

**ALKALİ DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ İÇİN ANYON DEĞİŞİM
MEMBRANI ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Murat TAMER

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

(İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Levent AKYALÇIN)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2022

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 20DRP033 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Murat TAMER'in ALKALİ DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ İÇİN ANYON DEĞİŞİM MEMBRANI ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU başlıklı çalışması 06/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye	: Prof. Dr. Nezihe AYAS	
Üye	: Prof. Dr. Ali ÖZCAN	
Üye	: Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN	
Üye	: Prof.Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI	
Üye	: Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ğrencisi Murat TAMER, ALKALİ DOğRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ İÇİN ANYON DEğİşİM MEMBRANI ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOğLU

ÖZET

ALKALİ DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ İÇİN ANYON DEĞİŞİM MEMBRANI ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Murat TAMER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2022

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

(İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Levent AKYALÇIN)

Bu çalışmada, alkali doğrudan metanol yakıt hücresi (ADMYH) için polivinil alkol (PVA) esaslı anyon değişim membranları (ADM) çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlandı. PVA'nın çapraz bağlanması için tartarik asit (TA) kullanıldı ve geleneksel ısıtma işleminden faydalanıldı. İlk aşamada en etkin çapraz bağlayıcı oranı ve ısıtma işlem süresi belirlendi ve sonraki aşamalarda sırasıyla metanol geçirgenliği sorununu çözmek için farklı oranlarda füm silika (FS) dolgusu içeren kompozitler ve iyonik iletkenliği arttırmak için farklı oranlarda setrimid (CTAB) ile modifikasyonu gerçekleştirilen membranlar hazırlandı. En iyi performans sergileyen oranlardan yararlanılarak PVA-FS(x)-CTAB(y)-TA(z) son ürünü hazırlandı. Membranların FT-IR, su /alkali tutma kapasiteleri, şişme oranları, XRD, TGA, iyon değiştirme kapasitesi, SEM, iyonik iletkenlik ve metanol geçirgenlik karakterizasyonları sonucunda yakıt hücresi ortamı için uygunluğu tespit edildi. Başarılı özelliklere sahip membranların 30 ve 60°C'de yakıt hücresi testleri gerçekleştirildi. Son olarak, hazırlanan membranların oksidatif stabiliteleri Fenton testi ile incelendi ve yakıt hücresi çalışma şartlarında membranların dayanımlarına dair bilgi edinildi. Elde edilen PVA esaslı yapılar, literatürde bulunan benzer çalışmalarla kıyaslandığında ADM olarak umut vadeden alternatif yapılar olabileceği görüldü.

Anahtar Sözcükler: Polivinil alkol, Anyon değişim membranı, Tartarik asit, Füm silika Setrimid, Alkali doğrudan metanol yakıt hücresi.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF ANION EXCHANGE MEMBRANES FOR ALKALINE DIRECT METHANOL FUEL CELL

Murat TAMER

Department of Chemical Engineering

Programme in Chemical Technologies

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2022

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

(Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Levent AKYALÇIN)

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) based anion exchange membranes (AEM) for alkaline direct methanol fuel cells (ADMYH) were prepared by the solution casting method. Tartaric acid (TA) was used as a crosslinking agent and the conventional heating process was utilized to crosslink PVA. In the first stage, the most effective crosslinker ratio and heat treatment time were determined, and in the next stages, composites containing different ratios of fumed silica (FS) filler to deal with the methanol permeability problem and membranes modified with different ratios of cetrinide (CTAB) to increase ionic conductivity were prepared, respectively. Utilizing the best performing ratios, the final product PVA-FS(x)-CTAB(y)-TA(z) was prepared. As a result of the FT-IR, water/alkaline uptake capacity, swelling ratio, XRD, TGA, ion exchange capacity, SEM, ionic conductivity, and methanol permeability characterizations, The suitability of the membranes for the fuel cell conditions was determined. Fuel cell tests of the membranes having successful properties were carried out at 30 and 60°C. Finally, the oxidative stability of the prepared membranes was investigated by the Fenton test, and information about the stability of the membranes under fuel cell operating conditions was obtained. It was seen that the PVA-based structures that were developed could be promising replacements for AEM when compared to studies in the literature.

Keywords: Polyvinyl alcohol, Anion exchange membrane, Tartaric acid, Fumed silica, Cetrinide, Alkaline direct methanol fuel cell.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının bütün süreçlerinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, çalışmamın bilimsel açıdan şekillenmesini sağlayan ve beni akademik hayata hazırlayan sayın hocam Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na,

Tez sürecinin yürütülmesinde hem bilgi ve tecrübeleriyle hem de motive edici yaklaşımlarıyla beni her zaman destekleyen sayın hocam ve ikinci tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Levent AKYALÇIN'a

Bu süreçte çalışmaların değerlendirilmesinde bize yeni bakış açıları sunan ve tezin yol haritasının oluşmasında önemli katkıları olan, tecrübelerine sık sık başvurduğumuz sayın hocalarım Prof. Dr. Ali ÖZCAN'a ve Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN'a,

Doktora sürecimde sıklıkla deneyimlerine başvurduğum ve ihtiyacım olan her konuda desteğini hissettiren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN'e

Yine doktora sırasında sürekli yanımda olan ve yardımları ile beni destekleyen iş arkadaşlarım Araş. Gör. Emre URAZ'a, Dr. Öğr. Üyesi Elif KAYNAK URAZ'a, Dr. Öğr. Üyesi Çağla Gül GÜLDİKEN'e,

Vermiş oldukları destekleri için başta Sayın Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS'a, tüm bölümümüz öğretim üyelerine ve bölüm teknisyeni Hediye ATSÜREN'e

Tez yazımı ve karakterizasyon çalışmaları aşamasında yardımlarından dolayı sevgili kuzenim Kartal ARSLAN'a

Tüm eğitim-öğretim hayatımda ve zorluklarda yanımda olan, zorlu koşullarda dahi bana olan inancını kaybetmeyen sevgili anneme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat TAMER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Murat TAMER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
GÖRSELLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHÇESİ	4
3. YAKIT HÜCRESİ NEDİR?	9
4. YAKIT HÜCRESİ TÜRLERİ.....	14
4.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH).....	16
4.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH).....	18
4.3. Ergimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)	18
4.4. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)	19
4.5. Çinko Hava Yakıt Hücresi (ÇHYH).....	20
4.6. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	20
5. YAKIT HÜCRESİ TERMODİNAMİĞİ.....	28
6. YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ	31
6.1. Bipolar (Çift Kutuplu) Plakalar	31

6.2. Contalar	33
6.3. Akım Toplayıcılar	34
6.4. Son Plakalar.....	34
6.5. Membran Elektrot Bileşkesi (MEB).....	35
6.5.1. Gaz Difüzyon ve Elektrot Tabakaları	35
6.5.2. Polimer Elektrolit Membranlar (PEM)	39
6.5.2.1. Proton Değişim Membranlar (PDM).....	39
6.5.2.2. Anyon Değişim Membranlar (ADM).....	42
6.5.2.3. Membran Gereksinimleri	47
6.5.2.4. Membran Tasarımı.....	48
7. POLİVİNİL ALKOL (PVA).....	50
7.1. PVA'nın çapraz bağlanması.....	51
7.2. PVA Modifikasyonu.....	54
8. ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN KARAKTERİZASYONLARI	57
8.1. Membran Morfolojisi.....	57
8.2. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	57
8.1. Mekanik ve Termal Dayanım	57
8.2. İyon Değiştirme Kapasitesi (İDK)	58
8.3. İyonik İletkenlik	58
8.4. Su ve Alkali Tutma Kapasitesi.....	59
8.5. Şişme Oranı	59
8.6. Metanol Geçirgenliği.....	59
8.7. Fenton Testi	59
8.8. Yakıt Hücresi Performans Testleri.....	60
8.8.1. Yakıt Hücresi Çalışma Koşulları	63
9. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	64
10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	71
10.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	71
10.2. Membran Hazırlanması	71
10.3. Su Tutma Kapasitesi ve Şişme Oranlarının Ölçülmesi	75
10.4. Alkali Tutma Kapasitesi Ölçülmesi.....	76

10.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Fourier Dönüşümlü Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Ölçümleri.....	76
10.6. İyon Değişirme Kapasitesi (İDK)	77
10.7. İyonik İletkenlik Ölçümleri.....	78
10.8. Metanol Geçirgenliği Ölçümleri	80
10.9. X-Işını Kırınımı Difraktometresi (XRD) Ölçümleri	81
10.10. Fenton Testi (Kimyasal Dayanım).....	82
10.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu	82
10.12. Elektrot Hazırlanması	84
11. SONUÇLAR.....	87
11.1. Su Tutma, Şişme Oranı ve Alkali Tutma Kapasitesi	87
11.2. Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi	91
11.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	96
11.4. X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD)	101
11.5. İyon Değişirme Kapasitesi (İDK)	104
11.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	104
11.7. İyonik İletkenlik ve Metanol Geçirgenliği	109
11.8. Yakıt Hücresi Testleri.....	114
11.9. Fenton Testi (Kimyasal Stabillite)	124
12. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	126
KAYNAKÇA.....	129
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Yakıt hücreleri alanında önemli gelişmelerin kronolojik olarak sıralaması	8
Tablo 4.1. Farklı yakıt türlerine göre çalışan alkali yakıt hücresi yarı devre reaksiyonları ve teorik hücre potansiyelleri	27
Tablo 6.1. Ticari markalara ait bazı yakıt hücresi membranlarının kalınlık ve iyonik iletkenlik değerleri	43
Tablo 6.2. Elektrot tasarımında kullanılan bazı mevcut ticari iyonomerler.....	45
Tablo 10.1. Hazırlanan Membranların Çapraz Bağlayıcı Oranları ve Termal İşlem Süreleri.....	71
Tablo 10.2. PVA ve Füm Silika (FS) içeriğine sahip membran örneklerin içeriği.....	74
Tablo 10.3. PVA-CTAB örneklerine ait içerik oranları.....	75
Tablo 11.1. Hazırlanan membranların şişme oranları, su veya alkali tutma kapasiteleri ve su içeriği ile şişme oranı ilişkisi.....	91
Tablo 11.2. Hazırlanan membranların iyonik iletkenlik, metanol geçirgenliği ve seçicilik sonuçları	114
Tablo 11.3. Çapraz bağlı PVATA örneklerin yakıt hücresi performans sonuçları	117
Tablo 11.4. PVA-FS serisi örneklerin yakıt hücresi performans sonuçları	119
Tablo 11.5. PVA-CTAB serisi ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerin yakıt hücresi performans sonuçları.....	122
Tablo 11.6. PVA esaslı membranların kullanıldığı yakıt hücresi alanında yapılan çalışmaların ilgili parametreleri ve performans sonuçları	123

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Grove'un gaz pili (1839).	5
Şekil 2.2. Bacon'un hidrojen-oksijen yakıt hücresi sistemi, 1960	6
Şekil 3.1. Yakıt Hücresinin Şematik Gösterimi	10
Şekil 4.1. Hidrojen beslemeli farklı tipte çalışan yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıklarına göre şematik gösterimi	15
Şekil 4.2. Farklı yakıtların/sistemlerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları	24
Şekil 6.1. Tipik Bir Yakıt Hücresinin Bileşenlerinin Şematik Gösterimi	31
Şekil 6.2. Bipolar plakalar için farklı kanal tasarımları: orijinal GlobeTech geometrisi, serpantin geometrisi, spiral geometri ve süreksiz kanal geometrisi	33
Şekil 6.3. Membran Elektrot Bileşkesi (MEB) Yapısının Şematik Gösterimi	36
Şekil 6.4. Üçlü faz sınırı bölgesinin şematik gösterimi	38
Şekil 6.5. PFSA iyonomerlerin genel kimyasal yapıları	41
Şekil 6.6. (a) Polibenziimidazol (PBI), (b) Fosfonik asit, (c) Polistiren sülfonik asit (PSSA), (d) Polifenil sülfon (PFS), (e) Polifosfazen ve (f) Sülfolanmış poli(eter eter keton)(sPEEK) membranların kimyasal yapıları	42
Şekil 7.1. PVAc'den PVA eldesi.....	50
Şekil 7.2. PVA'nın GA ile çapraz bağlanması ve KOH katkılanmasının yapısal gösterimi	51
Şekil 7.3. PVA'nın CHDMG ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi	51
Şekil 7.4. PVA'nın PEGDGE ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi	52
Şekil 7.5. PVA'nın SSA ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi	52
Şekil 7.6. PVA'nın TA ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi	53
Şekil 7.7. PVA'nın QHECE ile modifikasyonuna ait moleküler gösterim	54
Şekil 7.8. PVA'nın GTMAC ile kuaternizasyonuna ait moleküler gösterim	55
Şekil 7.9. PVA'nın CTAB ile modifikasyonuna ait moleküler gösterim	55
Şekil 8.1. Yakıt hücresi tipik polarizasyon eğrisi grafiği	60
Şekil 8.2. Yakıt hücresi güç yoğunluğu eğrisi.....	62

Şekil 11.1. Çapraz bağlı PVATA membranların su tutma kapasiteleri ve şişme oranları (30 ve 60°C)	87
Şekil 11.2. Farklı miktarlarda FS ilavesinin PVA'nın su veya alkali tutma kapasitesine ve şişme oranına etkisi	89
Şekil 11.3. Farklı miktarlarda CTAB ile modifikasyonun PVA'nın su veya alkali tutma kapasitesine ve şişme oranına etkisi	90
Şekil 11.4. (a) saf PVA, (b) PVATA30-3 ve (c) PVATA40-3 membranların FT-IR spektrumları	91
Şekil 11.5. Füm silika FT-IR spektrumu	92
Şekil 11.6. Saf PVA, PVATA30-3 ve PVA-FS15 membranların FT-IR spektrumları	93
Şekil 11.7. (a) saf CTAB, (b) saf PVA, (c) PVATA30-3 ve (d) PVA-CTAB20 membranların FT-IR spektrumları	94
Şekil 11.8. (a) PVATA30-3, (b) PVA-CTAB20, (c) PVA-FS15 ve (d) PVA-FS15-CTAB20 membranların FT-IR spektrumları	95
Şekil 11.9. Saf PVA, PVATA30-3, PVATA40-2 ve PVATA40-3'ün TGA eğrileri.....	96
Şekil 11.10. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-FS10, PVA-FS15 ve PVA-FS20'nin TGA eğrileri.....	97
Şekil 11.11. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB10, PVA-CTAB15 ve PVA-CTAB20'nin TGA eğrileri.....	98
Şekil 11.12. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB10, PVA-CTAB15 ve PVA-CTAB20'nin DTG eğrileri.....	99
Şekil 11.13. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB20, PVA-FS15 ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerinin TGA eğrileri.....	100
Şekil 11.14. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB20, PVA-FS15 ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerinin DTG eğrileri.....	100
Şekil 11.15. Saf PVA, PVATA30-3, PVATA40-2 ve PVATA40-3'ün difraktogramları	101
Şekil 11.16. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-FS10, PVA-FS15 ve PVA-FS20'nin difraktogramları	102
Şekil 11.17. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB10, PVA-CTAB15 ve PVA-CTAB20'nin difraktogramları	103

Şekil 11.18. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB20, PVA-FS15 ve PVA-FS15-CTAB20'nin difraktogramları	103
Şekil 11.19. (a)750x ve (b)1500x Saf PVA ve (c)750x ve (d)1500x PVATA30-3 kesit alanı SEM görüntüleri	105
Şekil 11.20. (a-1000x/d-5000x/g-10000x) PVA-FS10, (b-1000x/e-5000x/h-10000x) PVA-FS15 ve (c-1000x/f-5000x/i-10000x) PVA-FS20 kesit alanı SEM görüntüleri.....	106
Şekil 11.21. (a-1000x/d-5000x/g-10000x) PVA-CTAB10, (b-1000x/e-5000x/h-10000x) PVA-CTAB15 ve (c-1000x/f-5000x/i-10000x) PVA-CTAB20 kesit alanı SEM görüntüleri.....	107
Şekil 11.22. (a-1000x/b-5000x/c-10000x) PVA-FS15-CTAB20 kesit alanı SEM görüntüleri.....	108
Şekil 11.23. PVA-FS15-CTAB20 EDX Analizi Sonuçları	109
Şekil 11.24. Çapraz bağlı PVATA membranların 30 ve 60°C iyonik iletkenlik sonuçları.....	110
Şekil 11.25. PVATA30-3 ve PVA-FS membranların 30-60°C iyonik iletkenlik sonuçları.....	111
Şekil 11.26. PVATA30-3, PVA-FS15, PVA-CTAB20 ve PVA-FS15-CTAB20 membranların 30-60°C iyonik iletkenlik sonuçları.....	112
Şekil 11.27. Çapraz bağlı PVATA örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	116
Şekil 11.28. Çapraz bağlı PVATA örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	116
Şekil 11.29. PVATA30-3 ve PVA-FS serisi örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	118
Şekil 11.30. PVATA30-3 ve PVA-FS serisi örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	118
Şekil 11.31. PVATA30-3 ve PVA-CTAB serisi örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	119
Şekil 11.32. PVATA30-3 ve PVA-CTAB serisi örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	120
Şekil 11.33. PVATA30-3,PVA-FS15, PVA-CTAB20 ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	121

Şekil 11.34. PVATA30-3,PVA-FS15, PVA-CTAB20 ve PVA-FS15-CTAB20

örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri 121

Şekil 11.35. Fenton çözeltisi içerisinde 60°C’de membranların zamana bağlı kütle

kaybı..... 125



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 10.1. Polimer çözeltileri hazırlama düzeneği	72
Görsel 10.2. Hazırlanan Örnekler (a) termal işlem öncesi (b) sonrası.....	73
Görsel 10.3. Karakterizasyonlar için hazırlanan PVATA30-3 membran örnekleri.....	73
Görsel 10.4. Tez çalışmasında hazırlanan tüm PVA esaslı örneklerin görselleri	75
Görsel 10.5. Perkin Elmer STA 6000 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı	76
Görsel 10.6. Thermoscientific Nicolet is10 FTIR Spektrometresi	77
Görsel 10.7. 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde karıştırma işlemine tabi tutulan örneklerin titrasyon işlemi öncesi ve sonrası	78
Görsel 10.8. Scribner 850e Fuel Cell Test istasyonu ve Bekktech İletkenlik Test Hücresi	79
Görsel 10.9. Bekktech İletkenlik Test Hücresi	79
Görsel 10.10. Metanol Geçirgenliği Ölçüm Sistemi	80
Görsel 10.11. Atago Marka DD-7 Diferansiyel Refraktometre	81
Görsel 10.12. RİGAKU Miniflex 600 XRD Cihazı.....	82
Görsel 10.13. Agar Sputter Kaplama Cihazı.....	83
Görsel 10.14. ZeissTM Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu.....	83
Görsel 10.15. Ultrasonik Homojenizatör	84
Görsel 10.16. Sono-Tek Exacta Coat Püskürtmeli Kaplama Cihazı.....	85
Görsel 10.17. Oluşturulan Membran Elektrot Bileşkesi ve Sıcak Pres Sistemi.....	85
Görsel 10.18. Yakıt Hücresi Standart Test Hücresi	86
Görsel 10.19. Scribner 850e Yakıt Hücresi Test İstasyonu	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	: Reaksiyon Entalpisi
AC	: Alternatif Akım
ADİ	: Anyon Değişim İyonomeri
ADM	: Anyon Değişim Membranı
ADMYH	: Alkali Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
AID	: Alt Isıl Değer
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
BYH	: Biyolojik Yakıt Hücresi
CHDMG	: 1,4-sikloheksan dimetanol diglisidil eter
CTAB	: Setrimid
ÇYH	: Çinko Hava Yakıt Hücresi
DC	: Doğrusal Akım
DI	: Deiyonize
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EKYH	: Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared
GA	: Gluteraldehit
GDE	: Gaz Difüzyon Elektrot
GDT	: Gaz Difüzyon Tabakası
GO	: Grafen Oksit
HOR	: Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
İDK	: İyon Değişim Kapasitesi
KKM	: Katalizör Kaplı Membran
KKS	: Katalizör Kaplı Substrat
KOH	: Potasyum Hidroksit
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
KT	: Katalizör Tabakası
MEB	: Membran Elektrot Bileşkesi

MPT	: Mikroporoz Tabaka
OH ⁻	: Hidroksil İyonu
OİR	: Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PBI	: Polibenziimidazol
PDM	: Proton Değişim Membran
PEGDGE	: Polietilen Glikol Diglisidil Eter
PEI	: Polieterimid
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMYH	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PFSA	: Perflorosülfonikasit
PS	: Polisülfon
PSYH	: Protonik Seramik Yakıt Hücresi
Pt	: Platin
PTFE	: Politetrafloroetilen/Teflon
Pt-Ru	: Platin-Rutenyum Alaşımı
PVA	: Polivinil Alkol
PVAc	: Polivinil Asetat
QHECE	Kuaternize Hidroksietil selüloz etoksilat
QPVA	: Kuaternize Polivinil Alkol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silisyum Karbür
SSA	: Sülfosüksinik Asit
TA	: Tartarik Asit
W _m	: Mekanik İş

1. GİRİŞ

Son yıllarda, yüksek enerji verimliliği, düşük çevre kirleticiliği, sessiz çalışabilme ve bakım maliyetleri açısından doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) enerji dönüşüm cihazları olarak ön plana çıkmaktadır. Farklı yakıt hücresi teknolojileri arasında sıvı metanol yakıtından doğrudan yararlanabilme, yüksek enerji yoğunluğu ve metanolün hidrojen gazına kıyasla güvenli bir biçimde depolanabilmesine ve taşınabilmesine olanak tanınması sayesinde DMYH'leri gelecek vadede bir seçenektir. Dahası DMYH'leri özellikle dizüstü bilgisayarlar, cep telefonu ve biyomedikal cihazlar gibi taşınabilir güç üniteleri için oldukça cazip sistemlerdir [1-7].

Ancak hala bu sistemlerin yaygın bir şekilde ticarileşmesini sınırlayan ve aşılması gereken ciddi sorunlar vardır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz.

- i. DMYH'leri için en çok kullanılan membran elektrolitler Nafyon® gibi Perflorosülfonik asit (PFSA) tipi yapılardır. Bu membranlar yüksek iyonik iletkenlik ve hücre performansı sunmaktadırlar. Fakat diğer yandan ciddi metanol geçirgenliği problemine sahiptirler. Bu problem yalnız yakıt kaybına neden olmaz, aynı zamanda katot kısmına geçerek karışım potansiyeli olarak bilinen DMYH'sinin performansını ciddi biçimde düşüren bir soruna neden olur.
- ii. PFSA tipi membranların oldukça maliyetli, karmaşık ve toksik materyalleri içeren bir üretim süreci vardır.
- iii. DMYH'leri metanolün yavaş oksidasyonundan, tamamlanamayan elektrooksidasyon ara ürünlerinin katalizör yüzeyini zehirlemesinden, yine oksijenin yavaş indirgeme reaksiyonundan muzdariptir.
- iv. Asidik karakterde çalışan hücreler Platin (Pt) gibi değerli metallerin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu durum özellikle yığın şeklinde hazırlanacak yakıt hücreleri için maliyetleri ciddi anlamda yükseltmektedir [8-10].

Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda Alkali Doğrudan Metanol Yakıt Hücre (ADMYH)'leri birçok avantaj sunmaktadır. Alkali ortamda, metanolün oksidasyon ve oksijenin indirgenme reaksiyon kinetiği hızlanmaktadır. Bu iyileşme gümüş (Ag) ve nikel (Ni) gibi Pt'e kıyasla ucuz metallerin katalizör olarak kullanımına imkân tanımaktadır. ADMYH'de su anot kısmında üretilmekte ve katot kısmında oksijen ile tüketilmektedir. Böylece asidik karakterde görülen su baskınları gibi problemler minimize edilmektedir. Bu sistemlerde hidroksil (OH^-) iyonları katot kısmından anot kısmına doğru taşınmaktadır. Metanolün geçişine zıt yönde gerçekleşen bu taşınım sürüklenme etkisi

yaparak metanol geçişini zorlaştırmakta ve bu soruna çözüm niteliğinde bir davranış sergilemektedir [11-15].

Son yıllarda, araştırmacılar bu amaçlar doğrultusunda polimerik yapıda anyon değişim membran (ADM)'ları geliştirmektedirler. Farklı polimer tiplerinden yola çıkarak elde edilen membranlar modifikasyon, dolgu ilavesi veya potasyum hidroksit (KOH) katkılama gibi işlemlerle ADMYH'de kullanıma yönelik olarak incelenmektedir [7,16-19]. Bunların arasında düşük maliyet, biyobozunur olma, kimyasal stabilite ve kolay film hazırlama gibi özellikleri sayesinde polivinil alkol (PVA) polimeri öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra PVA'nın metanole karşı suyun seçici geçirgenliğine sahip olması ADMYH için büyük bir avantaj sunmaktadır [20-21].

PVA suda çözünebilen bir polimerdir. Yakıt hücresi ortamında artan sıcaklık ve su içeriğiyle stabil olarak kalması mümkün olmayabilir. Bu yüzden PVA'nın uygulamaya yönelik kullanılabilmesi için çapraz bağlanması ve suda çözünmez hale getirilmesi gerekmektedir. Ana zinciri üzerinde bulunan yan -OH grupları uygun bir çapraz bağlayıcı ile kimyasal reaksiyona girerek çapraz bağ köprüleri oluşturabilirler. Bu kapsamda literatür çalışmalarında farklı tipte çapraz bağlayıcı kullanımları mevcuttur [1,20-27].

Verma ve ark. geleneksel ve mikrodalga destekli ısıtma işlemi ile tartarik asit (TA) çapraz bağlı PVA filmleri hazırladılar. Bozdoğan ve ark. PVA filmlerinin ön gerdirme etkisi ve geri kazanım süreci üzerinde çalışmak için bu stratejiyi kullandılar. Üzüm meyvesinde doğal olarak bulunan TA'nın toksik olmadığı, ucuz olduğu ve soğuk suda bile yüksek oranda çözünebildiği bilinmektedir [28-29].

Bu çalışmada, bu kolay strateji kullanılarak ADMYH'de potansiyel kullanım için KOH katkılı TA çapraz bağlı PVA anyon değişim membranları önerildi. Farklı bileşim oranı (PVA/TA) ve ısıtma işlem süresi ile bir dizi PVA-TA membranlar hazırlandı. Çapraz bağlanma çalışmaları tamamlandıktan sonra, en iyi performansı gösteren membranın çapraz bağlanma parametreleri kullanılarak, yakıt hücresi uygulamalarında dolgu malzemesi olarak daha önce birçok çalışmada kullanılmış füm silika (FS), metanol geçirgenliğini düşürmek için polimer matrisine ilave edilerek ayrı bir kompozit membran serisi hazırlandı ve FS ilavesiyle performans daha öteye götürülmeye çalışıldı [3,6,11,30,31].

Gopi ve Bhat PVA ve Kitosan (CS) esaslı ADM'nin iyonik iletkenliği arttırabilmek için setrimid (CTAB) ile modifiye ederek hidrojen beslemeli alkali yakıt hücresi (AYH)'nde kullanmışlardır. Bu metodun uygulanmasında temel motivasyon,

ADM'nin geliştirilmesinde, klorometilleme gibi kanserojen ve toksik kimyasalların kullanıldığı modifikasyon yöntemlerinden kaçınmak olarak belirtilmiştir [18,32]. Tez çalışmasında, PVA-TA membran üretim yöntemi ile CTAB modifikasyonu birleştirildi ve ADMYH'de de alternatif bir yöntem olup olamayacağı üzerine çalışmalar yürütüldü. Çapraz bağlama, dolgu ilavesi ve modifikasyon aşamalarının en iyi özellik gösteren membranlarının üretimi birleştirilerek nihai bir ürün üzerinde son değerlendirmeler gerçekleştirildi.

Membranların fiziksel özellikleri, örneğin termal bozunma davranışı, boyutsal stabilitesi ve polimer kristallliği belirlendi ve FT-IR analizi ile çapraz bağlanmanın teyidi yapıldı. Metanol geçişi, iyonik iletkenlik ve bu parametrelerin oranı olan seçicilik değerleri gibi karakteristik yakıt hücresi parametreleri üzerinde duruldu ve detaylı olarak tartışıldı. Sonuç olarak, yüksek seçicilik ve uygun fiziksel özellik gösteren membran elektrolitlerden oluşan membran elektrot bileşkeleri (MEB)'nin hücre performansları tespit edildi ve literatürde farklı yöntemlerle hazırlanmış PVA esaslı membranlar ile karşılaştırarak ADMYH uygulamaları için bu membranların uygulanabilirlik potansiyeli değerlendirildi.

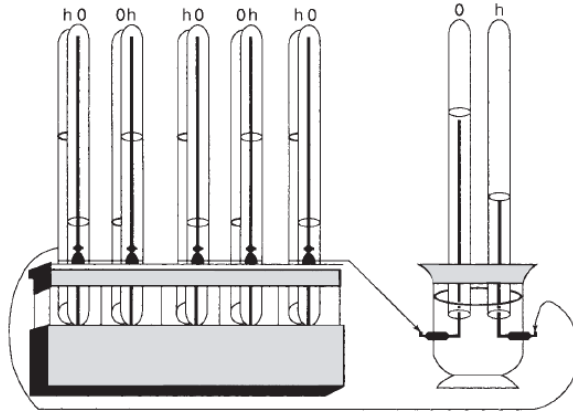
2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHÇESİ

İtalyan fizyolog Luigi Galvani tarafından 1791'de yapılan araştırmalar, bir kurbağanın açıkta kalan sinirine iki farklı metalle dokunmanın, bir Leyden kavanozunun boşalmasının neden olduğu kas kasılmasına benzer bir kas kasılmasına neden olacağını gösterdi. Bu metaller arasında ve bunlar ile kas dokusu arasında yapılan bağlantıların galvanik etkinin ortaya çıktığı yer olduğunu keşfeden İtalyan fizikçi Alessandro Volta (1745-1827), bu fenomeni 1792'de kısmen doğru bir şekilde açıkladı. Bu metal teması temeline dayanarak Volta, Mart 1800'de "tükenmez elektrik yükü" üretebilecek bir sistem bildirdi. Bu, bir elektrokimyasal cihazın veya bir elektrokimyasal güç kaynağının ilk örneğiydi ve bugün Volta pili olarak bilinmektedir [33].

Daha önce bilinmeyen bir fenomen - sürekli bir elektrik akımı - şimdi gerçekleştirilebildiğinden, Volta pili, (açıkça sınırsız olmasa da), hem elektrik hem de elektrokimya araştırmalarındaki ilerlemeler için olağanüstü bir öneme sahipti. Kısa süre sonra, birçok elektrokimyasal süreç de dâhil olmak üzere, elektrik akımının çeşitli özellikleri ve etkileri keşfedildi. Mayıs 1801'de Londra'da William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle suyun elektrolizi ile hidrojen ve oksijen üretti [33].

1830'larda, İngiliz kimyager Sir William Robert Grove, su elektrolizi üzerine bir dizi deney yaptı. Hazırlamış olduğu cihazı, sülfürik asitle asitlendirilmiş suya daldırılan iki platin elektrottan oluşuyordu. Eğer su akımın geçmesiyle hidrojen ve oksijene parçalanabiliyorsa, tersi işlemin de mümkün olması gerektiğini varsaydı. Aslında, hidrojen ve oksijenin gaz olarak oluştuğu elektrotların, akım kesildikten sonra polarize olduğunu, yani aralarında belirli bir potansiyel farkının korunduğunu gözlemledi. Bu durumda bağlandıklarında, bu harici devrede akımın aktığını keşfetti. Grove, bu buluşa volta gaz pili adını verdi. Philosophical Magazine'de bulguları Şubat 1839'da yayınlandı. Bu tarih, ilk yakıt hücresi prototipinin yapıldığı gün olarak kabul edilmektedir. Grove tarafından hazırlanmış olan düzeneğe ait şematik gösterim Şekil 2.1'de verilmiştir [33].

Fakat Grove, gaz pilini elektrik enerjisi üretmek için pratik bir araç olarak görmedi, bunun yerine çinko ve nitrik asit içeren bir pil geliştirdi. Yine de, bu tür hücrelerin gazlar, adsorbanlar ve elektrolit arasındaki temas alanını artırarak geliştirilebileceğini belirtti [33].



Şekil 2.1. Grove'un gaz pili (1839). [33]

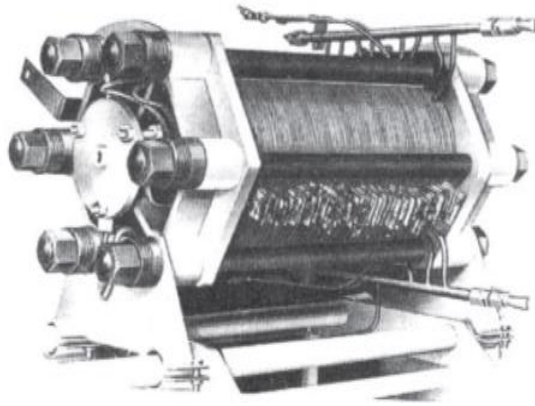
Elli yıl sonra, Ludwig Mond ve Carl Langer (1889), hidrojen-oksijen hücreleri ile elektrik akımı üretimi ile ilgili geniş bir spesifik yüzey alanına sahip platin elektrotları kullanarak nispeten başarılı deneyler yaptılar. Katalizörün gözenek boşluğunun, gazın katalizöre erişimini engelleyecek elektrolitle dolmasını önlemek için, gözenekli bir seramik matriste elektrolit görevi gören sülfürik asidi hareketsiz hale getirdiler. Bu hücre, Alman elektrokimyasal literatüründe geniş çapta tartışıldı. Pratik uygulamaları, yüksek fiyatı, ayrıca sonuçların tekrarlanabilir olmaması ve performanstaki hızlı düşüş nedeniyle çok başarılı değildi. O dönemde kimse bu tip bir yakıt hücresi buluşuyla ne yapacağını bilmiyordu. Bir asırdan fazla bir süre pratik veya ticari bir uygulama bulunamadı [33].

1894'te Alman fizikokimyacı Wilhelm Ostwald Zeitschrift für Elektrochemie'de, doğal yakıt türlerinin hava oksijeni ile ısı üretimi olmadan (soğuk olarak adlandırılan) bir elektrokimyasal mekanizma ile doğrudan oksidasyonu için cihazlar oluşturma önerisiyle öne çıktı. Ostwald yazısında şöyle diyordu: “Gelecekte, elektrik enerjisi üretimi elektrokimyasal olacak ve termodinamiğin ikinci yasasının sınırlamalarına tabi olmayacak. Böylece dönüşüm verimliliği, ısı motorlarından daha yüksek olacaktır.” Ostwald'ın bu makalesi bu alanda bir temel oluşturmaktaydı ve yakıt hücreleri alanında büyük araştırmaların başlangıcını işaret ediyordu. Ostwald, yakıt hücrelerinin termodinamik yönlerini göz önünde bulundurmıştı, ancak doğal yakıt türlerini içeren elektrokimyasal reaksiyonların mümkün olup olmadığı ve ne kadar verimli olacağı sorusu yani kinetik yönlerini tamamen göz ardı etmişti. Ostwald'ın makalesinin yayınlanmasından sonra yapılan ilk deneysel çalışmalar bile, doğal yakıt türlerinin

doğrudan elektrokimyasal oksidasyonu için cihazlar inşa etmenin çok zor olduğunu gösterdi [33].

1932'de, İngiltere'deki Cambridge Üniversitesi'nde mühendislik profesörü olan Francis Thomas Bacon (1904–1992), önceki Mond-Langer pilini değiştirmeye başladı. Bacon, oldukça aşındırıcı asidik çözeltiler yerine bir alkalın (KOH) elektrolit kullandı. Bununla birlikte, A. Schmid tarafından 1923 gibi erken bir tarihte önerilmiş olan gaz difüzyon tipindeki gözenekli elektrotları kullandı. Bacon, gazların bu elektrotları delip geçmesini önlemek için elektrolitin yan tarafını ince gözenekli gaz geçirmeyen bir bariyer tabakasıyla kapladı. Elektrotlar, korozyon dirençlerini (lityumlu nikel) artırmak için sıcak lityum hidroksit çözeltisi ile işlenmiş nikel tozundan oluşmaktaydı. İlk alkalın yakıt hücresi olan Bacon hücresi, 1959'da patentlendi [33].

1960'da Bacon, 5 ila 6 kW güç üreten bir yakıt hücresi pilinin halka açık bir tanıtımını yaptı. Bu yakıt hücresine ait görsel Şekil 2.2'de verilmektedir. Konsantre bir alkali çözeltisi (%37-50 KOH) içeriyordu. Elektrot işlemlerini hızlandırmak ve yüksek akım yoğunlukları (0,2 ila 0,4 A/cm²) elde etmek için yüksek sıcaklıklar (200°C ve üzeri) ve yüksek gaz basınçları (20 ila 40 bar) kullanıldı. Fakat yüksek gaz basıncı tercih edilmesi sebebiyle hücre çok büyük ve ağırdı [33].



Şekil 2.2. Bacon'un hidrojen-oksijen yakıt hücresi sistemi, 1960 [33]

Yakıt hücrelerine artan ilgi, büyük ölçüde, 1960'ların sonlarında hissedilmeye başlayan ve 1973-1974'te zirveye ulaşan dünya çapındaki petrol krizi ile ilişkilendirilebilir. Doğal yakıt kaynaklarının kullanım verimliliğini artırmak için yakıt hücrelerine büyük umutlar bağlandı. Yakıt hücresi gelişimini teşvik eden bir diğer önemli

faktör, 1960'ların başında ABD ile SSCB arasında başlayan uzay yarışı ve bu ülkeler arasında Soğuk Savaş'ın başlamasıydı. Bu iki gelişmede, yakıt hücreleri kilit bir rol oynadı ve bu konuda araştırmalar ve çalışmalar desteklenerek daha hızlı adımlar atılmasına neden olundu [33].

Daha etkili şebeke gücü üretimi için büyük tesisler geliştirme çabalarına ek olarak, 1980'lerin ortasında ikinci bir yakıt hücresi araştırması uygulaması keşfedildi: orta veya düşük kapasiteli otonom güç kaynaklarının geliştirilmesi. Bu tür güç kaynakları, şebeke elektriğinin bulunmadığı uzak, taşınabilir ve ulaşım ile ilgili uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanmış ünitelerdir. Bu gelişme sonrasında yakıt hücresi terimi, doğal yakıtla çalışan elektrokimyasal bir güç kaynağı olarak orijinal anlamını yitirmeye başlamış ve sıradan pillerin aksine, reaktantlar beslendiği sürece sürekli çalışan bir elektrokimyasal güç kaynağı anlamını kazanmıştır. Apollo ve Gemini uzay gemilerindeki ekipmana güç sağlayan hidrojen-oksijen yakıt hücreleri, bu tür araştırmaların ilk uygulamasıydı [33].

1960'larda DuPont tarafından Nafyon® olarak bilinen yeni bir polimerik iyon değişim membranı geliştirildi. Bu, özellikle elektrolit tipi yakıt hücresi uygulamaları için yakıt hücrelerinin gelişimi üzerinde önemli bir etkiye sahipti. Bu membranın nispeten küçük yakıt hücrelerinin özelliklerini ve ömrünü önemli ölçüde iyileştirme yeteneği oldukça dikkat çekti. Ek olarak, bu yakıt hücrelerinde platin katalizör harcamalarının önemli ölçüde düşürülmesine yönelik önemli ilerleme kaydedilmiştir. 1980'lerin ortalarından itibaren, membran yakıt hücreleri üzerine yayınlanmış çalışmalar hızla arttı. Dünyadaki büyük şehirlerdeki araba sayısının artmasının getirdiği hava kirliliği, bunu tetikleyen unsurlardan biriydi. Bu sorun, Kaliforniya gibi bazı yerlerde belirli sayıda sıfır kirlilik yaratan otomobillerin geliştirilmesini zorunlu kılan mevzuata yol açtı. Dünyanın dört bir yanından büyük otomobil üreticileri, çeşitli elektrikli araçlar ve enerji santralleri oluşturmak için yakıt hücrelerine ve akümülatörlere dayalı sistemlerin geliştirilmesi üzerine önemli çabalar göstermeye başladılar. Yakıt hücrelerine (örneğin cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar) artan ilgiyi etkileyen başka bir faktör ise farklı türde taşınabilir elektronik cihazların çeşitliliğinde ve sayısında önemli bir artış olması oldu. Bununla birlikte teknoloji ilerledikçe, bu cihazların çalışma sürelerini önemli ölçüde uzatmak ve standart pil sistemlerini daha güçlü güç kaynaklarıyla değiştirmek bir ihtiyaç haline geldi. Ayrıca hidrojen-oksijen beslemeli membran elektrolitli yakıt hücrelerinin geliştirilmesi süresinde elde edilen bilgi birikimi, doğrudan metanolü oksitleyerek çalıştırılan DMFH'nin geliştirilmesine de yol açmıştır. Kullanımı, depolanması ve taşınması daha

kolay olan bir sıvı yakıt olan metanol, bu tip yakıt hücrelerinde hidrojenin yerini alabilmektedir. Metanol taşıdığı potansiyel avantajlar sayesinde, geleceğin elektrikli otomobilleri için çok umut verici bir yakıt olarak görülmektedir [33].

Yakıt hücrelerinin geliştirilmesi ve günümüze gelmesinde etkin rol oynayan kritik öneme sahip aşamalar Çizelge 2.1’de kısaca özetlenerek verilmektedir.

Tablo 2.1. Yakıt hücreleri alanında önemli gelişmelerin kronolojik olarak sıralaması [34]

Yıl(lar)	Önemli Gelişmeler
1839	W.R. Grove ve C.F. Schönbein, bir hidrojen yakıt hücresinin prensiplerini ayrı ayrı gösterdi.
1889	L. Mond ve C. Langer gözenekli elektrotlar geliştirdi, karbon monoksit zehirlenmesini tanımladı ve kömürden hidrojen üretti.
1893	F.W. Ostwald, farklı bileşenlerin işlevlerini tanımladı ve yakıt hücrelerinin temel elektrokimyasını açıkladı.
1896	W.W. Jacques, pratik bir uygulama ile ilk yakıt hücresini inşa etti.
1933-1959	Bacon, AYH teknolojisini geliştirdi.
1937-1939	E. Baur ve H. Preis, KOYH teknolojisini geliştirdi.
1950	Teflon platin/asit ve karbon/alkali yakıt hücreleriyle birlikte kullanıldı.
1955-1958	T. Grubb ve L. Niedrach, General Electric'te PEMYH teknolojisini geliştirdi.
1958-1961	G.H.J. Broers ve J.A.A. Ketelaar, EKYH teknolojisini geliştirdi.
1960	NASA, Apollo uzay programında Bacon'un çalışmasına dayanan AYH teknolojisini kullandı.
1961	G.V. Elmore ve H.A. Tanner FAYH teknolojisi ile deney yaptı ve geliştirdi.
1962-1966	General Electric tarafından geliştirilen PEMYH, NASA'nın Gemini uzay programında kullanıldı.
1968	DuPont, Nafyon® membranı tanıttı.
1992	Jet Propulsion Laboratuvarı DMYH teknolojisini geliştirdi.
1990'lar	PEMYH'lere odaklanan tüm yakıt hücresi türleri hakkında dünya çapında kapsamlı araştırmalar hızlandı.
2000'ler	Yakıt hücrelerinin erken ticarileşme adımı gerçekleşti.

3. YAKIT HÜCRESİ NEDİR?

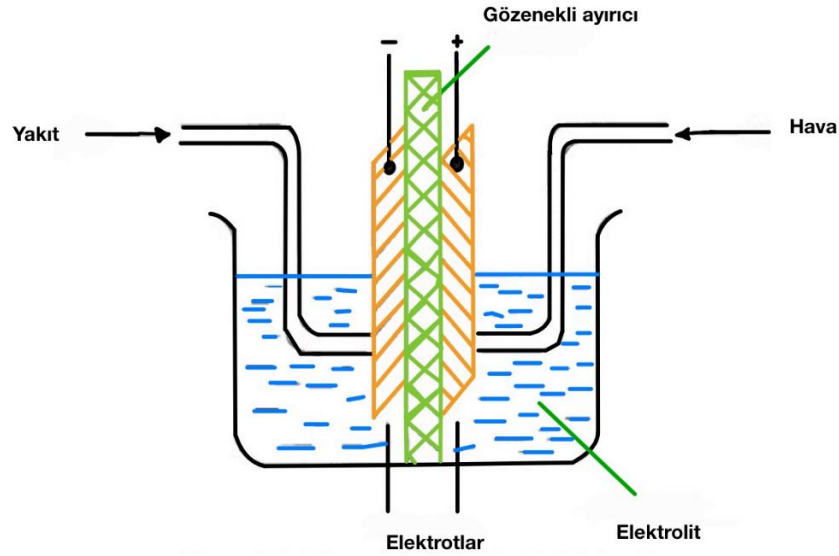
Yakıt hücreleri, piller gibi, iki veya daha fazla elektrotun (elektronik iletkenler) bir elektrolit (iyonik iletken) ile temas halinde olduğu çeşitli galvanik hücrelerdir. Burada galvanik hücrelerin başka bir çeşidi olan, elektroliz ünitesinin tam tersi bir çalışma mekanizması söz konusudur. Bir elektroliz ünitesinde, elektrik akımı uygulanarak kimyasallar üretmek mümkün olup, elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülmektedir. Yakıt hücreleri, işlevi bakımından yakıtta bulunan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen elektrokimyasal ünitelerdir. Üretilen bu elektrik enerjisi, araçlara veya cihazlara güç sağlamak dâhil olmak üzere birçok uygulama için kullanılabilir. Bu işlemin tek adımlı (kimyasaldan elektrik enerjisine) doğası, içten yanmalı ısı motorlarında yer alan çok adımlı (örneğin kimyasaldan termale, mekanikten elektrik enerjisine) süreçlerle karşılaştırıldığında, birçok benzersiz avantaj sunar. Örneğin, mevcut yanmaya dayalı enerji üretim teknolojileri çevreye çok zararlıdır ve ağırlıklı olarak iklim değişikliği, ozon tabakasının incilmesi, asit yağmurlarına ve dolayısıyla bitki örtüsündeki önemli ölçüde azalma gibi birçok küresel soruna neden olmaktadır. Ayrıca, bu teknolojiler, sınırlı ve giderek azalan fosil yakıt kaynaklarına bağlıdır [33].

Doğal, fosil yakıt temelli enerji rezervlerinin hızla tükenmesi ve neredeyse yok olmaya gitmesi sebebiyle dünyamızın yakın gelecekte ciddi bir enerji kıtlığı tehlikesiyle karşı karşıya kalması durumu yakıt hücrelerinin geliştirilmesi için itici bir etken olmuştur. Bu duruma ek olarak, kömür, doğal gaz ve petrol gibi geleneksel fosil esaslı enerji kaynaklarının genellikle düzensiz yanmasından oluşan çevre kirliliğine ilişkin sorunlar giderek büyümektedir. Bu bağlamda yakıt hücrelerinin sıfır veya ihmal edilebilir emisyon özelliği sunması gelecek için ümit vadeden güç ünitelerinden olmasını sağlamaktadır. Ek olarak, yakıt hücreleri, sürdürülebilir kalkınma ve enerji güvenliği için yenilenebilir kaynaklar ve modern enerji taşıyıcıları (yani hidrojen) ile uyumludur. Bu sebepten, geleceğin enerji dönüşüm cihazları olarak kabul edilirler. Yakıt hücrelerinin statik doğası aynı zamanda gürültü veya titreşim olmadan sessiz çalışma imkanı sunarken, yapısal modülerlikleri taşınabilir veya sabit güç üretiminde kullanılan çok çeşitli uygulamalara entegre edilebilmesine olanak tanımaktadır [35].

En temel haliyle, bir yakıt hücresi, bir elektrolit çözeltisine daldırılan iki metalik (örneğin Pt metali gibi) elektrottan oluşur. Çalışan bir yakıt hücresinde, negatif yüklü elektrot, anot, elektrokimyasal reaksiyon sonucu bir yakıtı "yükseltgeyerek" elektron

üretir. Pozitif elektrot olan katotta ise, anotta açığa çıkan elektronlar ile birleşerek oksitleyici ajanın indirgenmesi sonucu diğer yarı devre reaksiyonu gerçekleşir. Yakıt ve oksitleyici maddenin her biri kendi elektrot kısmına beslenerek bu işlem sürdürülür. Bu noktada, reaktantların doğrudan karışmasını veya "yanlış" elektrota beslemeyi engelleyen koşulların oluşturulması gerekmektedir. Aksi takdirde bu iki istenmeyen durum, reaktantların doğrudan kimyasal etkileşimine neden olarak ortama termal enerji vermesine, elektrik enerjisi üretiminin veriminin düşmesine veya tamamen sistemin çalışmamasına neden olacaktır [33].

Şekil 3.1'den de görüleceği üzere anot ve katot arasında bu teması önlemek için, elektronik olarak yalıtkan bir gözenekli ayırıcı bu elektrotlar arasındaki boşluğa yerleştirilir. Bununla birlikte, bu kısım ayırma işlemini yaparken iyonlar tarafından akım taşınmasını destekleyen bir elektrolit çözeltisini tutma görevini de yerine getirmelidir. Katı bir iyonik iletken elektrolit (örneğin iyonik iletkenliğe sahip seçimli geçirgen polimerik membranlar), aynı anda bir ayırıcı olarak işlev görebilir [33].



Şekil 3.1. Yakıt Hücresinin Şematik Gösterimi

Yakıt hücresinin çalışmasının sürdürülebilir olması için, her elektrota sürekli bir reaktant beslemesi ve elektrotlardan reaksiyon ürünlerinin sürekli olarak uzaklaştırılmasının yanı sıra açığa çıkan ısıyı kontrollü bir şekilde sistemde yönetilmesi gerekmektedir [35]. Yakıt hücreleri tipik bir ısı motoru veya pil sistemleri ile kıyaslandığında ise önemli farklılıkları ön plana çıkmaktadır [37].

Tipik bir ısı motoru yakıt ve oksitleyici olarak benzer şekilde hidrokarbon esaslı bir sıvı ve atmosferik hava kullanmaktadır. Yakıt hücreleri, yakıt ve oksitleyiciyi elektrokimyasal olarak birleştirirken, ısı motorları yakıt ve oksitleyiciyi yanma yoluyla birleştirmektedir. Isı motorları söz konusu olduğunda, elektrik üretimi, yakıtın iç kimyasal enerjisinden termal enerji üretmek için yanmayı içeren çok adımlı bir süreçten geçmesi gerekmektedir. Daha sonra bu termal enerji mekanik enerjiye dönüştürülmekte ve son olarak bu mekanik enerji bir jeneratör kullanılarak elektrik enerjisine dönüşmektedir. Genel olarak, belirli bir cihazda enerji dönüşüm adımlarının sayısı arttıkça, kayıplar sebebiyle cihazın genel sistem verimliliği azalmaktadır. Bu yüzden yakıt hücreleri, ısı motorlarına kıyasla daha yüksek teorik ve pratik verimliliğe sahiptir. Öte yandan ısı motorlarının verimliliği, düşük ve yüksek çalışma sıcaklıkları arasında Carnot çevrimi ile sınırlıdır. Aynı zamanda çok fazla gürültü ve titreşim üreten birçok dinamik bileşene (örneğin pistonlar ve dişliler) sahiptir. Isı motorlarının bu dinamik yapısı, uygulama alanlarını sınırlayıcı bir etkidir. Pil sistemleri ise yakıt hücreleri gibi iki elektrot arasına sıkıştırılmış bir elektrolitten oluşan elektrokimyasal hücreler olmaları bakımından oldukça benzer yapıdadırlar. Her iki sistemde de bir yakıtın kimyasal enerji içeriğini doğrusal akım (DC)'a dönüştürmek için indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları kullanılır. Bununla birlikte, elektrotların bileşimi ve rolü, iki enerji sistemi arasında önemli ölçüde farklılık gösterir. Bir pildeki elektrotlar tipik olarak hafif asitlere batırılmış metallerdir (örneğin çinko, kurşun veya lityum). Yakıt hücrelerinde elektrotlar (yani katalizör tabakası ve gaz difüzyon tabakası) tipik olarak proton ileten bir ortam, karbon destekli katalizör ve elektron ileten karbon esaslı lifli yapılardan oluşur. Piller, enerji depolama ve dönüştürme sistemi olarak kullanılırken, yakıt hücreleri yalnızca enerji dönüşümü için kullanılır. Bir pil, belirli bir potansiyel fark ile elektrik veren elektrokimyasal reaksiyonları beslemek için elektrotlarında depolanan kimyasal enerjiyi kullanır. Bu nedenle, bir pilin sınırlı bir ömrü vardır ve yalnızca elektrotların malzemesi tükenmediği sürece çalışabilir. Elektrotların malzemesinin tükenmesi üzerine, bir pil ya değiştirilmelidir (tek kullanımlık pil olması durumunda) ya da yeniden şarj edilmelidir (elektrotlardaki çözünmüş metalleri yeniden oluşturmak için bir elektrik akımı kullanılarak). Bir yakıt hücresinde; reaktantlar ayrı bir depolama bölmesi ya da ünitesi ile sağlanır ve dâhili bileşenler elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılmaz. Teorik olarak, bir yakıt hücresi, reaktantlar yeterince sağlandığı ve ürünler uygun şekilde uzaklaştırıldığı sürece çalışmaya devam edebilir. Ayrıca pil boştayken pili bozan elektrokimyasal

reaksiyonlar çok yavaş gerçekleşerek pilin ömrünü kısaltır. Şarj edilebilir piller, uygulamalarını sınırlayan birçok teknik sorunlar (güç depolama ve geri alma potansiyeli, şarj derinliği ve şarj/deşarj döngülerinin sayısı gibi)’dan muzdariptir. Yakıt hücreleri için böyle bir sorun söz konusu değildir. Pillerin aksine yakıt hücresi kullanılmadığında hücre bileşenlerinde sızıntı veya korozyon olmaz [34].

Ticari olarak üretilmiş yakıt hücresi sistemlerinin sunabileceği diğer önemli avantajlar ise şöyle sıralanabilir;

- Megawatt cinsinden büyük ölçekli güç üretimi ünitelerinde doğal yakıtların daha yüksek verimlerde kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır.
- Geleneksel termik santral gibi güç üretim üniteleri ile yer değiştirilirse açığa çıkan yanma ürünlerinin ve kirleticilerin ciddi oranda azalmasını sağlayabilir.
- Büyük ölçekli tesislerle birlikte çalıştırılarak, yük dengeleme yoluyla, güç şebekelerinin çalışmasının iyileştirilmesi sağlanabilir.
- Meteorolojik ve hidrolojik gözlem istasyonları gibi şebekeye bağlı olmayan tesislerde, hastaneler ve kontrol noktaları gibi uzak ve bağımsız bina veya bölgelerde, birleşik güç ve ısı kaynağı veya acil durum güç kaynağı olarak kullanımı için yüzlerce kilowatt kapasiteli, yaygın olarak geliştirilmiş, merkezi olmayan, sessiz, yerel enerji santralleri şebekesi kurulumu mümkündür.
- Büyük ölçekli elektrikli otomobiller için onlarca kilowatt kapasiteli cer elektrik santralleri kurulumu ile büyük şehirlerde ve yoğun nüfuslu bölgelerde ekolojik durumda önemli bir iyileşme sağlanabilir.
- Mürettebatlara içme suyu sağlamanın yanı sıra uzay araçlarına ve denizaltılara veya diğer su altı araçlarına güç kaynağı sağlayan tesisler kurulabilir.
- Kişisel bilgisayarlar, video kameralar ve mobil iletişim cihazları gibi günlük hayatta kullanılan taşınabilir cihazların veya sinyalizasyon ve kontrol gibi endüstriyel uygulamaların uzun süreli ve sürekli çalışması için enerji sağlayan, onlarca watt veya miliwatt kapasiteli küçük güç üniteleri, teçhizatlar üretilebilir [33].

Günümüzde birçok alternatif enerji teknolojisi araştırılmış ve geliştirilmiştir. Bunlara güneş, rüzgâr, hidroelektrik güç, biyoenerji, jeotermal enerji ve diğerleri dâhildir. Bu alternatif enerji kaynaklarının her birinin avantajları ve dezavantajları vardır ve farklı gelişim aşamalarında. Fakat bu enerji teknolojilerinin çoğu ulaşım veya taşınabilir elektronik için kullanılamaz. Piller ve süper kapasitörler gibi diğer taşınabilir güç

teknolojileri de ulaşım teknolojileri, askeri uygulamalar ve geleceğin elektroniklerinin uzun vadeli ihtiyaçları için uygun değildir. Bu nedenle, tüm bu sağlayabileceği faydalar son yıllarda yakıt hücrelerini küresel ölçekte önemli bir araştırma faaliyet alanı haline getirmiştir. Yakıt hücrelerinin geliştirilmesi ve uygulanmasına yönelik büyük ölçekli araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) çalışmaları günümüzde birçok ülkede ulusal laboratuvarlarda, bilim merkezlerinde, üniversitelerde ve sanayi kuruluşlarında yürütülmektedir. Yakıt hücreleri alanında her ay bilimsel ve teknik dergilerde yüzlerce yayın yayınlanmaktadır [33].

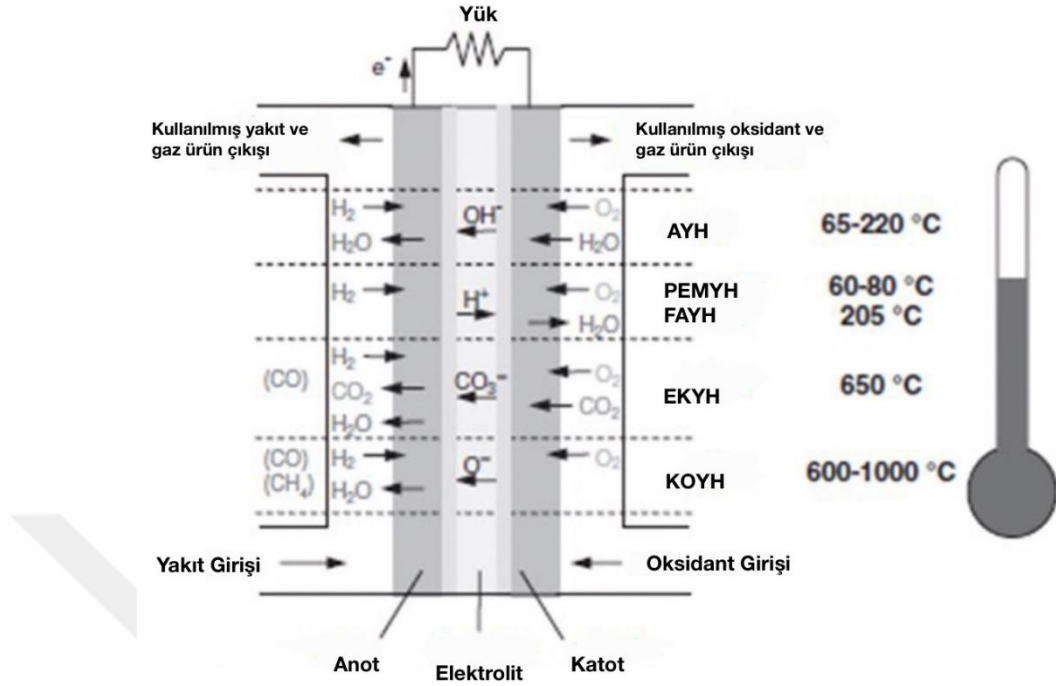


4. YAKIT HÜCRESİ TÜRLERİ

Yakıt hücrelerini sınıflandırmak için farklı özellikler kullanılabilir. Bunlar en basit olarak şöyledir.

1. Beslenen reaktant tipine göre: Yakıt hücreleri hidrojen, metanol, metan ve diğer organik maddelerin yanı sıra bazı inorganik hidrojen sülfür (H_2S), hidrazin (N_2H_4) gibi indirgeyici ajanların beslemesi yapılarak çalıştırılabilir. Katot kısmında ise oksitleyici ajan olarak saf oksijen, hava, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve klor kullanılabilir. (Örnek: Hidrojen-Oksijen Beslemeli bir yakıt hücresi)
2. Kullanılan elektrolit tipine göre: Yaygın sıvı elektrolitlerin (yani asitlerin, alkalilerin, tuzların sulu çözeltileri veya erimiş tuzların) dışında, yakıt hücreleri genellikle katı elektrolitler (yani iyonik olarak iletken organik polimerler, inorganik oksit bileşikleri) ile kullanılır. Katı elektrolitler, hücreden sıvı sızıntısı tehlikesini azaltır. Katı elektrolitler ayrıca ayırıcı olarak görev yaparak, reaktantların yanlış elektrot bölgesine ulaşmasını engeller.
3. Sistemde kullanılan çalışma sıcaklığına göre: Çalışma sıcaklığı 120 ile 150°C'yi geçmeyen düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri; orta sıcaklık yakıt hücreleri, 150 ile 250°C arasında ve 650°C'nin üzerinde yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri olmak üzere, genel olarak üçe ayrılır. Düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri, çoğu alkalın yakıt hücresinin yanı sıra polimer esaslı membran tipi yakıt hücrelerini de içerir. Orta sıcaklık yakıt hücreleri, fosforik asit elektrolitinin yanı sıra Bacon tipi alkalın yapılara sahip olanlardır. Yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri, ergimiş karbonatlı (çalışma sıcaklığı 600 ile 700°C) olan yakıt hücrelerini ve katı oksit yakıt hücrelerini (çalışma sıcaklığı 900°C'nin üzerinde olan) içerir [33].

Besleme akımında hidrojen kullanıldığında, çalışma sıcaklıklarına göre gerçekleşen yarı devre reaksiyonları ve iletilen iyonları ile farklı tipte yakıt hücrelerinin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Hidrojen beslemeli farklı tipte çalışan yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıklarına göre şematik gösterimi [36]

Günümüzde birçok yakıt hücresi türü araştırılmaktadır. Bunlardan en yaygın olan yakıt hücresi türlerini şöyle sıralayabiliriz.

- Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMYH)
- Alkali yakıt hücreleri (AYH)
- Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH)
- Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH)
- Erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH)
- Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH)
- Çinko hava yakıt hücreleri (ÇHYH)
- Protonik seramik yakıt hücreleri (PSYH)
- Biyolojik yakıt hücreleri (BYH)

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMYH'ler - bazen proton değişim membranlı yakıt hücreleri olarak adlandırılır) ve DMYH'leri, yakıt hücresi yapısında ve kullanılan yakıtta birkaç küçük farklılık dışında çok benzerdir. Yakıt hücresi türleri

hakkında araştırma yaparken, aşağıdaki gibi diğer yakıt hücreleri adlandırmalarıyla da karşılaşmak mümkündür.

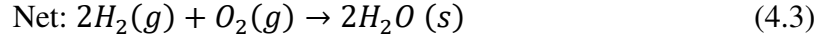
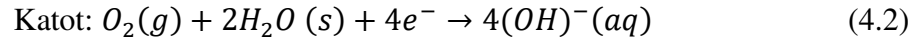
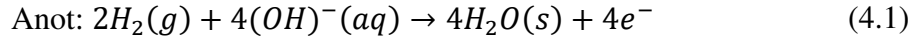
- Doğrudan borhidrür yakıt hücreleri
- Metal hidrür yakıt hücreleri
- Formik asit yakıt hücreleri
- Doğrudan etanol yakıt hücreleri
- Rejeneratif yakıt hücreleri
- Mikrobiyal yakıt hücreleri
- Enzimatik yakıt hücreleri

Aslında doğrudan borhidrür yakıt hücreleri ve metal hidrür yakıt hücreleri, yakıtları için sırasıyla bir sodyum borhidrür ve metal hidrür çözeltisi kullanan AYH'lerinin alt kategorileridir. Formik asit yakıt hücreleri ise PEMYH ile hemen hemen aynıdır, bu tip yakıt hücrelerinde yakıt olarak formik asit kullanılır ancak katalizör platin yerine paladyumdur. Doğrudan etanol yakıt hücre (DEYH)'leri PEMYH'lere ve DMYH'lere çok benzer, ancak yakıt hücresinde yakıt olarak etanol kullanıldığı için yeni bir isimlendirme yapılmıştır. Rejeneratif yakıt hücreleri, normal bir PEMYH ve "tersine çevrilebilir" bir PEMYH (yani bir elektroliz ünitesi) gibi davranan bir PEMYH'dır. Birkaç çeşit biyolojik yakıt hücresi de mevcuttur. İki yaygın tip mikrobiyal yakıt hücreleri ve enzimatik yakıt hücreleridir [34].

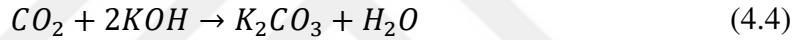
4.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

AYH'de 250°C gibi nispeten daha yüksek sıcaklıkta elektrolit olarak konsantre ağırlıkça %85 ve 120°C'nin altında olan daha düşük sıcaklıkta çalışma için daha az konsantre ağırlıkça %35-50 civarı KOH çözeltisi tercih edilmektedir. Bu tip yakıt hücrelerinde elektrolit asbest veya ince gözenekli benzer malzemeden oluşan bir matris içinde tutulur. Elektrokatalizörler olarak Ni, Ag, metal oksitler ve soy metaller gibi yapılar kullanılabilir [34].

NASA tarafından uzay görevlerinde kullanılmıştır ve yüzde 70'e varan güç üretim verimlilikleri sağlamaktadır. Öne çıkan avantajı katot reaksiyonunun alkali ortamda daha hızlı gerçekleşmesidir. Bu da daha yüksek performans anlamına gelmektedir. Hücrede meydana gelen yarı devre reaksiyonları ve net reaksiyon Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmektedir [34].



AYH'lerin bir diğer avantajı, kullanılan elektrolit ve katalizör gibi malzemelerin düşük maliyetli olmasıdır. Ayrıca matris elektrolit çözeltiyi, ince gözeneklerinde sıkıca tuttuğundan gaz difüzyon elektrotlarının gazlar için ilave bir gözenekli bariyer tabakasına ihtiyaç duymamaktadır, bu da elektrot üretim teknolojisini büyük ölçüde basitleştirir ve çok daha ucuz hale getirir. Fakat bu tip yakıt hücrelerinde, saf hidrojen ve oksijenin yakıt hücresine beslenmesi gerekmektedir. Çünkü yakıtta veya oksitleyicide bulunan CO₂'ye karşı toleransı oldukça düşüktür. KOH çözeltisine giren herhangi bir karbondioksit, alkali çözeltiyi nötral hale getirir ve potasyum karbonat verir. İlgili reaksiyon Eşitlik 4.4'de verilmiştir [34].

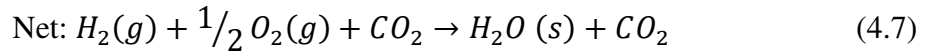
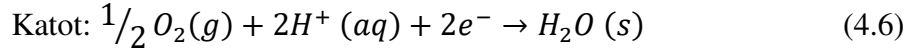
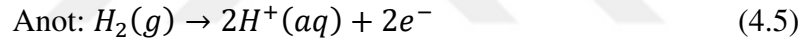


Bu, matris elektrolitli alkali yakıt hücrelerinde çok ciddi bir sorundur, çünkü matrisin ince gözeneklerindeki toplam alkali miktarı sınırlıdır ve gözeneklerden karbonatları uzaklaştırmanın bir yolu yoktur. CO₂ ile kısmi nötralizasyon nedeniyle alkalilik kaybı performansı etkiler ve karbonat konsantrasyonu yeterince yüksek olduğunda, elektrotlardaki katalitik tabakaların bütünlüğünü etkileyen karbonat kristalleri oluşabilir. Bu nedenle, matris tipi yakıt hücrelerinin hemen hemen tüm pratik uygulamalarında, oksitleyici ajan olarak, özellikle de uzay araçlarında, daima eser miktarda CO₂ içeren hava yerine saf oksijen kullanılmıştır. Ayrıca bu durum için yaygın olarak kullanılan iki çözüm, KOH elektrolit veya karbon dioksit yıkayıcılarını yenilemektir [34].

Gou'erec ve ark. yaptıkları çalışmada bu problemin abartılı olduğuna dair bulgular tespit etmişlerdir. Özellikle dolaşım halinde olan serbest sıvı elektrolite sahip yakıt hücresinde, havadakinden 150 kat daha yüksek olan %5 CO₂ içeriğine sahip oksijen ile besleme yapılarak 150 mA/cm² akım yoğunluğunda, 3500 saatten fazla bir sürede herhangi bir önemli performans kaybı olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca NASA tarafından Apollo ve Orbiter uzay araçlarında, için AYH enerji üniteleri çok sayıda uçuş için kullanılmış ve toplam on binlerce saatlik çalışma süresine ulaşmıştır [33].

4.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

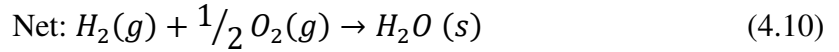
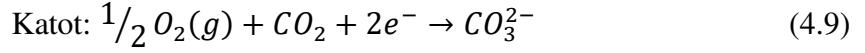
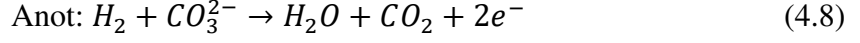
FAYH'ler elektrolit olarak derişik fosforik asit (~%100) kullanır. Asidi tutmak için kullanılan matris genellikle silisyum karbür (SiC)'dür ve hem anot hem de katottaki elektrokatalizör platindir. Fosforik asit yakıt hücreleri, sabit elektrik üretimi için yarı ticari olarak mevcuttur. Tüm dünyada yüzlerce ünite FAYH bulunmaktadır. İnşa edilen FAYH tesislerinin çoğu 50 ila 200 kW aralığındadır, ancak 1 MW ve 5 MW'lık büyük tesisler de inşa edilmiştir. FAYH'leri çok verimli yakıt hücreleridir ve yüzde 40'tan fazla verimlilikle elektrik üretirler. Çalışma sıcaklığı tipik olarak 150 ile 220°C arasındadır. Daha düşük sıcaklıklarda, FAYH zayıf bir iyonik iletkendir ve anottaki platin katalizörün karbon monoksit (CO) zehirlenmesi şiddetli hale gelebilmektedir. FAYH'nin iki ana avantajı, yaklaşık yüzde 85'lik bir kojenerasyon verimliliği ve yakıt olarak saf olmayan hidrojeni kullanma yeteneğidir. FAYH'leri, yaklaşık yüzde 1,5'luk bir karbon monoksit derişimini tolere edebilir. Bu tolerans kabiliyeti kullanılabilecek yakıt türlerinin sayısını arttırmaktadır. Dezavantajları ise katalizör olarak platin kullanmaları (diğer birçok yakıt hücresi gibi), büyüklükleri ve ağırlıklarıdır. FAYH'lerinde gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 4.5, 4.6 ve 4.7'de olduğu gibidir [34].



4.3. Ergimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)

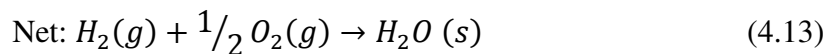
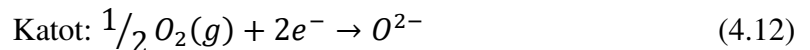
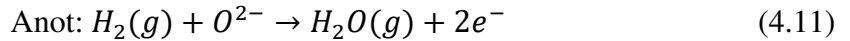
EKYH'ler, bir LiAlO₂ seramik matrisinde tutulan alkali (Li, Na, K) karbonatların bir kombinasyonundan oluşan elektrolite sahiptir. Çalışma sıcaklıkları 600 ile 700°C arasındadır, burada karbonatlar, iyonik iletim sağlayan karbonat iyonları ile oldukça iletken bir erimiş tuz oluştururlar. Bu yüksek çalışma sıcaklığı, elektrolitin yeterli iletkenliğini elde etmek için gereklidir. Yüksek çalışma sıcaklığı büyük bir avantajdır, çünkü daha yüksek verimlilik, daha fazla yakıt türü ve ucuz katalizör kullanma esnekliği sağlar. EKYH'leri, yakıt olarak hidrojen, karbon monoksit, doğal gaz, propan, çöp gazı, deniz dizeli ve kömür gazlaştırma ürünlerini kullanabilir. 10 kW ila 2 MW güç üreten EKYH'ler, çeşitli yakıtlarla test edilmiştir ve bu uygulamalar öncelikle elektrik hizmetine yöneliktir. EKYH'lerin dezavantajı, yüksek sıcaklıklar korozyona ve hücre bileşenlerinin

bozulmasını neden olmaktadır. ABD'de ki iki büyük şirket FuelCell Energy ve MC Power Corporation, EKYH'lerin ticarileştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yürütmektedir. EKYH'lerin anot, katot tarafında gerçekleşen reaksiyonlar ve net reaksiyon Eşitlik 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmektedir [34].



4.4. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

KOYH'ler, elektrolit olarak genellikle Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 (YSZ) olan katı, gözeneksiz bir metal oksiti elektrolit olarak kullanır. Katı elektrolit, yalnızca O^{2-} iyonlarını taşıyan katot ve anot arasındaki boşluğu doldurur. KOYH'ler, yüksek kalitede yan ürün olarak ısı üretirler. $600-1200^\circ C$ gibi yüksek sıcaklıklarda çalışırlar. O^{2-} iyon taşınması dışında proton taşınması için yüksek saflıkta hidrojen ile de çalışabilirler. Anot genellikle Co- ZrO_2 veya Ni- ZrO_2 içeriğine sahip iken, katot Sr katkılı $LaMnO_3$ 'ten yapılır. Hücreler genellikle tübüler, bipolar ve birçok geliştirici tarafından, daha yakın zamanda benimsenen, düzlemsel olmak üzere üç ana konfigürasyonda inşa edilmektedir. KOYH'ler, EKYH'lerden daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasına rağmen, basit verimlilikleri teorik olarak EKYH'lerinki kadar iyi değildir. KOYH'lerin ürettiği atık ısı (850 ile $1000^\circ C$ arasında), kojenerasyon için veya entegre bir gaz türbinini çalıştırmak için kullanıldığında son derece faydalıdır. Böylece, genel sistem enerji verimliliğini çok cazip seviyelere yükseltebilir. Örneğin kojenerasyon ile hücre çıkışı 100 kW 'a kadar çıktığında, güç üretim verimliliği yüzde 60 ile 85 'e ulaşabilir. KOYH'de gerçekleşen anot, katot ve genel hücre reaksiyonları Eşitlik 4.11, 4.12 ve 4.13'de gösterilmektedir [34].

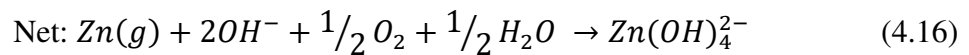
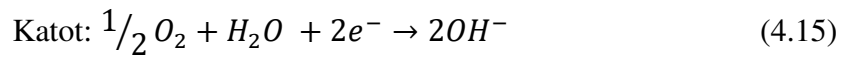
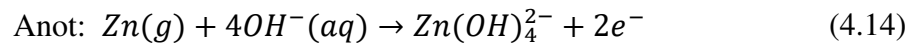


4.5. Çinko Hava Yakıt Hücresi (ÇHYH)

ÇHYH'nde bir gaz difüzyon elektrotu (GDE), elektrolit ile ayrılmış bir çinko anot ve bir tür mekanik ayırıcı vardır. Çinko oksit, anotta çinkonun suyun açığa çıkardığı hidroksil iyonları ile tepkimeye girmesi ile oluşmaktadır. ÇHYH'ler, istenen güç gereksinimlerini elde etmek için birbirine bağlanabilir. Bu elektrokimyasal süreç, bir PEM yakıt hücresinininkine çok benzer, ancak yakıt ikmali süreci, pillerle aynı özellikleri paylaşır [34].

ÇHYH'ler, yakıtı otomatik olarak yeniden üreten bir çinko "yakıt deposu" içerir. Çinko elektrot (anot), bir akım toplayıcı ile temas halinde konsantre potasyum hidroksit (KOH) daldırılmış çinko parçacıkları içeren kısımdan oluşmaktadır. Çinko yakıtı küçük topraklar halindedir ve reaksiyona girerek elektronları serbest bırakır. Ortam havasındaki oksijen, devreden gelen elektronları alarak potasyum çinkat oluşturur. Elektroliz ile potasyum çinkat tekrar çinko peletlerine ve oksijene dönüştürülür. Bu rejenerasyon işlemi, bir dış kaynak (güneş pilleri gibi) tarafından desteklenmektedir ve sürekli olarak tekrarlanabilir [34].

ÇHYH'lerine genellikle "rejeneratif" yakıt hücreleri de denir. Rejeneratif yakıt hücresi sistemi, yakıtın eklenmediği ve hiçbir ürün veya yan ürünün israf edilmediği bir sistemdir. Yakıt hücresi tarafından kullanılan oksijen, elektrolizör tarafından tekrar havaya bırakılır. Bu sistemin verimliliği çinko rejeneratif yakıt hücresi (ÇRYH) sistemi için yüzde 30 ile 50 arasında iken, hidrojen rejeneratif yakıt hücresi sistemi için yaklaşık yüzde 20 ila 40'tır. Bu hücrede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Eşitlik 4.14, 4.15 ve 4.16'da gösterilmiştir [34].



4.6. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

PEMYH teknolojileri, yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle son yıllarda dünya çapında ilgi görmektedir. Son on yılda, teknolojinin ticarileştirilmesi için önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin, birkaç PEM yakıt hücreli otobüs, ABD Enerji Bakanlığı tarafından belirlenen nihai 25000 saat hedefini karşılamıştır. Toyota şimdiye

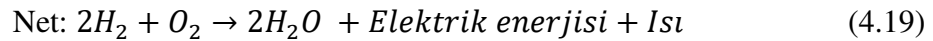
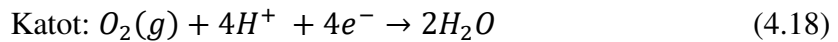
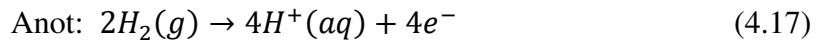
kadar 4000'den fazla Mirai PEM yakıt hücresi araç satışını gerçekleştirmiştir. ABD genelinde 30'dan fazla ve Almanya'da 60'tan fazla hidrojen dolum istasyonu işletilmektedir [37].

Teknik açıdan PEMYH'leri, diğer yakıt hücresi tiplerine göre çeşitli fizikokimyasal avantajlara sahiptir. Sürekli olarak düşük sıcaklık ve yüksek akım yoğunluklarında çalışabilirler. PEMYH'leri kolay ölçeklendirilebilen, hafif, şok ve titreşim gibi unsurlara dayanıklı ünitelerdir. PEMYH'leri, katı elektrolit sayesinde uzun yığın ömrüne, ince yapıları nedeniyle hızlı başlatmalara, yüksek enerji verimliliğine ve kesintili çalışma kabiliyetine sahiptir. Birçok başlatma ve durmaya karşı toleranslıdır. Bu özellikleri PEMYH'ni ulaşım, sabit ve taşınabilir uygulamalar için gelecek nesil güç kaynakları olarak umut verici bir aday haline getirmektedir [38].

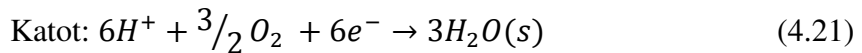
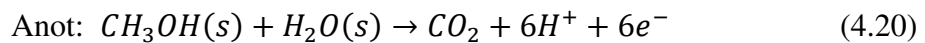
İki ana PEMYH türü vardır: hidrojen yakıt hücresi hidrojen gazı ile beslenirken, doğrudan sıvı yakıt hücresi metanol, etanol veya formik asit gibi bir sıvı yakıtla beslenir. İkincisi arasında, doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ticarileştirilmeye yakınlık konusunda en umut verici olanıdır. Bu tip yakıt hücrelerinde genellikle 80°C'nin altında çalışma koşulları tercih edilmektedir [35].

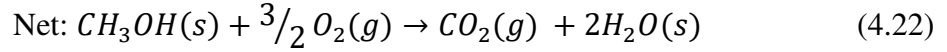
Asidik karakterli olan PEMYH'nde genel olarak tercih edilen membran yapısı, Nafyon® ticari ismine sahip proton iletken özellikteki polimerik malzemelerdir. Bir PFSA polimeri olan Nafyon® (DuPont), optimum su içeriğine, yeterli proton iletkenliğe, termal, kimyasal ve oksidatif olarak kararlılığa sahiptir [36].

Asidik ortamda hidrojen-oksijen beslemeli bir PEMYH'da gerçekleşen yarı devre reaksiyonları Eşitlik 4.17, 4.18 ve 4.19'da verilmektedir.



DMYH'nde ise bu yarı devre reaksiyonları ve net reaksiyon Eşitlik 4.17, 4.18 ve 4.19'da gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.





Bu sistemlerin asidik yapıda olması, hidrojen veya metanol kullanması başlıca çözülmesi gereken sorunları beraberinde getirmektedir. Düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri için hidrojen, performans ve uzun ömür açısından tercih edilen bir yakıttır. Ayrıca amonyak ve metanol gibi kimyasalların sentezi için yaygın olarak kullanılır. Ancak saf, eşleşmemiş halde doğada bulunmaz ve diğer bileşiklerden üretilmesi gerekir. Bu nedenle, genellikle bir enerji kaynağından ziyade bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir ve bu nedenle bir 'enerji vektörü' olarak adlandırılır. Hidrojenin uygun ve yüksek enerji yoğunluklu bir şekilde depolanması ve dağıtılması gerekliliğinin yanı sıra, onu büyük miktarlarda maliyet açısından tutarlı ve 'çevre dostu' bir şekilde üretilbilme, hidrojen ekonomisinin gerçekleştirilebilmesi için önemli bir zorunluluktur. Hidrojenin kimyasal taşıyıcılardan elde edilebilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur, bunların en yaygını metan kullanan ve işlemde CO₂'in serbest kalmasıyla sonuçlanan yöntemlerdir. Hidrojenin 'düşük karbon' güvenilirliği, hidrokarbon hammaddesinden üretildiğinde açıkça tehlikeye girer. Hidrojen üretimi için alternatif bir yol, su veya buharın elektrolizidir. Bu, işlem CO₂ üretimini önler. Ancak burada da, elektrik gücünün kaynağı, yani yenilenebilir enerji kaynaklarından veya geleneksel hidrokarbon yakan elektrik santrallerinden olup olmadığı ve ayrıca elektroliz işleminin kendisinin verimliliği önemlidir. Dünya'da H₂'nin çoğunluğu buhar-metan reformasyonu kullanılarak üretilir. Bu işlem yine bir hidrokarbon kaynağına bağımlı olduğundan hidrojen beslemeli yakıt hücrelerini anlamlı kılmamaktadır. Hidrojenin elektroliz ile üretimi ise farklı olarak hidrokarbon esaslı kaynaklara bağımlı olmamasıdır. Şu anda, elektrokimyasal olarak üretilen hidrojenin çoğu, çok çeşitli küçük ölçekli uygulamalar için yaklaşık 80 °C sıcaklıklarda alkali özellikte elektroliz üniteleri kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemle üretim, üretilen hidrojenin yüksek saflığından dolayı belirli uygulamalar için özellikle faydalı kabul edilir. Fakat enerji açısından değerlendirme yapılırsa şöyle bir durum ortaya çıkmaktadır. 1 MJ hidrojen üretmek için 1,4–1,6 MJ enerji harcamak gerekmektedir. Ayrıca üretime ek olarak, hidrojenin depolanması büyük bir teknolojik zorluktur. Yaygın hidrojen depolama biçimleri basınçlı silindirler, kriyojenik silindirler, metal hidrit veya kompleks hidritler olarak sınıflandırılabilir. Hidrojenin küçük molekül boyutu, malzemelerden sızıntı şeklinde kaçmasına yol açabilir. Bu durum mekanik bozulmaya ve sızıntının ardından arızaya neden olabilir. Dahası yıkıcı olma ihtimali bulunmaktadır. Bu

engel aşıldığı takdirde, düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerinin birçok uygulamada, özellikle ulaşımda kullanılmasının başarı şansı daha fazladır. Ayrıca hidrokarbonlara kıyasla hidrojen gazının hacimce düşük enerji yoğunluğu nedeniyle, büyük depolama tankları gerekmektedir. Bu özellikle taşınabilir uygulamalarda ağırlık artışına neden olacağından verimin azalmasına neden olabilmektedir [39].

Hidrojene kıyasla bu sebeplerden dolayı metanol, yakıt hücreleri için ön plana çıkan bir karakteristik göstermektedir. Gaz halindeki hidrojenden çok daha uygun ve daha az tehlikelidir. Metanolün bu avantajları özellikle taşınabilir elektronik cihazlara (örneğin, kişisel bilgisayarlar, cep telefonları ve benzerleri) güç sağlamak için tasarlanmış düşük güçlü, küçük yakıt hücreleri için ön plana çıkmaktadır. Petrol ürünleri ve diğer organik yakıt türleri ile kıyaslandığında metanol oldukça yüksek bir elektrokimyasal aktiviteye sahiptir. Yaklaşık 6 kWh/kg'lık özgül enerji içeriği, benzininkinden (yaklaşık 10 kWh/kg) daha düşük olmasına rağmen, yine de oldukça cazip bir seviyededir. Bu özellikleri sebebiyle elektrikli araçlar için, yakıt hücrelerinde kullanımı günümüzde yaygın olarak tartışılmaktadır. Bununla birlikte metanol ucuzdur ve sıvı yakıtlar için mevcut altyapı kullanılarak dağıtılabilir. Doğal gaz veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilebileceği gibi, tarımsal ürünlerin fermantasyonu yoluyla sürdürülebilir kaynaklardan ve biyokütlelerden de elde edilebilir. Ağırlıkça hidrojenin enerji yoğunluğunun sadece beşte birine sahip olmasına rağmen, sıvı olduğu için 250 atmosferde hidrojene kıyasla hacim başına dört katından fazla enerji sunar [33].

DMYH cihazının performansının ve verimliliğinin yanı sıra, yakıtın enerji yoğunluğu, ulaşım ve taşınabilir güç kaynakları dâhil olmak üzere birçok pratik uygulamada önemli bir rol oynar [40].

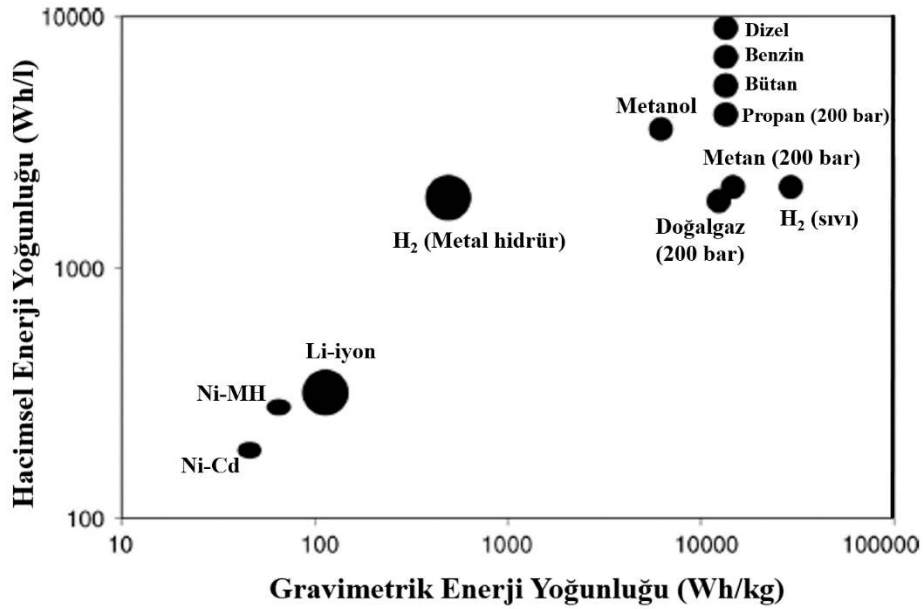
Bir yakıtın enerji yoğunluğu, ağırlık (kWh/kg) veya hacime (kWh/l) göre Eşitlik 4.23'te gösterildiği gibi hesaplanır.

$$W_e = (-\Delta G / 3600 M) \text{ veya } W_s = (-\Delta G \rho / 3600 M) \quad (4.23)$$

burada M moleküler ağırlığı (g/mol) ve ρ yoğunluğu (g/l) temsil etmektedir.

Şekil 4.2'de farklı yakıt veya sistemlere ait enerji yoğunluğu kıyaslaması yapılmaktadır. Saf metanolün hem hacimsel hem gravimetrik enerji yoğunluğu, basınçlı bir tankta (örneğin, 200 bar'da) veya bir metal hidrit sisteminde (%4–5) depolanmış haliyle H₂'ninkinden daha yüksektir. Sistem olarak Li-iyon pilleri yine saf metanolün çok

altında kalmaktadır. Ancak benzin ve dizel gibi ulaşımda kullanılan geleneksel sıvı yakıtlardan daha düşüktür [40].



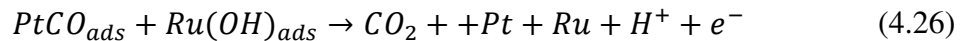
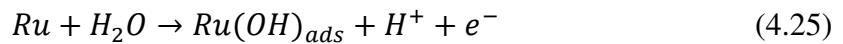
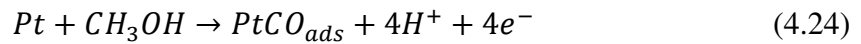
Şekil 4.2. Farklı yakıtların/sistemlerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları [40]

Metanolün yanması ile ilgili tüm potansiyel enerji yoğunluğunu kullanmak için saf metanol içeren bir tank kullanılmalıdır. İçten yanmalı bir motora kıyasla yakıt hücreli bir arabanın menzili, yani sürüş mesafesi veya bir Li-iyon sistem ile karşılaştırıldığında bir metanol taşınabilir güç kaynağının çalışma süresi göz önüne alındığında, enerji yoğunluğunun yanı sıra, toplam verimlilik süreci de göz önünde bulundurulmalıdır [40].

Yakıt hücrelerinin yakıt beslemesinde metanol kullanımı için iki olasılık mevcuttur. Birincisi, teknik hidrojene, öncesinde katalitik veya oksitleyici dönüşümü ile geçilmesi, ikincisi yakıt hücresindeki elektrotlarda, doğrudan anodik oksidasyonu ile elde edilmesidir. İlk olasılık, metanolün teknik hidrojene dönüştürülmesi ve bu hidrojenin müteakip saflaştırılması için hantal ek ekipmanların gerekli olduğu anlamına gelmektedir. İkinci olasılık daha caziptir, ancak metanolün oldukça aktif platin elektrotlarda bile nispeten yavaş anot reaksiyonu yani oksidasyonu ile ilgili bazı çözülmesi gereken zorluklar bulunmaktadır [33]. Ayrıca metanolün oksidasyonu sırasında elektrotu zehirleyen ara hidrokarbon türleri açığa çıkmaktadır. DMYH'nin çözülmesi için yoğun

çaba harcanan önemli problemlerinden biri elektrolit boyunca metanolün anot kısmından katot tarafına geçmesi ve katot elektrotunda reaksiyona girerek hücre veriminde önemli bir düşüğe sebep olan metanol geçişi durumudur [40]. Metanol geçişinin azaltılmasına yönelik yaklaşımlar, genel olarak su ve metanol geçişi konusunda daha seçimli geçirgenlik özellik gösteren polimer yapılarının PFSA yapısında membranlarla harmanlanması, ince tabaka şeklinde kaplama ya da geçişi zorlaştırmak için bariyer etkisi yapmak üzere çeşitli dolguların polimer matrisine katılarak, kompozitler oluşturulması şeklinde olmaktadır [41-52].

Proton iletiminin sağlandığı hem PEMYH, hem DMYH'da asidik karakterde bir ortam söz konusudur. Bu durum bu tip yakıt hücrelerinde özellikle katalizör kullanımında belirli sınırlamalara neden olmaktadır. Pt, sırasıyla iki elektrot üzerinde gerçekleşen hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) ve oksijen indirgeme reaksiyonu (OİR) için asidik ortamdaki en iyi tek elementli katalizördür. Katalitik aktivitenin yanı sıra, platinin elektrokatalizde yaygın olarak kullanılması, nispeten iyi stabilitesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, PEMYH'nin katot kısmında sert aşındırıcı ortamda, bu metal bile bozulmaya karşı tamamen dayanıklı değildir. DMYH'de anot kısmında metanolün elektrooksidasyon aktivitelerini iyileştirmek için Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Sn, Pt-W, Pt-Mo vb. gibi ikili Pt esaslı alaşımlara ait birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bunlar arasında, Pt-Ru alaışımının en aktif ikili katalizör olduğu ve DMYH'leri için en uygun anot katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Metanol oksidasyonu için Pt ile karşılaştırıldığında Pt-Ru katalizörünün daha yüksek aktivitesi, hem iki işlevli bir mekanizmaya hem de elektronik etkisine atfedilmektedir. İki işlevli mekanizma, oksijen içeren türlerin daha düşük potansiyellerde, Ru atomları üzerinde adsorpsiyonunu içerir, böylece CO'nun CO₂'ye oksidasyonunu teşvik eder, bu reaksiyonlar Eşitlik 4.24, 4.25 ve 4.26'da gösterilmiştir [40].



Pt-Ru katalizörünün katalitik aktivitesi, bileşime, yapıya, morfolojiye, partikül boyutuna ve alaşım derecesine güçlü bir şekilde bağlıdır [40].

Mevcut fikir birliği, optimal Pt/Ru oranının atom ağırlığı olarak 1:1 oranında olduğu yönündedir. Bununla birlikte, gerçek bir yakıt hücresi ortamında pratik açıdan, kabul edilebilir bir verim ve özellikle iyi derecede bir yakıt hücresi ömrü elde edebilmek için Pt-Ru alaşımlı katalizör kullanıldığında bile, yüksek bir katalizör yüklemesi ($\sim 2-8$ mg/cm²) gereklidir [40].

Böyle bir soy metal kullanımı ve yüksek katalizör miktarlarına bağımlılık, maliyetlerin yüksek olmasına neden olmaktadır ve DMYH'lerin ticarileştirilmesini önünde önemli bir engel teşkil etmektedir. Bununla birlikte, 75 kW'lık yakıt hücresi ünitesi ile çalışan her aracın yaklaşık 75 g Pt'ye (~ 1 mg Pt/W) ihtiyacı vardır. Bu dünyadaki toplam Pt rezervlerini tüketecek bir değerdir. Daha doğrusu, bir buçuk milyar araba için, diğer Pt uygulamalarına ek olarak, dünya çapında tahmin edilen Pt rezervlerinden (~ 28000 ton) çok daha fazla olan 110000 tondan fazla Pt gerektirmektedir [53].

Bu sorunlara çözüm oluşturabilmek adına önemli yaklaşımlardan biri de asidik ortamın bazik karaktere çevrilerek PEMYH ve DMYH'yi çalıştırmaktır. Alkali özellikte çalışan bu ünitelerin sağladıkları avantajlar şu şekilde sıralanabilir.

Yakıt hücresi reaksiyon kinetiği, alkali koşullar altında daha hızlı olarak gerçekleşmektedir. Bu hızlı kinetik, Pt esaslı katalizörler gibi değerli metal katalizörlere olan ihtiyacı azaltabilir veya ortadan kaldırabilir. Alkali ortama geçiş, anodik yakıt oksidasyonu için Ni gibi ucuz, değerli olmayan geçiş metallerinin ve katodik oksijen indirgeme reaksiyonu için Ag, demir ftalosiyanınlar ve hatta basit nitrojen içeren ligandlar vb. ile geçiş metali şelatlarının katalizör olarak kullanılabilmesine olanak tanır [57]. Reaksiyon hızları genellikle Pt-Ru 'un Ni'den daha hızlı olmasına rağmen, artan pH nedeniyle reaksiyon kinetiğinin artması, içsel aktivitedeki bu boşluğu kısmen telafi eder. Ayrıca Ni bazlı katalizörler, yüksek pH ile karakterize edilen KOH veya NaOH gibi derişik bir baz içeren bir sıvı elektrolit ile kombinasyon halinde uygun şekilde çalışabilir [40]. Ayrıca alkali ortamda korozyon kısıtlamaları daha az önem teşkil etmektedir [55].

Alkali ortamda hızlı elektrooksidasyon kinetikleri nedeniyle yakıt olarak küçük organik yakıtların kullanılması tercih edilir. Metanol ve etanol gibi yakıtlar, hidrojene göre daha kolay depolanma, nakliye avantajlarına ve daha yüksek hacimsel enerji

yoğunluklarına sahiptirler. Ayrıca, etanol ve propanol gibi daha yüksek alkollerde bulunan C-C bağları, asidik bir ortama kıyasla alkali bir ortamda kolayca kırılabilir [54].

Farklı besleme yakıtlarına göre alkali tipte çalışan PEMYH'nin yarı devre reaksiyonları ve hücre potansiyelleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Farklı yakıt türlerine göre çalışan alkali yakıt hücresi yarı devre reaksiyonları ve teorik hücre potansiyelleri [54]

Yakıt	Anot Reaksiyon (Yakıt Oksidasyonu)	Katot Reaksiyon (Oksidant)	E_a° (V/SHE)	E_k° (V/SHE)	E (V/SHE)
Hidrojen	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow OH^-$	-0,83	0,40	1,23
Metanol	$CH_3OH + 6OH^- \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^-$	$\frac{3}{2}O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 6OH^-$	-0,81	0,40	1,21
Etanol	$CH_3CH_2OH + 2OH^- \rightarrow CH_3CHO + 2H_2O + 2e^-$ $CH_3CH_2OH + 4OH^- \rightarrow CH_3COOH + 3H_2O + 4e^-$ $CH_3CH_2OH + 12OH^- \rightarrow CO_2 + 9H_2O + 12e^-$	$3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12OH^-$	-0,77	0,40	1,17
İsopropanol	$CH_3CHOHCH_3 + 2OH^- \rightarrow CO_2COCH_3 + 2H_2O + 2e^-$ $CH_3COCH_3 + 16OH^- \rightarrow 3CO_2 + 11H_2O + 16e^-$	$\frac{9}{2}O_2 + 9H_2O + 18e^- \rightarrow 18OH^-$	-0,67	0,40	1,07
Etilen Glikol	$(CH_2OH)_2 + 14OH^- \rightarrow 2CO_3^{2-} + 10H_2O + 10e^-$ veya $(CH_2OH)_2 + 10OH^- \rightarrow (CO_2)_2^{2-} + 8H_2O + 6e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	-0,72	0,40	1,12
Sodyum Borhidrür	$NaBH_4 + 8OH^- \rightarrow NaBO_2 + 6H_2O + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	-1,24	O_2 : 0,40 H_2O_2 : 0,88	1,64 2,12

Karşılaştırmalı olarak bakıldığında su, asidik ortamda katodik reaksiyon tarafından üretilirken, bazik ortamda bir reaktant olarak tüketilmektedir. Bu sayede, bir anyon-değişim membranı kullanıldığında, asidik katyon-değişim membranına sahip hücrelerde, yakıt hücresinin çalışmasına güçlü bir engel teşkil eden katodun su baskını ile taşması pratikte çözülmektedir [54,56].

Alkali ortamda kullanılan membranlar, anyon iletken özellikte olduğundan Tablo 4.1'den de görüldüğü üzere katot tarafında açığa çıkan hidroksil iyonu (OH^-) membran tarafından anot tarafına taşınmaktadır. Özellikle DMYH çalışma koşullarında anot tarafından beslenen metanolün katota geçişi ile oluşan yakıt ve güç kaybı, bu zıt yönlü gerçekleşen iyon akışının elektro-ozmotik sürüklemesi ile azaltılabilmektedir. Bu tip yakıt hücreleri asidik ortamda karşılaşılan metanol geçişi problemine kendi çalışma koşulları ile bile cevap verir niteliktedir [54,56].

5. YAKIT HÜCRESİ TERMODİNAMİĞİ

Yirminci yüzyılın ortalarına kadar, dünya üzerinde enerji ihtiyaçları kömür, petrol, doğal gaz, odun gibi doğal yakıtlar ile karşılandı. Doğal yakıtların yanması (oksijenle kimyasal reaksiyonu) üzerine serbest kalan termal enerji $Q_{reaksiyon}$, reaksiyon entalpisi veya alt ısı değer (AID) olarak adlandırılır. Bu termal enerjinin büyük bir kısmı, ısı motorlarında (örneğin buhar türbinleri, çeşitli içten yanmalı motorlar) mekanik enerji üretmek için kullanılır [33].

Termodinamiğin ikinci yasasına göre, termal enerjinin mekanik enerjiye dönüşümü W_m her zaman termal enerjinin önemli bir bölümünün kaybıyla sonuçlanır. Bir üst sıcaklık değeri (T_2) ve bir alt sıcaklık değeri (T_1) ile tanımlanan sıcaklık aralığında bir Carnot çevrimi boyunca çalışan bir ısı motoru için, mümkün olan en yüksek verim (η_{teorik}) Eşitlik 5.1 ile hesaplanmaktadır [33].

$$\eta_{teorik} = \frac{W_m}{Q_{reaksiyon}} \quad (5.1)$$

Ayrıca bu değer, Eşitlik 5.2 ile de ifade edilmektedir.

$$\eta_{teorik} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (5.2)$$

T_2 ve T_1 , sırasıyla ısı motoruna giren ve çıkan çalışma sıvısının Kelvin cinsinden sıcaklıklarıdır. Carnot ısı Q_{Carnot} (veya geri alınamayan ısı), Carnot çevrimi sınırlamaları olarak bilinen termodinamik nedenlerle Eşitlik 5.3 ile ifade edilir.

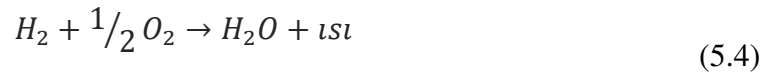
$$Q_{Carnot} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right) Q_{reaksiyon} \quad (5.3)$$

Bu kaybı azaltmanın bir yolu yoktur. 350°C ($T_2 = 623 \text{ K}$) aşırı ısıtılmış buharla çalışan ve çıkış buharını 25°C ($T_1 = 298\text{K}$) ortam sıcaklığına sahip bir ortama veren bir buhar motoru için maksimum verim yaklaşık olarak %50'dir, yani termal enerjinin yarısı geri dönülemez şekilde kaybolur. Diğer çeşitli termal kayıplar $Q_{kayıp}$ (örn. motordan ısı transferi, hareketli parçaların sürtünmesi) nedeniyle pratikte gerçekleştirilebilecek verim ise bu değerden daha düşük olmaktadır. Daha yüksek bir T_2 değeri ile çalışmak elbet mümkündür. Ancak bu durum ideal olmayan ısı transferinden kaynaklanan kayıpların da artmasına neden olacaktır [33].

Ayrıca, ısı motorlarında üretilen mekanik enerji, sırayla, sabit ve mobil santrallerin jeneratörlerinde, elektrik enerjisi üretmek için kullanılır. Mekaniği elektrik enerjisine dönüştürmeye yönelik bu ek adım, ek enerji kayıplarına neden olur, ancak bunlar büyük bir modern jeneratörde %1 ila 2 gibi düşük bir değer olabilir. Tüm bu kayıplar göz önünde bulundurulduğunda, modern bir termik güç üretim santrali için %40 gibi bir toplam verim (η_{toplam}) değeri, iyi performans olarak kabul edilir [33].

On dokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru, 1864'te elektrik jeneratörünün icadından sonra, çok sayıda termik santral inşa edildi ve şebeke gücü, basit ev aletleri ve laboratuvarlarda çalışmak için kullanılan galvanik hücrelerin ve akümülatörlerin yerini yavaş yavaş aldı. Bununla birlikte, 1894'te bir Alman kimyager Wilhelm Ostwald, termik santrallerde kullanılanlar gibi doğal yakıt türlerinin yanması (kimyasal oksidasyon) yerine elektrokimyasal mekanizmanın kullanılması fikrini formüle etti, bu durumda ara aşamalar atlanacak ve sistem Carnot çevrimi sınırlamalarına tabi olmayan bir yakıtın kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi olan soğuk yanmayı sağlayacaktı. Bu doğrudan enerji dönüşümünü gerçekleştiren cihaza ise yakıt hücresi adı verildi [33].

Bir yakıt hücresinin çalışması sırasında hem elektrik işi hem de ısı üretilir. Örneğin, sabit bir sıcaklık ve basınçta, 1:2 atomik oranda oksijen ve hidrojen, bir kalorimetrede doğrudan reaksiyona (Eşitlik 5.4) sokulursa, toplam reaksiyon ısısı ΔH olarak ifade edilen reaksiyon enerjisi elde edilir.



Bir kimyasal reaksiyonun ısısı (veya entalpisi), ürünlerin ve reaktanların oluşum ısıları arasındaki farktır ve hidrojen beslemeli yakıt hücresi için Eşitlik 5.5 ile hesaplanır.

$$\Delta H = h_{H_2O} - h_{H_2} - \frac{1}{2} h_{O_2} \quad (5.5)$$

Suyun oluşum ısısı -286 kJ mol^{-1} (25°C 'de) ve elementlerin oluşum ısısı ise sıfıra eşittir. Bu yüzden reaksiyon entalpisi -286 kJ mol^{-1} 'e eşit olacaktır. Kimyasal reaksiyon entalpisinin negatif işareti, ısıнын serbest bırakıldığı anlamına gelmektedir ve reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Bu denklem sadece 25°C 'de geçerlidir, yani hem reaktant gazlar hem de ürün olan su 25°C 'dedir. 25°C 'de ve atmosferik basınçta su sıvı haldedir [36].

Yakıt hücresi tarafından üretilen elektrik işi ($\Delta G_{\text{hücre}}$), pratik olarak istenilen faydalı kısmı temsil ederken, üretilen ısı ($T\Delta S$) elektrik işi kadar faydalı değildir. Pratik yakıt hücresi uygulamalarında, bu ısının bir soğutma sistemi aracılığıyla uzaklaştırılması gerekir, bu da yakıt hücresi sistemine ekstra bir yük getirir [57].

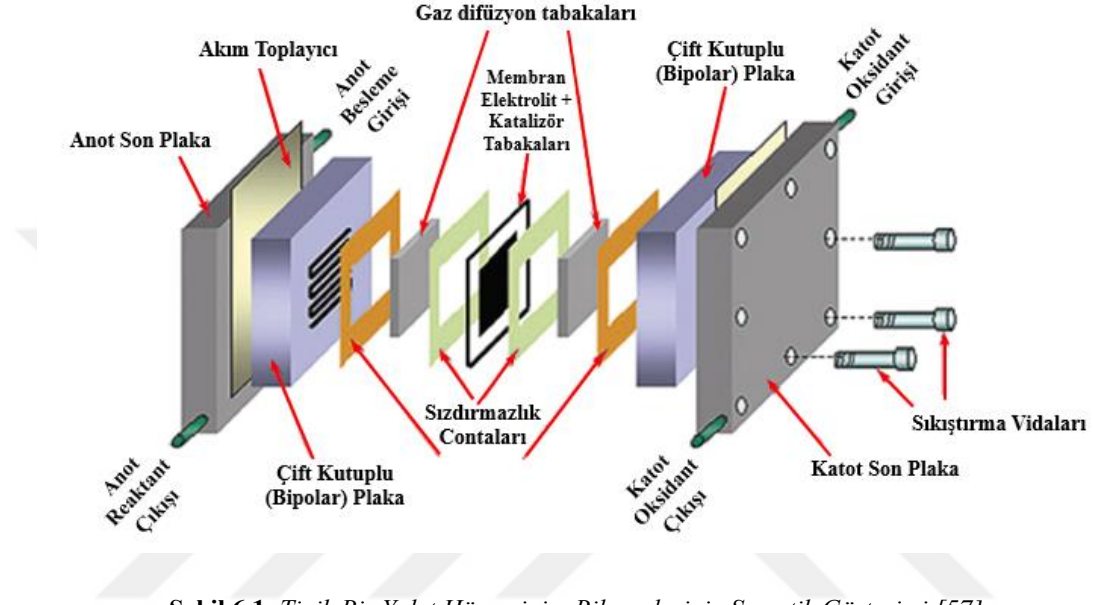
Bir yakıt hücresinin teorik elektrik enerjisi verimliliği Eşitlik 5.6 ile hesaplanmaktadır.

$$\eta_e^0(\%) = \frac{\Delta G_{\text{hücre}}}{\Delta H} \times 100 \quad (5.6)$$

Örneğin, 25°C ve 1 atm'de, yakıt hücresi elektrik verimliliği, $\Delta G_{\text{hücre}}$ 237,2 kJ mol⁻¹ ve ΔH 285,8 kJ mol⁻¹ 'e eşit olup verim %83 gibi yüksek bir değer olabilir, bu da yakıt hücresi reaksiyonu tarafından üretilen toplam enerjinin, %83'ü elektrik enerjisine dönüştürüldüğünü ve kalan %17'nin ısı olarak açığa çıktığını göstermektedir. Ayrıca, bir yakıt hücresinin elektriksel verimliliği, sıcaklığın bir fonksiyonudur. Örneğin, 25–1000°C sıcaklık aralığında, bu elektriksel verim, santigrat derece başına %0,0174'lük bir azalma oranıyla neredeyse lineer olarak %83'ten %66'ya düşer [57].

6. YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ

Şekil 6.1’de tipik bir yakıt hücresi ve bileşenleri gösterilmektedir. Bileşenlerin içerisinde en kritik olanı yakıt hücresinin kalbini oluşturan Membran Elektrot Bileşkesi (MEB)’dir [57].



Şekil 6.1. Tipik Bir Yakıt Hücresinin Bileşenlerinin Şematik Gösterimi [57]

6.1. Bipolar (Çift Kutuplu) Plakalar

Bipolar plakalar bir dizi ana amaca hizmet etmek için kullanılır. Bu plakalar ilk olarak yakıtın ve oksitleyicinin hücreye beslenmesinden ve hücre içinde homojen bir dağılım sağlanmasından, böylece aktif alanlara erişimlerinden sorumludurlar. Yine reaksiyona giren gazların veya sıvıların kolay tahliye edilmesi görevleri arasındadır. İkincisi, MEB'e mekanik bir destek görevi görürler ve çoklu yığın formunda hazırlanan bireysel hücreler arasında fiziksel bir bariyer rolü oynarlar. Son olarak, hücreden akımın toplanmasına, akımın dağıtılmasına, gazın nemlendirilmesine, hücrelerin soğutulmasına ve ayrıca hücreden reaktantların sızmasını önlemeye yardımcı olurlar. Bipolar plakaların, ısı ve elektriğe karşı yüksek iletkenliğe, mekanik mukavemete ve asitlere/alkalilere karşı etkin bir dirence sahip olması beklenmektedir. Tipik olarak, bir bipolar plakanın imalatı için malzeme olarak titanyum, paslanmaz çelik ve grafit esaslı kompozitler tercih edilir [58]. En yaygın kullanılan bipolar plaka malzemesi ise grafitir. Grafit plakalar, korozyona karşı mükemmel direnç gösterir. Ancak MEB ve bipolar plaka arasındaki ara

yüzey direnç kayıpları, bir PEM yakıt hücresinin toplam güç çıkışını önemli ölçüde azaltılabileceği iyi bilinmektedir. Paslanmaz çelik ile karşılaştırıldığında, grafit bipolar plaka malzemelerinden kaynaklanan bu kayıplar önemsizdir. Fakat bu malzemenin iletkenliği hala metalik malzemelerden çok daha düşüktür. Ancak, bir metal plakanın dezavantajı ise bir PEM yakıt hücresi çalışma ortamında aşınmasıdır [57].

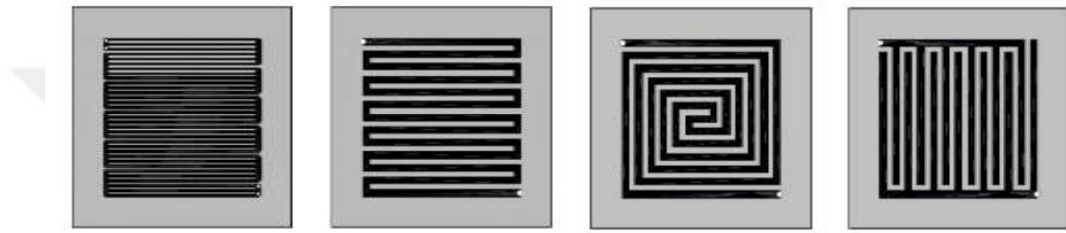
Öte yandan, bipolar plakaların yüzeyinde gaz akış alanları oluşturmak için işleme süreci gereklidir. Grafit bipolar plakaların malzeme ve işleme maliyetleri çok yüksektir ve bu da yığın maliyetinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Ayrıca, düşük mekanik özellikler (kırılganlık) ve grafitin gözenekli yapısı, ince tabaka grafit kullanmasını engellemektedir. Bu durum, bu plakaların ağırlığının yanı sıra, hacminde de bir artışa neden olur. Grafit malzemenin bu dezavantajları, onu değiştirmek için önemli geliştirme çabalarına yol açmıştır. Alternatifler üç kategoriye ayrılır: karbon-karbon kompozit, karbon-polimer kompozit ve metaller [58].

Çoğu PEMYH ve DMYH için bipolar plakalar reçine emdirilmiş grafitten yapılmıştır. Katı grafit oldukça iletkendir, kimyasal olarak inerttir ve korozyona karşı dirençlidir, ancak üretimi pahalı ve maliyetlidir. Akış kanalları tipik olarak iki kutuplu plaka yüzeyleri üzerinde makineyle işlenir veya elektrokimyasal olarak dağlanır. Yakıt hücresi bipolar plakaları, yığın ağırlığının ve hacminin çoğunu oluşturur; bu nedenle, taşınabilir ve otomotiv yakıt hücreleri için mümkün olan en küçük boyutlarda (yaklaşık 3 mm genişlik) plakaların üretilmesi arzu edilir [34].

Yakıt hücresi yığınının en önemli parametrelerinden biri elektriksel iletkenliktir. Yakıt hücresinde temas direnci, kütle direncinden daha önemlidir. Toplu direnç, yakıt hücrelerinde önemli bir voltaj kaybı kaynağı değildir. Daha büyük öz direnç kayıpları, bipolar plaka ile gaz difüzyon tabakası arasındaki arayüzey temaslarından kaynaklanır. Toplam voltaj düşüşü, sıkıştırma basıncının güçlü bir fonksiyonudur. Bipolar plakanın ve gaz difüzyon ortamının toplu direnci, kenetleme kuvvetinden bağımsız olmalıdır, ancak temas direnci ile kenetleme kuvveti arasında güçlü bir ilişki mevcuttur [34].

Bipolar plakaların akış alanının konfigürasyonu ve akış kanallarının boyutları (kanalın genişliği ve derinliği gibi), akış kanallarındaki reaktif gazların dağılımını ve ürün suyunun uzaklaştırılmasını önemli ölçüde etkileyebilir. Pratikte, PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan en tipik modeller düz paralel ve serpantin akış alanlarıdır. Akış kanalları kısa olduğunda ve plaka içinde kanal yönü değişikliği olmadığında, gaz basıncı düşüşü küçüktür, bu da tüm akış alanı üzerinde eşit olmayan gaz dağılımına neden

olabilir. Bu küçük gaz basıncı düşüşüyle ilgili bir başka sorun, düşük su giderme yeteneğidir. Bu, akış kanallarında su birikmesine neden olur, su damlacıkları oluşturur ve gazın taşınması için gerekli kanalları tıkar. Düz paralel akış alanı tasarımının dezavantajlarının üstesinden gelmek için bir serpantin akış alanı modeli geliştirilmiştir. Serpantin akış alanında, reaktant gaz esas olarak akış kanalı boyunca akar, böylece plaka içinde düzgün bir gaz dağılımı sağlanır. Diğer yandan, girişten çıkışa gaz basıncı düşüşü büyüktür, bu sayede suyun çıkarılması kolay olmaktadır [59]. Şekil 6.2’de farklı akış kanalı geometrilerine sahip bipolar plakaların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 6.2. Bipolar plakalar için farklı kanal tasarımları: orijinal GlobeTech geometrisi, serpantin geometrisi, spiral geometri ve süreksiz kanal geometrisi [58]

Özetlemek gerekirse, PEMYH için bipolar plaka teknik tasarım kriterleri veya gözönünde bulundurulması gereken ana kriterler şunlardır [58]:

1. Düşük maliyetli olması
2. Kolay gaz akışı sağlaması
3. Yüksek elektrik iletkenliği ($>100 \text{ Scm}^{-1}$)
4. Gazlara karşı düşük geçirgenlik özellikte olması
5. İşlenme ve üretilebilme kolaylığı sunması
6. Yüksek mekanik mukavemete sahip olması
7. Düşük ağırlık
8. Düşük hacim
9. Yüksek kimyasal kararlılık ve korozyon direnci
10. Düşük termal direnç

6.2. Contalar

Sızdırmazlık, PEM tipi yakıt hücrelerinde önemli konulardan biridir. Gaz ve soğutucu sızıntısını önlemek için MEB ve bipolar plakalar arasına sızdırmazlık malzemeleri yerleştirilir; bu sayede, sızdırmazlık arızası gibi güvenlik sorunlarına neden olabilecek

durumların önü kesilir. İyi bir sızdırmazlık malzemesi aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır [57].

- İyi kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- İyi termal kararlılık,
- Uygun sıkıştırılabilirlik,
- Düşük maliyet,
- Düşük gaz geçirgenliği
- Kolay üretim

Reaktantların herhangi bir sızıntısının önlenmesini sağlayan bu bileşenler conta olarak adlandırılmaktadır. Ek olarak, elektrik akımının akım toplayıcı ile uç plaka arasında akmasını engelleyerek kısa devre oluşmasının önüne geçilmesinde de rol oynar. Kalın bir conta yakıt hücresinin yüksek iç direncine yol açacağından, mümkün olduğu kadar ince tutulması gerekmektedir. Yakıt hücreleri uygulamalarında genellikle conta malzemesi olarak Teflon (PTFE) esaslı filmler ve silikon elastomerler kullanılmaktadır [57].

6.3. Akım Toplayıcılar

Adından da anlaşılacağı gibi, MEB içinde açığa çıkan elektrik akımını toplamaktan bir akım toplayıcı sorumludur. Akım toplayıcı için kullanılan malzeme iyi bir elektronik iletkenliğe, güçlü elektrokimyasal ve mekanik stabiliteye, düşük maliyete ve yakıt hücresi yığınının ağırlığını azaltmak için hafif bir ağırlığa sahip olmalıdır. Akım toplayıcı üretmek için malzeme olarak genellikle bakır, paslanmaz çelik, titanyum ve alüminyum gibi metal yapılar tercih edilmektedir. Elektronik iletkenliklerini arttırmak için yüzeyleri genellikle başka bir metalle kaplanır (örn. altın kaplı bakır ve altın kaplı alüminyum). Bakır ve paslanmaz çelik ucuzdur, sağlamdır ve imal edilmesi kolaydır. Bununla birlikte, aynı zamanda yoğun ve ağırdırlar, bu da bir yakıt hücresi yığınının kütleye özgü güç yoğunluğunu azaltmaktadır [57].

6.4. Son Plakalar

Son plaka, tüm hücrenin kompaktlığını sağlamalı, muhafaza etmeli ve akım sızıntısını önleyebilmelidir. Böyle bir plaka, elektrik yalıtımının yanı sıra yüksek mekanik mukavemete sahip olmalıdır.

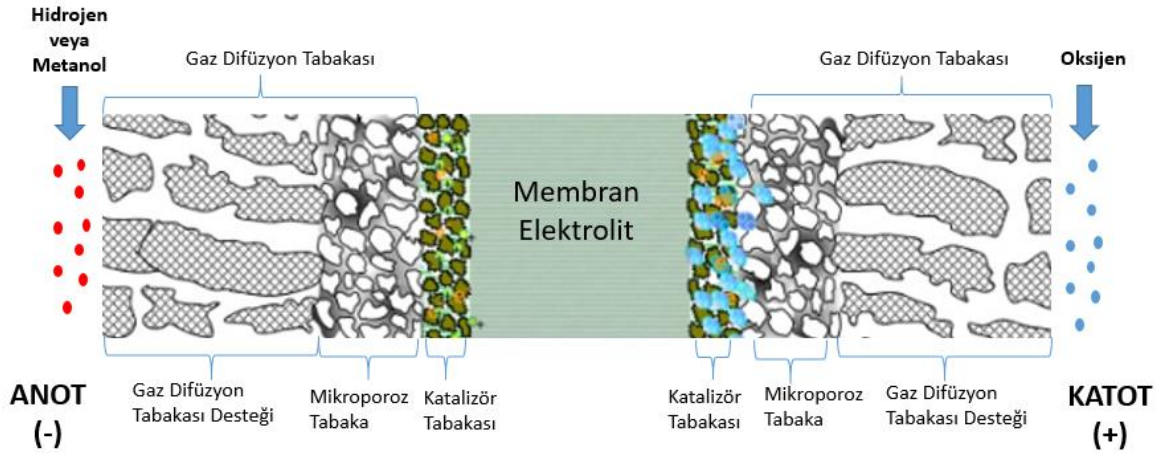
Son plakalar, yakıt hücresi anot ve katot taraflarının her bir ucuna yerleştirilir. Bazen son plakalar, bir tarafında akış kanalları olan akış alanı plakaları olarak da işlev

görür. Yakıt hücresi yığınlarının ağırlığını azaltmak için, son plakalar için genellikle alüminyum ve polimerler gibi sağlam ancak hafif malzemeler kullanılır [57].

6.5. Membran Elektrot Bileşkesi (MEB)

6.5.1. Gaz Difüzyon ve Elektrot Tabakaları

Membran Elektrot Bileşkesi kendi içerisinde karşılıklı destek tabakaları, mikroporoz tabakalar (MPT) ve katalizör tabakalarının ortasında hücreyi ikiye bölen polimer membran elektrolitten oluşur. Destek tabakası ve MPT birlikte gaz difüzyon tabakasını (GDT) oluşturmaktadır. Klasik bir MEB'e ait dizilim Şekil 6.3'de gösterilmektedir. Destek tabakası olarak genellikle karbon fiber yapıda karbon kumaş veya karbon kâğıt gibi yüksek poroziteye (yaklaşık %70) ve iyi elektriksel iletkenliğe sahip malzemeler kullanılmaktadır. MPT, GDT'nin performansında çok önemli bir yere sahiptir. MPT destek tabakası üzerindeki poroziteyi değiştirerek hem su hem de gaz reaktantlarının taşınımını kolaylaştırır. Aynı zamanda katalizörün destek tabakasına doğru penetre olmasını engelleyerek katalizör tabakası için destek görevi görür. MPT karbon ve bağlayıcının (PTFE gibi) uygun solvent içerisinde çözülerek oluşturulan çamurun, destek tabaka üzerine kaplanması ve termal işleme tabi tutulması ile oluşturulur. Bu kısımdaki karbon ve PTFE'nin kompozisyonu yakıt hücresi performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Çalışmalar, %15-20 PTFE içeren bir MPT'nin en iyi performansı sergilediğini göstermiştir [57]. MPT içerisinde kullanılan karbon malzeme yine yüzey alanı ve çalışma etkinliği açısından önem arz etmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalarda genel olarak Ketjen Black, Acetylene Black, Black Pearl, Vulcan XC-72 gibi yaygın olarak kullanılan karbon malzemelerden yararlanılmaktadır [60].



Şekil 6.3. Membran Elektrot Bileşkesi (MEB) Yapısının Şematik Gösterimi

Anot ve katot katalizör tabakaları ise sırasıyla hidrojen veya metanol gibi yakıtların oksidasyon reaksiyonunun ve OİR'nin gerçekleştiği bölgedir. Katalizör tabakasının iyon ve elektron aktarımının, gaz reaktantların taşınımının ve oluşan suyun tahliyesinin kolaylığı gibi konularda üstün özellik göstermesi beklenir. Katalizör tabakası hidrofilik veya hidrofobik karakterde olabilir. Bu kısım genellikle 50 μm 'den daha az kalınlıkta olup ince tabakalardır, esas olarak katalizör tozlarından, yakıt hücresi tipine göre iyonomerlerden (Nafyon çözeltisi gibi) ve politetrafloroetilenlerden (PTFE)'den oluşur [57].

Yakıt hücresi tipi ne olursa olsun, katalizör tabakası molekülleri iyonlara ve elektronlara ayırmada çok etkili olmalı, yüksek elektronik iletkenliğe ve yüksek yüzey alanına sahip olmalı, üretilebilme ve bulunabilme kolaylığı sağlamalı, yeterli gözenekliliği ile reaktant gazların taşınması için geçişler sağlamalı, açığa çıkan suyu ortamdan tahliye edebilecek özellikte ve en önemlisi düşük maliyetli olmalıdır. Genel olarak KT iki tür özellikte olup hidrofobik ve hidrofilik karakteristik sergilemektedir. Burada iyonomer ve PTFE bileşim oranı, yakıt hücresi performansını büyük ölçüde etkiler [33].

Bugüne kadar, PEM yakıt hücrelerinde en aktif ve yaygın olarak kullanılan katalizörler, Pt bazlı katalizörlerdir. Maliyet, kirliliklere/kirleticilere karşı hassasiyet ve yakıt hücresi çalışma koşulları altında yetersiz stabilite/dayanıklılık gibi çeşitli zorluklar ortaya koymalarına rağmen, Pt bazlı katalizörler, mevcut PEM yakıt hücresi teknolojisinde en pratik seçim olarak kabul edilmektedir [57].

Mevcut karbon destekli Pt katalizörleri, OİR'ye karşı en aktif katalitik aktiviteye sahip olmalarına rağmen, aktivite ve stabilite açısından hala tam olarak tatmin edici

değildirler. Son yıllarda, katalizör çalışmalarının odak noktalarından biri daha aktif ve dayanıklı katalizörler geliştirmek olmuştur [53].

OİR için birçok türde Pt esaslı elektrokatalizörler geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak Pt-Fe, Pt-Co ve Pt-Ni gibi ikili alaşım katalizörleri verilebilir. Fakat anot kısmında kullanılan Pt esaslı katalizörler, yakıttaki karbon monoksit (CO) ve hidrojen sülfür (H_2S) gibi safsızlıklara karşı çok hassastır. Bu nedenle, karbon destekli Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Mo ve Pt-Au dahil olmak üzere çeşitli CO toleranslı katalizörler geliştirilmiştir. DMYH'leri için Pt-Ru kombinasyonu, katalizör zehirlenmesini ve deaktivasyonu önlemeye yardımcı olmada bilinen en etkin katalizördür [40].

Bu katalizör partikülleri (boyut ~2-6 nm), aktif yüzey alanını arttırmak için partikül büyüklüğü 20–50 nm olan destekler üzerinde dağıtılır. En yaygın olarak kullanılan destekler, geniş yüzey alanları ve iyi elektronik iletkenliğin yanı sıra kimyasal ve termal kararlılıkları iyi olan karbon malzemelerdir. Yaygın olarak kullanılan karbon destek malzemeleri karbon siyahları, karbon nanotüpler ve karbon nanoliflerdir. Bununla birlikte, bu tür karbon desteklerin bir dezavantajı, özellikle yüksek sıcaklıktaki işlemlerde, PEM yakıt hücresi çalışma koşulları altında elektrokimyasal kararsızlıklarıdır. Bu durum karbon korozyonu olarak adlandırılır. Karbon desteğin korozyona uğraması, katalizörün partikül izolasyonuna ve KT'nin deaktivasyonuna neden olarak yakıt hücresi performansının düşmesine neden olur. Son yıllarda, bu sorunun üstesinden gelmek ve karbon olmayan destek malzemelerinin araştırılması için çok çaba sarf edilmiştir. Bu yeni destek malzemeleri arasında metal oksitler, karbürler ve nitrürler yer almaktadır. Bu desteklerle bir miktar performans elde edilmiş olsa da, OİR aktivitesi ve yakıt hücresi performansı açısından hala karbon destekler kadar iyi değildir [57].

Katalizör tabakası hazırlamak için genellikle ilk etapta süspansiyon şeklinde katalizör mürekkebi ya da çamuru olarak adlandırılan karışımın hazırlanması gerekmektedir. Tipik olarak, bir katalizör çamuru, katalizör desteği, iyonomer, çözücü ve katkı maddesi (PTFE, gözenek oluşturu, vb.) içerir. Genel olarak, bir MEB aşağıdaki üç yöntemle hazırlanabilir;

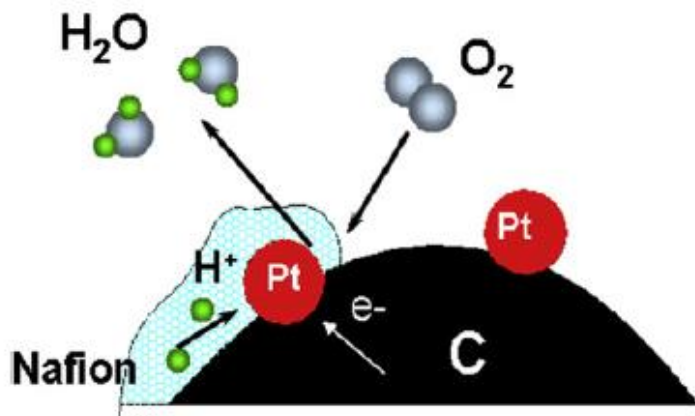
- i. KT'yi doğrudan bir membran üzerine kaplayarak katalizör kaplı membran (KKM yöntemi),
- ii. KTYi bir teflon gibi bir substrat üzerine kaplayarak ve ardından bir membran üzerine transferi ile (Dekal yöntemi)

iii. GDT üzerine KT'yi kaplayarak katalizör kaplı substrat (KKS yöntemi)

Bu farklı yüzeylere kaplama işlemi için en yaygın kullanılan teknikler ise, saçırma biriktirme (Sputter deposition), iyon ışını destekli biriktirme (ion-beam assisted deposition), doctor blade ile kaplama, serigrafi, mürekkep püskürtmeli baskı (inkjet printing), hava veya gaz yardımıyla püskürtme (spraying), elektropüskürtme (electrospraying) ve ultrasonik püskürtmedir (ultrasonic spraying) [61].

Tüm bu yapılar ayrı ayrı elde edildikten sonra katalizör-membran temasında daha fazla iyileştirme için, membran, elektrotlar arasına 130 ila 155°C sıcaklıkta, 100 bara kadar basınçlarda ve 1 ila 5 dakika presleme sürelerinde sıcak preslemeye tabi tutularak montaj işlemi tamamlanır ve son hali ile MEB elde edilir [33].

Bu aşamada bahsedilmesi gereken önemli konulardan biri de “üçlü faz sınırı (ÜFS)” bölgeleridir. Bir elektrot içerisindeki katalizör miktarının artması yerine bu ÜFS alanlarının artması performansı net olarak etkilemektedir. Bu alanlarda katalizör, iyonomer ve reaktant temas halindedir. Böylece katalizöre gelerek reaksiyona giren reaktantın açığa çıkardığı iyonlar iyonomer kısma geçer. İyonomer yapısı MEB oluşturulduktan sonra katı elektrolit ile temas eder konuma gelir. Ayrıca benzer yapıda olduklarından bu açığa çıkan iyonun aktarımı kolaylaşır. Bu kapsamda ÜFS'nin genişletilmesi performans açısından oldukça önemlidir. Şekil 6.4'de bir hidrojen beslemeli, Nafyon® iyonomer çözeltisi ile hazırlanmış Pt katalizöre sahip elektrot için ÜFS'nin şematik gösterimi verilmiştir [57].



Şekil 6.4. Üçlü faz sınırı bölgesinin şematik gösterimi [60]

6.5.2. Polimer Elektrolit Membranlar (PEM)

Membran elektrolit, elektronların anottan katoda taşınması için harici bir iletken tel ile bağlanan katot ve anot elektrot arasında sıkıştırılmış halde yakıt hücresi sisteminde yerini alır. Yakıt hücresi membranları, yüksek iyonik iletkenlik, elektronik olarak yalıtkanlık, yüksek mekanik stabilite, bir yakıt hücresinin çalışma koşulları altında yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yakıt hücresinde kullanılan reaktantların membran boyunca karşıt bölgelerine sızmasını engellemek ve düşük maliyetli olmak gibi temel gereksinimleri karşılamalıdır [57].

Kullanılan yakıt hücresi tipine göre asidik veya bazik karakterde olabilmektedir. Genel olarak asidik karakterli polimer elektrolitler proton değişim, bazik karakterli olanlar ise anyon değişim membranlar olarak adlandırılmaktadır.

6.5.2.1. Proton Değişim Membranlar (PDM)

Asidik karakterli olan PEMYH'da genel olarak tercih edilen membran yapısı, Nafyon® ticari ismine sahip proton iletken özellikteki polimerik malzemelerdir. Perflorlu iyonomerik membranlar, monomerlerin polimerizasyonu ile hazırlanır. Nafyon® iyonomerleri, E. I. DuPont Company tarafından geliştirilmiş ve üretilmiştir. Bu malzemeler, perflorlu bir vinil eter komonomerinin tetrafloroetilen (TFE) ile kopolimerizasyonu ile üretilir. Nafyon® iyonomerleri genellikle gerekli kalınlıktaki tabakalara ekstrüde edilebilen termoplastik $-SO_2F$ öncü formundan yola çıkarak hazırlanır. İyonik gruplar arasındaki güçlü etkileşimler, eriyik işlemenin önünde bir engeldir. Bu yüzden elde edilen filmler ekstrüzyon sonrasında, yeterince konsantre bir sulu asit çözeltisine batırılmasıyla $-SO_3H$ formunda elde edilir. Sülfonil florür öncüsünün ekstrüzyonu, makine yönünde mikroyapısal oryantasyona neden olarak kümelenmiş morfolojiye sahip olmasına neden olabilir. Ayrıca, bu yönlendirme iyonomer formunun şişme ve elektriksel iletkenlik özelliklerini etkileyebilir. Son haliyle bu yapı PFSA yapısı olarak adlandırılmaktadır [62].

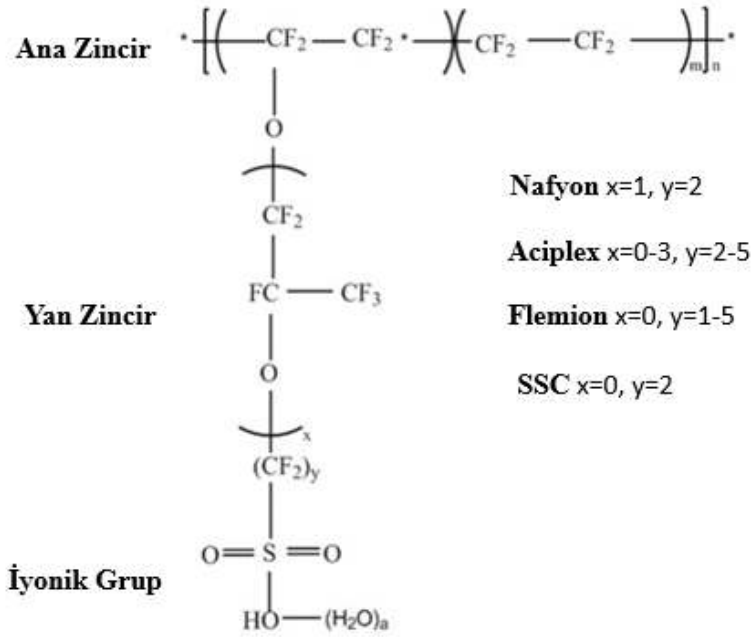
Nafyon® tipi membranlar başlangıçta klor endüstrisinin ihtiyaçları için geliştirilmiştir. Bu tür membranlara sahip klor hücreleri yaygın olarak tanıtılmıştır. Klor dışında ikinci ana elektroliz ürünü olarak çok saf alkali verirler. Bu membranların ortaya çıkışından çok kısa bir süre sonra, onları içeren yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar başlamıştır [62].

Performansı geliştirmek için, standart Nafyon 115 membranları (125 µm) ve ince Nafyon 112 (50 µm) membranları geliştirildi. Sonrasında daha ince yapılar geliştirildi

(Nafyon 111, 25 μm), ancak bu tür membranlara sahip hücreler, gazların karışmasını neden olan kusurları nedeniyle başarısız oldu. Yürütülen testler, membran kalınlığının yanı sıra polimerin eşdeğer ağırlığının da hücre parametrelerini etkileyeceğini gösterdi. Örneğin, Nafyon 1035 membranlı hücreler (87 μm kalınlıkta, eşdeğer ağırlık 960), Nafyon 112'li hücrelerden (eşdeğer ağırlık 1100) daha üstün performans göstermekteydi [33]. Nafyon® tipi membranlı yakıt hücreleri genellikle 80 ila 90°C sıcaklıkta çalıştırılır. Membranların yeterli bir su içeriği, hücreye sağlanan reaktant gazların, hücreninkinden biraz daha yüksek (5 ila 10°C) bir sıcaklığa sahip sudan geçirilerek su buharı ile doyurulmasıyla yapılan sürekli nemlendirme ile güvence altına alınmalıdır. Bu membranların çalışma performansı, sıcaklığa, optimum nemlendirme koşullarına, membran kalınlığına ve yakıt hücresinden çekilen akıma bağlıdır [33].

Bu tipteki tüm membranların genel bir dezavantajı ise, daha önce bahsedildiği gibi karmaşık üretim sürecine sahip olmaları ve buna bağlı yüksek maliyetleridir [33].

Yaygın olarak kullanılan diğer ticari örnekler de mevcuttur. Flemion, Aciplex, Gore-select® ve SSC gibi membranlar sırasıyla Asahi Glass, Asahi Chemicals, Gore & Associates ve Dow Chemical Company tarafından geliştirilen membranlardır. Aslında bu perflorlu iyonomerler, genellikle iyonomerik yan zincirlerde küçük değişiklikleri olan benzer kimyaya sahip ürünlerdir. PTFE esaslı olmaları, bu ana omurganın mükemmel kimyasal kararlılığını ve iyi mekanik mukavemetinden yararlanılmak istenmesinden kaynaklanmaktadır [64]. Şekil 6.5'de farklı zincir uzunluğu sayılarının değişimine göre bu yapıların hangi ticari modeli temsil ettiği gösterilmektedir.

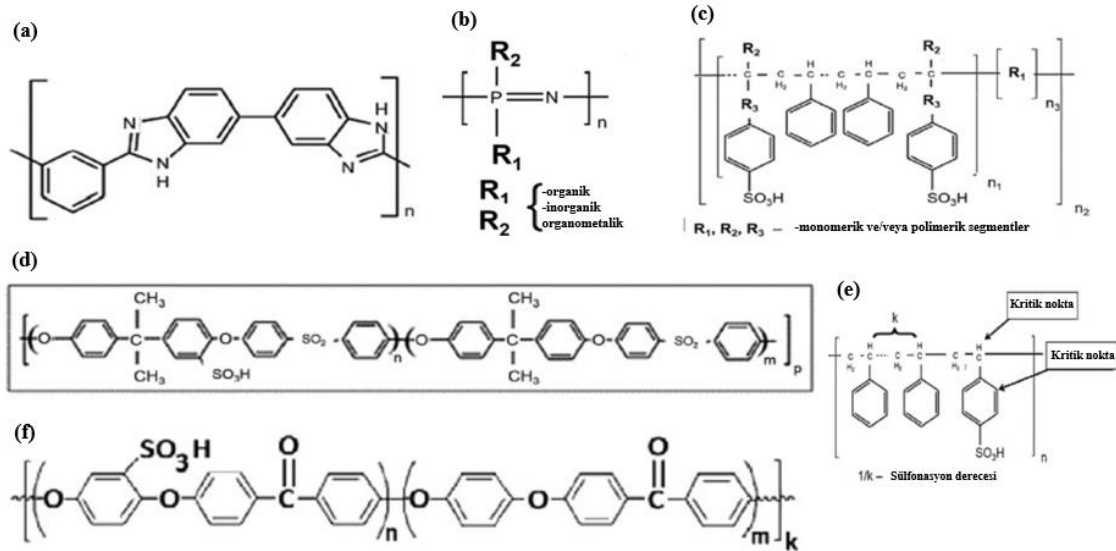


Şekil 6.5. PFSA iyonomerlerin genel kimyasal yapıları [67]

Bu yapıların yan zincir molekülleri malzemenin genel yapısı içinde "kümelenme" eğilimindedir. İyonik grubu temsil eden sülfonik asit gruplarının önemli bir özelliği, yüksek oranda hidrofilik olmalarıdır. Bu, hidrofobik bir madde içinde hidrofilik bölgeler oluşturulduğu anlamına gelmektedir. Bu durum yapı içerisinde mikrofaz ayrımının gerçekleşmesine neden olur. Sülfonatlı yan zincir kümelerinin etrafındaki hidrofilik bölgeler, malzemenin kuru ağırlığını %50'ye kadar artıracak büyük miktarlarda suyun emilmesine yol açabilir. Bu su emilimi, buralarda hidratlı bölgeleri oluşturur. Bu hidratlı bölgelerde, H^+ iyonları SO_3^- grubuna nispeten zayıf bir şekilde çekilir ve hareket edebilir. Bu, esasen yapının seyreltik bir asit çözeltisi gibi davranmasını sağlar. İyi hidratlanmış bir elektrolitte, her SO_3^- yan zinciri için yaklaşık 20 su molekülü eşleşebilir. Bu tipik olarak yaklaşık $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik verecektir. Su içeriği düştükçe, iletkenlik aşağı yukarı doğrusal bir şekilde düşer [63].

Yakıt hücresi çalışmaları için PFSA yapısı dışında alternatif membranlar da geliştirilmiştir. Temsili örnekler arasında polibenzimidazol (PBI) esaslı membranlar, aromatik polifenilsülfon ve sülfonatlı polieter eter keton (sPEEK) gibi membranlar, fosfonik bazlı membranlar ve polistiren sülfonik asit (PSSA) membranlar bulunur. bu alternatif membranların kimyasal yapıları Şekil 6.6'da gösterilmektedir. Bu yapılar genellikle $100-140^\circ\text{C}$ gibi daha yüksek sıcaklık ile çalıştırılmak istenen PEMYH'lerinde

termal dayanımlarının iyi olması sebebiyle tercih edilmektedir. Ayrıca bu yapılar karbon iskeletine sahip aromatik yada alifatik zincirlerden oluşmaktadır. Bu sayede daha düşük maliyetlerde ve kolay üretimleri mümkündür [64].



Şekil 6.6. (a) Polibenzimidazol (PBI), (b) Fosfonik asit, (c) Polistiren sülfonik asit (PSSA), (d) Polifenil sülfon (PFS), (e) Polifosfazen ve (f) Sülfolanmış poli(eter eter keton)(sPEEK) membranların kimyasal yapıları [64]

6.5.2.2. Anyon Değişim Membranlar (ADM)

Anyon iletken membranlar, tipik olarak sabit katyonik fonksiyonel grupların bağlı olduğu bir polimer omurgasından oluşur. Bu katyonik gruplar, katottan anota doğru membran boyunca hidroksit iyonlarının aktarılmasını sağlarlar. Eski tip alkali yakıt hücrelerinde sıvı elektrolitler kullanılmıştır. Özellikle yakıt olarak metanol kullanılması durumunda, metanolün parçalanması sonucu açığa çıkan sıvı elektrolit ile birleşerek metal karbonatlarını oluşturmaktadır. Karbonatlaşma problemi, gözeneklerin tıkanmasına, kütle transferinin zorlaşmasına ve hücre performansının bozulmasına neden olmaktadır. Malzeme ve polimer teknolojisindeki gelişmeler sıvı elektrolitten kaynaklı problemlerin çözümü için katı anyonik iletken polimerlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalara hız kazandırmıştır [65].

Mevcut yapılar için çözülmesi gereken ana iki problem daha söz konusudur. Birincisi OH⁻ iyonu H⁺ iyonuna göre daha düşük difüzyon katsayısına sahip olduğundan

bu tip membranların yüksek performans gösterebilmesi için daha yüksek iyon değiştirme kapasitelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek iyon değiştirme kapasitesi ise aşırı polimer şişmesine ve polimerin mekanik dayanıklılığının kaybedilmesine neden olmaktadır. İkincisi ise yüksek pH gibi zorlu koşullar ve yüksek sıcaklıklarda stabilitenin korunmasını sağlamak gereklidir. Çünkü iletkenliğin doğrudan ilişkili olduğu fonksiyonel gruplar ve polimer iskeletinin mekanik ve kimyasal stabilitesi OH^- iyonlarının ataklarına maruz kalabilirler. Bu yüzden, iyonik iletkenliğin artırılması ile birlikte termal ve mekanik dayanımların artırılmasına yönelik çalışmalarında eş zamanlı yapılması gerekmektedir [65]. Ticari firmalar tarafından geliştirilmiş bilinen katyonik ve anyonik membranların iyonik iletkenlik ve kalınlık değerleri Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. Ticari markalara ait bazı yakıt hücresi membranlarının kalınlık ve iyonik iletkenlik değerleri [66]

Tür	Membran (Marka Adı)	Üretici Firma (Ülke)	Kalınlık (μm)	İletkenlik (mS/cm)
Katyon	Nafyon 117	Dupont, ABD	183	$76,5 \pm 1,7$
	Nafyon 212	Dupont, ABD	50,8	$157 \pm 2,1$
	Gore Select®	Gore, ABD	18	100
	Gore Select®	Gore, ABD	35	96
Anyon	Fumasep® FAA-3	Fumatech, Almanya	45-50	40-45
	Tokuyama A201	Tokuyama, Japonya	28	42
	Sustainion® 37-50	Dioxide Materials, ABD	50	70

ADM’lerin de genel olarak ticarileşmesi yolunda aşılması gereken sorunları bulunmaktadır. Bunlardan en temel olanları yüksek iyonik iletkenlik ve mekanik dayanımı yüksek membranların eldesidir. Bunun yanı sıra PEMYH’de bulunan Nafyon® çözeltileri gibi bir iyonomer yapısı bulunmaması ADMYH’lerin güç yoğunluğunun artırılmasına mani olmaktadır. İyonomer, membran ile katalizör tabakasındaki reaksiyon bölgeleri arasında bir iyon taşıma yolu oluşturan ADMYH’lerinin önemli bir bileşenidir. Daha önce yapılan bazı araştırmalarda ADMYH uygulaması için MEB yapımında, Nafyon® esaslı iyonomerler uygulanmaya çalışılmıştır [7,26,67]. Nafyon® proton iletken özellikte olduğundan OH^- iletimine dayanan ADMYH’de uygulanabilirliği sınırlı olmuştur.

Farklı yapılar ile denemeler yapılarak bu sınırlamaların ötesine geçilmeye çalışılmıştır. Örneğin Matsuoka ve ark. [68], alkalın doğrudan alkol yakıt hücreleri için iyonomer olarak kuaternize poli(4-vinil piridin) kullanarak bir MEB üretmiştir. Fakat elektrotlardaki iyonomer tarafından aşırı su alımının, aktif katalitik bölgelerin tıkanması sonucu performans kaybına yol açtığı gözlemlenmiştir. Kuaternize florlanmış kopoli(arilen eter) iyonomerleri Zhou ve ark. tarafından incelenmiştir [69]. Ana iskelette oktafloro-bifenil gruplarının mevcudiyeti nedeniyle daha fazla hidrofobiklik sergilemiştir. Matsumoto ve ark., KOH katkılı polibenzimidazol (PBI) ve karbon nanotüpler (CNT'ler) üzerinde biriktirilmiş platin nanopartiküller içeren bir katalizör mürekkebi hazırlanmıştır. Anyon değişim iyonomer (ADI), katalizör arayüzünde mükemmel kütle transferini destekleyerek ve H₂/hava beslemesi altında 256 mW cm⁻²'lik bir güç yoğunluğu elde edilmiştir. Böylece anot ve katot katalizör katmanlarına benzer yapıda ADI'nin eklenmesinin, MEB'in arayüzey direncini azalttığını ve böylece performansı iyileştirdiğini bu çalışma ile desteklemişlerdir [70].

Yang ve ark.'ları, ağırlıkça %5'lik bir As-4 solüsyonu ve A201 membranını (Tokuyama Corporation, Tokyo, Japonya) kullanarak iyonomer içeriğine ve kullanılan solvent tipine göre bir optimizasyon çalışması gerçekleştirmiştir. Tek bir hücre kurulumu ile H₂/O₂ beslemesi yapılarak %100 bağıl nem ortamında 358 mW cm⁻²'lik bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Çalışma sonunda, katalizör tabakasının gözenek yapısındaki sürekli iyonomer ağının, iletim difüzyon kanalları sağladığı ve böylece katalizör verimliliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Genel olarak, uygun bir ÜFS oluşumu, maksimum katalizör kullanımı için esas olduğu, fakat çok fazla iyonomer içeriğinin, yüzey gözeneklerinin tıkanmasına ve elektrot yüzeyinin korunmasına neden olduğu ve böylece katalizörlerin kullanım verimliliğini azalttığı tespit edilmiştir. İyonomerlerin kullanımı, katalizörü düzgün bir şekilde kaplayacak, ancak gaz difüzyonunu engellemeyecek şekilde olması gerektiği vurgulanmıştır [71].

Ahlfield ve ark.'ları farklı moleküler ağırlıklara sahip iyonomerlerin ADMYH'nin performansı üzerindeki etkisini inceleyerek düşük moleküler ağırlıklı iyonomerlerin kullanımının yakıt hücresi performansını iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, hidrofobik blokların eklenmesi yoluyla sistematik faz ayrımının teşvik edilmesinin iyon iletimi ve gaz difüzyon kanalları oluşturacağını belirtmişlerdir [72].

Liang ve ark.'ları elektrot tasarımının optimizasyonunda iyonomerin Pt/C yapısını çevreleyen ağ kabuğunun şeklinin önemini ortaya çıkarmışlardır. Bir hidrofilik iyonomer,

elektrotun taşmasına ve gaz taşıma özelliklerine müdahale edebilecek büyük miktarda suyu adsorbe edebilir ve desorbe edebilir. Hidratlı bir durumdaki iyonomerlerin, aşırı genişleme nedeniyle izole edilmiş kümelenmeler oluşturarak ADMYH performansını bozabileceği göz önüne alındığında, iyonomerin çapraz bağlama hareketsizleştirme stratejisi, elektronların verimli bir şekilde üretilmesini ve taşınmasını sağlayarak yukarıdaki sorunu hafifletebileceğini belirtmişlerdir [73].

Park ve ark.'ları yaptıkları çalışmada klasik PVA'nın kuaternize edilmesiyle hazırlanan QPVA yapısını çözelti halinde, çapraz bağlayıcı görevi yapan gluteraldehit (GA) ile birlikte katalizör çamuru içerisine iyonomer olarak katmışlardır. Çapraz bağlanmanın kuruma esnasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Pt/C miktarını temel alarak %25 iyonomer içeriğinin en etkin yüzey alanının eldesini sağladığını, döngüsel voltametri ile belirlemişlerdir. Yine bu oranda iyonomer ile oluşturulan MEB'in H₂/O₂ beslemesi ile 50°C'de yapılan testlerinde en yüksek güç yoğunluğuna (172,8 mW cm⁻²) sahip olması birbirini doğrular niteliktedir [74].

Sonuç olarak iyonomer içeriği, ADMYH'lerde her iki elektrotta da su yönetiminin kontrol edilmesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Örneğin, iyonomerlerin katottaki daha yüksek İDK, OH⁻ iyonik iletkenlik direncinde bir azalmaya ve dolayısıyla hücre performansının artmasına neden olurken, anottaki nispeten düşük iyonomer İDK'sı, iyonomer çözünmesi ve anot taşmasını engellemektedir. Bu nedenle, alkali özellikte çalışan yakıt hücreleri için uygun tasarıma, iyonomer açısından dikkat edilmesi gerekmektedir. Tablo 6.2'de, elektrot tasarımlarında kullanılan ticari ürün örnekleri verilmektedir [66].

Tablo 6.2. Elektrot tasarımında kullanılan bazı mevcut ticari iyonomerler

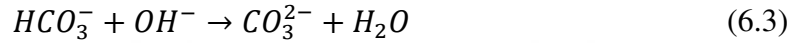
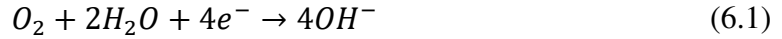
Üretici Firma	İyonomer Ticari İsim
Surrey	SION1
Tokuyama, Japonya	AS-4
Fuma, Almanya	Fumion/FAA-3-SOLUT-10
Xergy, ABD	Pention™/Pention-D72
Dioxide Materials, ABD	Sustainion®/XB-7

Sistem için su yönetimi ve CO₂'ye maruz kaldığında karbonatlaşma, ADMYH'lerin performansını önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. ADM'ler su varlığında OH⁻ iyonlarını iletir. Katotta üretilen OH⁻ iyonları, ADM'den geçerek anoda gider ve burada H₂O üretmek için yakıt ile reaksiyona girer. Bu reaksiyona, harici bir yükten katoda geçen ve elektrik üreten elektronların salınması eşlik eder. Membranların nemlendirilmesi veya su içeriği, OH⁻ anyonunun membranlar boyunca hareketliliğini belirler. Bu yüzden, iyon iletken membranların nemlendirme seviyesini ve su taşıma özelliklerini kontrol etmek gerekmektedir. Uygun çalışma koşullarını sürdürmek için su aktarımı etkin bir şekilde kontrol altında tutulmalıdır. Etkin olmayan su yönetimi, su baskınına ve dehidrasyona sebep olabilir. İlk durum anotta kütle transferini zorlaştırırken, ikinci durum membranın dehidrasyonuna ve hatta degradasyonuna neden olur. Kuru bir membran, zayıf OH⁻ iletkenliğine neden olur ve bu anot tarafındaki reaksiyon hızını olumsuz etkiler. Ayrıca, hücrenin omik direnci büyük ölçüde artar. Membran iletkenliği, tamamen hidratlandığında yaklaşık 300 kat yükselir ve bu nedenle hidratlı bir membranın muhafaza edilmesi, yakıt hücresinin performansının sürekliliğini sağlamak açısından önemlidir [66].

Normalde, membran içindeki suyun hareketi, her iki tarafta gerçekleşen su aktivitesindeki farklılık nedeniyle difüzyonla gerçekleşir. Ayrıca, ADMYH'lerde su farklı görevler üstlenir. Katotta su bir reaktant olarak hareket ederken, anotta bir reaksiyon ürünüdür. Çoğu durumda, daha yüksek iletkenlik isteniyorsa, iyon difüzyonunu destekleyen membrana daha fazla su alımı sağlanmalıdır. Membranların su alımı, iletkenliği ve seçiciliği arasındaki korelasyon şu şekilde açıklanabilir. Su alımı arttıkça gözenekler ve kanal boyutları artacaktır, dolayısıyla kanalların boyutu arttıkça iyon hareketliliği artacaktır [66].

Huo ve ark.'ları. akım yoğunluğunun anottaki su dağılımı için en etkili faktör olduğunu belirtmiştir. Daha yüksek akım yoğunluğu, anot tabakasındaki akış kanallarının tıkanmasına neden olabilecek daha yüksek bir su üretim hızı ile sonuçlanır. Su baskını, gazın yüksek bağıl nemi ve düşük sıcaklıklar gibi düşük akım yoğunluğu koşullarında da meydana gelebilir. Öte yandan, aşırı su absorpsiyonu, iyon iletimini ve membran stabilitesini azaltarak ADM'nin şişmesi ile potansiyel bir risk (örneğin mekanik özellikler) oluşturabilir. Bu nedenle, membran ve elektrotun su ile taşmasını veya kurumasını önlemek için iyonik iletkenlik ve su absorpsiyonu arasında bir denge sağlamak önemlidir [75].

ADMYH performansının düşmesini engellemek için, suyun dışında CO₂ kontaminasyonu nedeniyle membranın iyonik iletkenliğini korumak gerekmektedir. Katoda saf oksijen beslendiğinde, OH⁻ üretilir ve yük taşıyıcı olarak hareket eder. Saf oksijen yerine hava kullanıldığında, OH⁻'nin CO₂ ile reaksiyona girdiği bir karbonatlaşma süreci meydana gelir [66]. Karbonatlaşma aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 6.1, 6.2 ve 6.3'te verilmiştir.



Karbonatlaşma süreci geri dönüşümlüdür. ADM'nin OH⁻ iletkenliği ile karşılaştırıldığında, CO₃²⁻ ve HCO₃⁻ iletkenliği düşüktür ve aktarım mekanizması yavaştır. Bunun nedeni karbonat ve bikarbonat iyonlarının OH⁻'den daha büyük olmasıdır. Bu durum, kendi kendini temizleme yoluyla hafifletilebilir, ancak membranın kimyasal stabilitesini ve dolayısıyla hücre performansının stabilitesini etkileyebilir [66].

6.5.2.3. Membran Gereksinimleri

Membran ADMYH'lerin çekirdeğini oluşturduğundan, OH⁻ iyonlarını iyi iletmeli, elektronik olarak yalıtkan olmalı, düşük yakıt geçişi göstermeli ve fiziko-mekanik özelliklerini hidratlı halde muhafaza etmelidir. Aksi takdirde kararlılığın sağlanamaması performansın düşmesine neden olacaktır. Ayrıca üretim yöntemi, malzeme içeriği ucuz olmalı ve toksik özellikte malzemelerin kullanımına gerek duymamalıdır [35].

OH⁻ iyonunun yüksek nükleofilikliği ve bazlığı, kovalent olarak bağlı grupları ve polimer omurgasını bozabilir. Yüksek pH'ın olduğu alkali ortam yalnız ADM'lerin değil, aynı zamanda elektrot içerisinde bulunan iyonomerlerin de kimyasal bozunmasına yol açabilir. Polimere saldırması, polimerin iyonik özelliklerini yok ederken, iyonomere zarar vermesi de katalizör sonrası açığa çıkan iyonların ADM'ye geçmesini zorlaştırır. Bunun sonucunda membranın iletkenliği azalır, genel hücre direnci artar ve sistemin ömrü azalır [35].

Bir membran tasarımındaki en önemli görev, iyonik iletkenliğini ($\geq 100 \times 10^{-3}$ S/cm) ve mekanik mukavemetini dikkate almaktır. Fonksiyonel grup yoğunluğunu artırarak membran iletkenliğini arttırmaya, genellikle mekanik mukavemette bir kayıp eşlik eder. Ek olarak, daha ince membranlar, anot ve katot arasında sıfır boşluk

sağlayarak, daha düşük omik kayıplar ve iyileştirilmiş güç yoğunluğu çıkışı sağlar. Ancak membranın ince olması dayanıklılığını da azaltacaktır. İnce membran suyunu kaybedip kurudukça, polimer yapısı bozulabilir ve yakıt geçişi gibi problemler oluşur [35].

Sonuç olarak, yakıt hücresi ortamında verimli olarak çalışacak bir anyonik membran üretmek için çapraz bağlanma, fonksiyonel grup yoğunluğu ve esneklik gibi faktörlerin iyileştirilmesi oldukça önemlidir.

6.5.2.4. Membran Tasarımı

ADM'lerin elde edilmesi üç ana yaklaşıma ayrılabilir.

(1) Fiziksel aşılama: Bu işlemde, hazırlanan membran üzerinde reaktif radikaller üretmek için gama radyasyonuna maruz bırakılır. Oluşan bu noktalardan fonksiyonel grupların bağlanması sağlanır. Bunun için reaktif bölgeler içeren bir kuaterner grupla reaksiyona girmesine izin verilir. Bu işlem sayesinde, kuaterner amonyum veya fosfonyum grupları membran yapısına aşılanmış olur. Varcoe ve ark.'ları tarafından uygulanan bu yöntem ile perflorokarbon membranlara dayalı ADM'ler geliştirilmiştir. Bu yaklaşım uygun ve temiz olmasına rağmen, iyonomer çözeltisi üretememektedir. Membran elektrot bileşkesinin (MEB) hazırlanmasında iyonomer içeriği oldukça kritik bir unsurdur [66].

(2) Kimyasal aşılama: Bu yaklaşımda, kuaterner amonyum fonksiyonel grupları, klorometil veya bromometil grupları ile önceden işlevselleştirilmiş polimer zincirine kimyasal reaksiyon ile aşılanır. Bu yöntemde, işlevselleştirilmiş polimer belirli organik çözücüler içinde çözündürüldüğünden, iyonomer çözeltileri kolaylıkla elde edilebilir. Ayrıca, bu işlem, yüksek iyon iletken ADM'lerin geliştirilmesine izin veren yüksek derecede kuaterner amin ile işlevselleştirilmiş ADM elde edilmesini sağlar. Bu yaklaşım, çeşitli araştırma grupları tarafından geniş çapta benimsenmiştir. Polisülfon (PS) ve benzer yapılar en yaygın olarak kullanılan polimer omurgalarıdır. PS, olağanüstü stabiliteye sahip ticari olarak olgunlaşmış bir üründür ve yüksek mekanik mukavemete sahip esnek bir ince film oluşturma yeteneğine sahiptir [66].

(3) Polimerizasyon: Bu süreçte ADM eldesine, kuaterner-amonyum içeren monomerlerden başlanır ve kuaterner amin grupları ile fonksiyonel hale getirilmiş monomerlerden polimerizasyon reaksiyonları yoluyla sentezlenir [66].

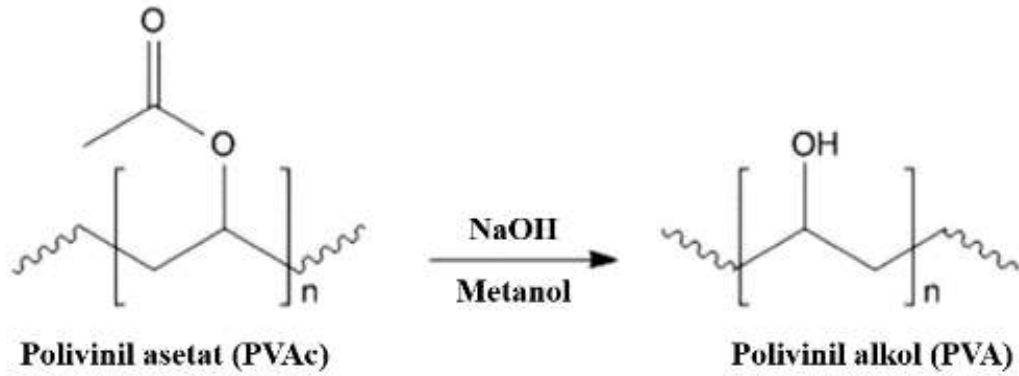
ADM'lerin eldesi için çalışmalar genel olarak Polivinil Alkol (PVA), Polisülfon (PS), Poli(2,6 dimetil 1,4 fenilenoksit), Polibenzimidazol (PBI) ve Polieterimid (PEI) gibi polimerler üzerinden gerçekleştirilmektedir [1-17, 76-91]. Bu yapıların arasında

PVA'yı öne çıkaran durumlar şöyle özetlenebilir. ADM literatürü öncelikle, büyük ölçekli üretime fazla önem vermeden performansı iyileştirmeye (örneğin, daha yüksek iyon iletkenliği, kontrollü su tutma kapasitesi), mekanik ve kimyasal kararlılığı artırmaya odaklanmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş polimerlerin sentezi ve ADM'lerin üretimi uygun şekilde büyütülemezse, daha büyük ölçekli ADMYH yığınlarının ve sistemlerinin geliştirilmesi zor olacaktır. ADM sentezi için en yaygın olarak uygulanan polimer fonksiyonelleştirme yöntemi olan klorometilasyon, $-CH_2Cl$ gruplarını aromatik polimere dahil etmek için büyük miktarda toksik reaktif gerektirir ve bu işlemi endüstriyel ölçekli polimer sentezi için uygun hale getirmez. Klorometilasyona alternatifler sağlamak için çevre dostu sentetik yöntemlere ihtiyaç vardır. Ayrıca, sentetik prosesler, polimer sentezi için minimum adımlarla temel malzemeler ve uygun şekilde ölçeklenebilir yollar olarak hali hazırda mevcut kimyasalları (monomerler ve öncü polimerler) kullanmalıdır. Örneğin, adımli büyüme (kondenzasyon) polimerlerinin sentezi her zaman yan ürünler açığa çıkarır [18,32].

Ayrıca bu yapıları çözültiden dökme gibi işlemler ile hazırlanabilmesi için NMP, DMAc veya DMF gibi hem çevreye hem insan sağlığına zararlı organik çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Ayriyaten N-bromo süksinimid gibi yapılar ile üretimlerine yönelik alternatif çözümler sunulmuştur [83]. Fakat bu yapılarda oldukça ekzotermik reaksiyonlar vermektedir. Bu yüzden büyük çaplı üretim durumunda ciddi önlemler gerekmektedir [92].

7. POLİVİNİL ALKOL (PVA)

Polivinil alkol (PVA), polivinil asetatın (PVAc) kısmi veya tam hidrolizi yoluyla üretilen bir sentetik polimerdir. Hidroksilleme derecesi, PVA'nın fiziksel özelliklerini, kimyasal özelliklerini ve mekanik özelliklerini belirler. PVA polimeri suda yüksek oranda çözünür ancak çoğu organik çözücüye karşı dirençlidir. Suda çözünürlüğü nedeniyle, çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere hidrojel formunda olan PVA'nın çapraz bağlanması gerekir. Fiziksel veya kimyasal çapraz bağlar, su veya biyolojik sıvılar mevcudiyetinde şişmesinden sonra ihtiyaç duyduğu yapısal kararlılığı sağlar. Çapraz bağlanma derecesi ise, sıvı alımı miktarı üzerinde etkilidir ve buna bağlı olarak PVA'nın fiziksel, kimyasal ve difüzyon gibi özelliklerinde değişkenlik gösterebilmektedir [29,93]. Şekil 7.1'de PVAc'dan PVA eldesine dair kimyasal gösterim verilmektedir.

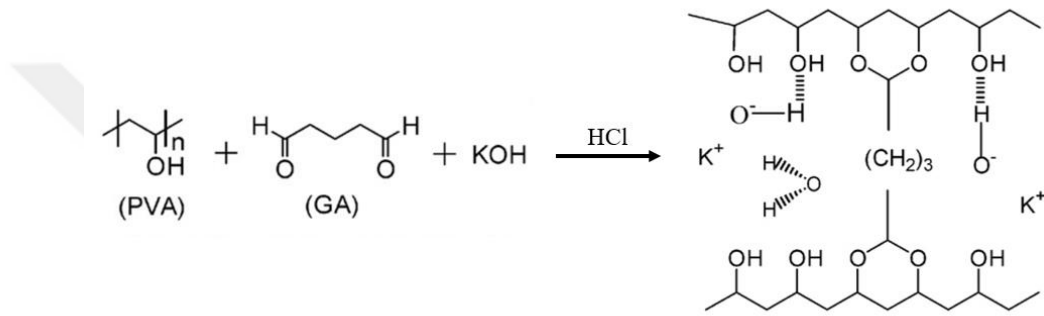


Şekil 7.1. PVAc'den PVA eldesi

PVA'nın organik çözücülere karşı direnci, onu birçok uygulamaya uyarlanabilir hale getirmektedir. Tekstil endüstrisinde, kağıt ürünleri imalatında, gıda ambalajı olarak ve tıbbi ekipmanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PVA filmleri, gıda paketlenme sistemleri için mükemmel bariyer özellikleri sergilemektedir. ABD Sağlık Bakanlığı'na bağlı Food and Drug Administration (FDA-Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından gıda ile yakın temasının sorun teşkil etmediği onaylanmıştır. Tıbbi cihazlarda PVA, biyouyumlu, toksik olmayan, kanserojen olmayan, şişme özellikleri ve biyo-yapışkan özelliklerinden dolayı biyomateryal olarak da kullanılmaktadır [94].

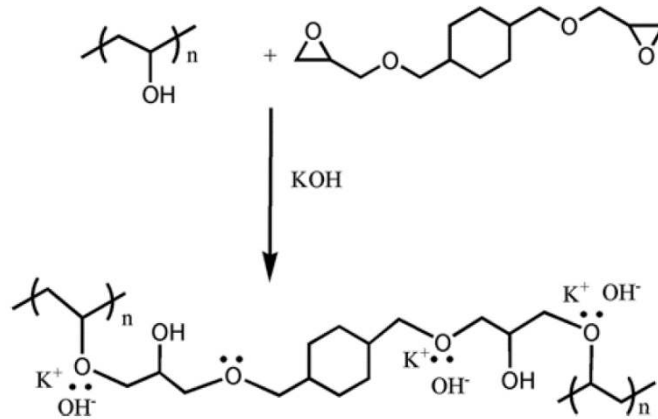
7.1. PVA'nın çapraz bağlanması

PVA'nın çapraz bağlanmasına yönelik çalışmalara bakıldığında ağırlıklı olarak alkali tip yakıt hücreleri için Gluteraldehit (GA) kullanımı karşımıza çıkmaktadır. İlgili reaksiyon aseton ortamında, hidroklorik asit (HCl) katalizörlüğünde, GA çözeltisine PVA polimer membranların batırılarak çözelti içerisinde bekletilmesi ile gerçekleştirilmektedir [17-23]. PVA ile GA arasında gerçekleşen reaksiyonun kimyasal yapısı ve potasyum hidroksit (KOH) katkılanması ile oluşan yapı Şekil 7.2'de gösterilmektedir.



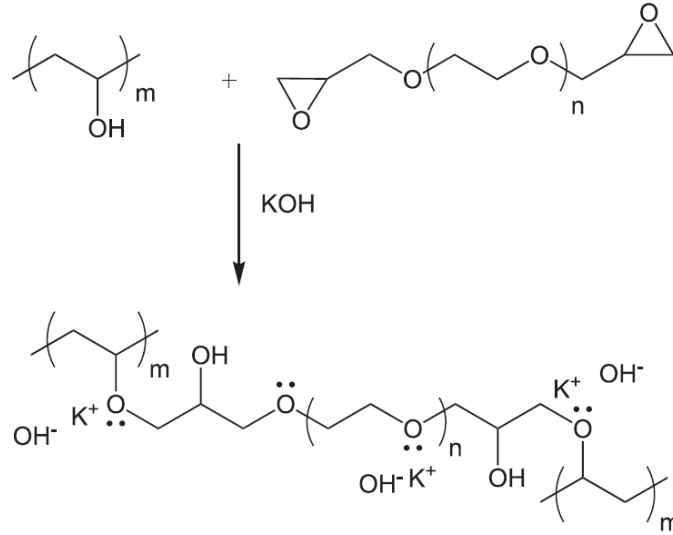
Şekil 7.2. PVA'nın GA ile çapraz bağlanması ve KOH katkılanmasının yapısal gösterimi [95]

Young ve ark. bu yöntemin dışında 1,4-sikloheksan dimetanol diglisidil eter (CHDMG) ile PVA'nın çapraz bağlanma reaksiyonunu KOH ortamında 24 saat süre ile gerçekleştirmiştir. İlgili reaksiyon Şekil 7.3'de verilmektedir [24].



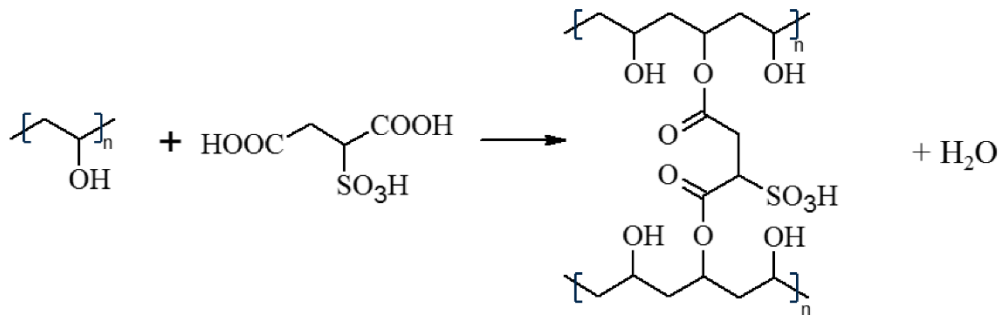
Şekil 7.3. PVA'nın CHDMG ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi [24]

Nijmeir ve ark. yine benzer bir yapı olan poli(etilen glikol) diglisidil eter (PEGDGE) çapraz bağlanma reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. İlgili reaksiyon Şekil 7.4’de verilmektedir [21].



Şekil 7.4. PVA’nın PEGDGE ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi [21]

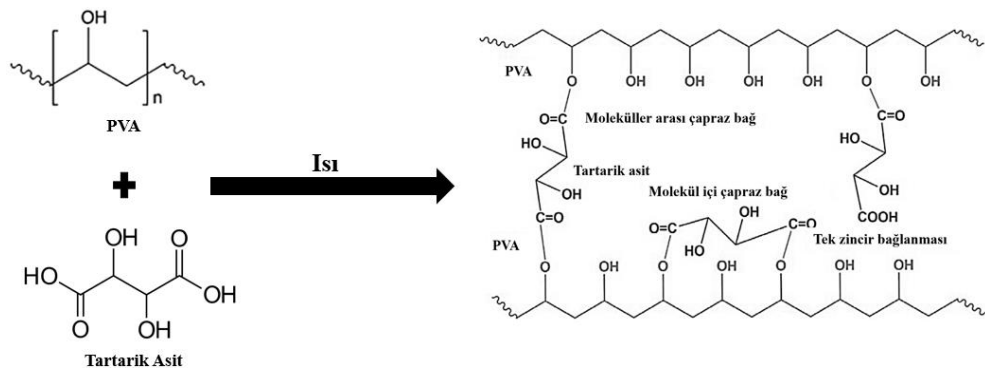
Yang ve arkadaşları ise genellikle asidik karakterde çalışan yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere tercih edilen PVA’nın Sülfosüksinik asit (SSA) yardımıyla çapraz bağlanmasını alkali ortama uyarlamaya çalışmışlardır [25]. İlgili reaksiyon Şekil 7.5’te gösterilmektedir.



Şekil 7.5. PVA’nın SSA ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi [25]

Pramanik ise tüm bu kimyasal yöntemlerin dışında PVA'ya ısıtma-soğutma döngüsü uygulayarak fiziksel çapraz bağlama işlemi gerçekleştirmiştir. Çapraz bağlanma işlemi stabil bir membran oluşturulması açısından gerekli bir işlemdir. Eğer çapraz bağlanma olmazsa membran nemli veya sulu ortamda çok fazla şişecek ve çözülerek yakıt hücresinin çalışmaz hale gelmesine neden olacaktır. Başka bir boyutta, çapraz bağlanma sonrası oluşan üç boyutlu yapı, polimerin içerisinde KOH gibi katkılamaların kalmasını ve iyonik iletkenliğin artmasını sağlayacaktır. Yapılan tüm çapraz bağlanma işlemlerine genel olarak bakıldığında ortamın kompleks kimyasallardan oluşması, uzun sürelerin ve inert ortam gibi koşulları gerektirmesi her seferinde aynı özellikte ve homojen anyon iletken membranlar oluşturmasını zorlaştırmaktadır. SSA ile yapılan çalışmada ise oluşan yapı anyon iletken bir yapı olmadığından çalışmanın verimi düşük değerlerde kalmıştır (5 mW/cm^2 'nin altında). Yine fiziksel çapraz bağlanma işleminde 30°C sıcaklığında elde edilen sonuçlar çok düşük değerdedir (2 mW/cm^2 'nin altında). Membranın yüksek sıcaklıklara dayanıp dayanmayacağına dair bir değerlendirme yapılamamaktadır. Diğer yöntemler pratik olmadığından, çözelti fazı ve kimyasalların giderilmesi için birçok işlem gerektirdiğinden endüstriyel olarak pratik gözükmemektedir [9].

Verma ve ark. konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma yardımıyla tartarik asit (TA) ile PVA'nın çapraz bağlanmasına ilişkin polimer filmler oluşturmak üzere bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen filmlerin termal dayanım ve mekanik özellikleri üzerine karakterizasyonlar yapmışlardır. Çalışma sonunda film üretiminin başarılı olduğu ve kısa sürelerde, pratik bir şekilde dayanıklı polimer filmlerin üretildiği görülmektedir [28]. PVA ve TA'nın çapraz bağlanması reaksiyonu ve olası yan reaksiyonlar (Molekül içi veya tek zincir bağlanması) sonucu oluşan polimer yapısı Şekil 7.6'da verilmiştir.

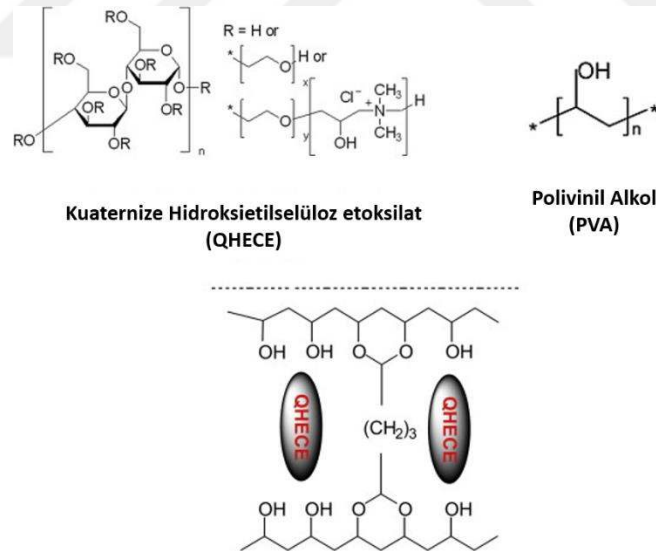


Şekil 7.6. PVA'nın TA ile çapraz bağlanmasının yapısal gösterimi [28]

Bunun yanısıra bu üretim yöntemi toksik kimyasallardan uzaklaşmaya olanak tanımaktadır. Çünkü ortamda sadece biyobozunur PVA ve doğal olarak temin edilebilecek TA bulunmaktadır. İki materyalde suda çözünebilir olduğundan, çözeltiden dökme tekniği kullanılırsa hem zararlı çözücülerin kullanılmasına gerek kalmayacak hem de pratik bir şekilde membranlar elde edilebilecektir. Bu motivasyon ile yola çıkarak, bu yöntemin ADMYH için anyon iletken özellikte membranın geliştirilmesinde kullanılmasına ve yakıt hücresi testleri ile bu alana uygunluğunun belirlenmesine tez çalışması için karar verildi.

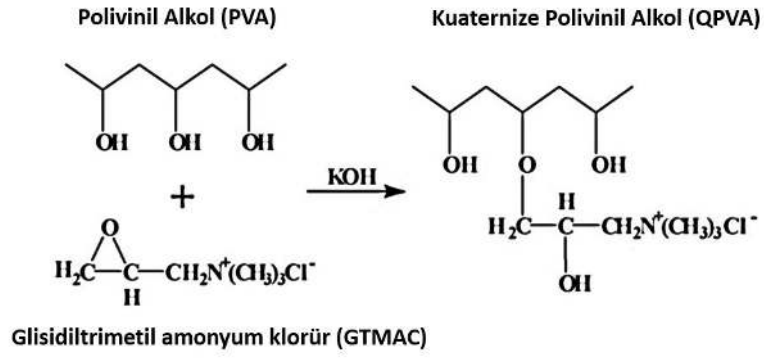
7.2. PVA Modifikasyonu

Qiao ve ark. PVA'nın Kuaternize Hidroksietil selüloz etoksilat yapısı ile modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. ADMYH'de kullanıma yönelik geliştirilen bu yapının iyonik iletkenliğin artması yönünde katkısı olduğu görülmüştür [67]. İlgili yapının şematik gösterimi Şekil 7.7'de verilmektedir.



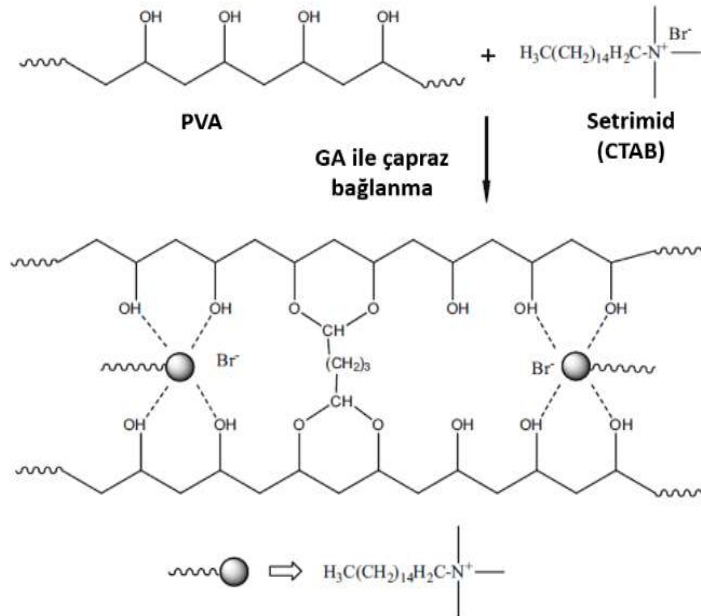
Şekil 7.7. PVA'nın QHECE ile modifikasyonuna ait moleküler gösterim [67]

PVA'nın iyonik iletkenlik özelliğinin artırılmasına yönelik literatürde en sık kullanılan modifikasyon ajanı Glisidil trimetil amonyum klorür (GTMAC)'dür [96]. PVA polimeri ile gerçekleşen modifikasyon sonrası oluşan yapı Şekil 7.8'de verilmektedir.



Şekil 7.8. PVA'nın GTMAC ile kuaternizasyonuna ait moleküler gösterim [96]

Gopi ve Bhat ise hidrojen beslemeli alkali yakıt hücresi membranını geliştirmek üzere PVA ile Setrimid (CTAB)'i çözelti ortamında karıştırarak etkileşimlerini sağlamışlardır. Farklı oranlarda modifikasyon ajanı içeren örneklerin iyonik iletkenlik, iyon değiştirme kapasitesi gibi özelliklerini belirleyerek değerlendirmişler ve yakıt hücresi testleri ile yöntemin bu alana uygulanabilirliğini incelemişlerdir. İyon taşıyıcı olarak yapıya katılan bu gruplar ile iyonik iletkenlik değerlerinde artış ve uzun süreli performans sonuçları elde etmişlerdir [18].



Şekil 7.9. PVA'nın CTAB ile modifikasyonuna ait moleküler gösterim [18]

Benzer şekilde literatürde PVA'nın Tetraetil amonyum klorür (TEAC) [97], İmidazol (Im) [15] ve poli(akrilamid-ko-dialildimetilamonyum klorür) (PAADDA) [23] gibi bileşenler ile etkileşime maruz bırakılarak yakıt hücresi alanında kullanılmak üzere performanslarının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



8. ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN KARAKTERİZASYONLARI

8.1. Membran Morfolojisi

Alkali ADM'lerin morfolojisinin araştırılmasında geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi karakterizasyon cihazları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu optik ölçümler ile genellikle membranların dokusu ve mikro yapısı aydınlatılmaktadır. Değerlendirilen kriterler ise pürüzsüzlük, kompaktlık, kalınlık ve gözeneklilik gibi ADM morfolojilerinin temel özellikleridir. Genel olarak, ADM'lerin pürüzsüz bir yapıda olması, filmin homojen ve yoğun olduğunu gösterir. Yoğun bir film metanol geçirgenliğini önemli ölçüde azaltabilir [98].

8.2. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Membranların kimyasal bileşimi, FT-IR ile karakterize edilebilir. FT-IR spektrumları, karboksilik veya epoksi grubundaki gibi belirli kimyasal bağlardan kaynaklanan titreşim ve/veya gerilme enerjilerinden elde edilen spesifik piklerin varlığı ve bu piklerin şiddeti sayesinde, belirli monomerlerin, fonksiyonel grupların polimer matrisine dahil edilip edilmediğini ya da birleşme yüzdelere dair bilgileri sağlayabilir [98].

8.1. Mekanik ve Termal Dayanım

ADM'lerin stabiliteleri hem mekanik hem de kimyasal olarak değerlendirilebilir. İlki, membranların mekanik gücünü yansıtırken, ikincisi, yüksek pH ve yüksek sıcaklık çalışma koşullarında membranların bozunma hızını temsil eder. Membranın mekanik arızası kaçınılmaz olarak tüm yakıt hücresi sisteminin arızalanmasına neden olur; bu nedenle, yeterli mekanik dayanıma sahip ADM'ler üretmek çok önemlidir. ADM'ler bir yakıt hücresindeki en yumuşak bileşendir ve ADM'lerin oldukça büyük bir kuvvet ile sıkıştırılmasını gerektiren yakıt hücresi montaj işlemi sırasında mekanik olarak dayanıklı olması gerekir. Membranların mekanik özelliklerini anlamak, hücrenin uzun süreli çalışma koşullarında dayanıklılığını korumak için gereklidir. Genellikle bu amaç için membranlara çekme testi uygulanır ve çekme mukavemeti, çekme gerilimi ve kopma uzaması belirlenir [98].

ADM'ler yakıt hücresi uygulaması sırasında yüksek sıcaklıklarda (60°C) çalıştırıldığında gerçekleşebilecek değişimleri anlamak için termal stabiliteleri dikkate alınması gereken bir diğer kritik parametredir. İlaveten MEB genellikle sıcak presleme yoluyla hazırlandığından böyle bir ısıl işleme maruz kalacak membranın davranışının

önceden bilinmesi gelişebilecek sorunları anlamak açısından önem arz etmektedir. ADM'lerin termal kararlılıklarını karakterize etmek için genellikle termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi tekniklere başvurulmaktadır [98].

8.2. İyon Değiştirme Kapasitesi (İDK)

İDK, ADM'ler için membranın kuru ağırlığı başına değiştirilebilir anyonların sayısını tanımlar (mili-eşdeğer/gram veya mmol/g). Titrasyon, elementel analiz (EA) ve NMR gibi İDK'yı ölçmek için birçok yöntem kullanılabilir. Titrasyon metodu ile İDK'yı belirlemek için klasik asit/baz yönteminde, ADM'ler güçlü bazlara maruz bırakılır. Diğer yöntem ise İDK'nın klorür anyonlarının Mohr yöntemi kullanılarak ölçülmesidir. Burada güçlü bazik ortama maruz bırakılma bulunmamaktadır. Mohr yöntemi bu sayede sentezlendiği veya üretildiği gibi membranların İDK'sını doğru bir şekilde yansıtabilir. Bu yöntemde, ADM'ler önce sodyum klorür (NaCl) ile dengelenerek Cl^- formuna dönüştürülür, ardından fazla Cl^- 'yi uzaklaştırmak için DI su ile iyice yıkanır. Daha sonra Cl^- 'yi değiştirmek için Na_2SO_4 'e daldırılır. Son olarak hazırlanan ADM'ler, Gümüş nitrat (AgNO_3) ile titre edilerek İDK'leri AgNO_3 çözeltisinin tüketilen hacmi ve konsantrasyonu ile belirlenebilir. Ayrıca, Cl^- bazlı titrasyonlar, asit/baz titrasyonunun ayırt edemediği toplam değişim kapasitelerinin, yalnızca kuaterner İDK veya kuaterner olmayan değişim kapasitelerinin ölçülmesine olanak tanır [98].

8.3. İyonik İletkenlik

Membran boyunca OH^- iyonu iletimi, ADM'lar için temel karakteristiklerdendir. İletkenlik değeri, yakıt hücresinin çalışması esnasında, omik kayıp ve voltaj/akım yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olarak sonuçlara yansımaktadır. OH^- iyonu difüzyon katsayısı H^+ 'dan çok daha düşük olduğundan, ADMYH'de benzer iletkenliğe ulaşmak için PEMYH'de ki muadillerine kıyasla daha yüksek İDK konsantrasyonu gereklidir. Günümüzde, ADM'lerin iyonik iletkenliği hala PEM'lerden neredeyse 10 kat daha düşüktür. Şu anda, ortalama seviye hala pratik bir standardın altında olmasına rağmen, literatürde 50-100 mS/cm'e kadar iletkenlik değerleri rapor edilmiştir [98].

İyonik iletkenlik tipik olarak 1 Hz-1 MHz frekans aralığında iki problu elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile ölçülür. Membran, akımın uygulandığı iki prob arasına sıkıştırılır ve sabit potansiyelde frekans taraması yapılır. Eşdeğer devre

modelleri ile membranın direnç değeri elde edilir ve kalınlık, mesafe gibi unsurlar ile iyonik iletkenlik hesaplanır [98].

8.4. Su ve Alkali Tutma Kapasitesi

Su tutma kapasitesi, suya maruz kaldığında membranın ağırlık değişimi olarak ölçülür. Islak ve kuru tartımlar ile ağırlık artış yüzdesi ile temsil edilir. Membran boyunca yeterli iyon iletkenliğini sağlamak için iyon hareketliliğini sağlamak gerekmektedir. Bu yeterli hidrasyon ile mümkündür. Yine de çok fazla su alımı, membranın mekanik mukavemetini önemli ölçüde zayıflatacaktır. Optimizasyon yoluyla bu iki senaryo arasında bir dengeye ulaşılması gerekir. Bu yüzden uzun vadeli kararlılığı korumak için, iyon iletkenliği pahasına bile daha düşük su tutma kapasitesi tercih edilir. ADM'lerin su tutma kapasiteleri sıcaklığın artmasıyla artış göstermektedir. Bu tepkinin nedeni, yüksek sıcaklığın mikro gözenekleri büyütmesi ve iyon kümelerinin hidratlaşmasıdır [98].

8.5. Şişme Oranı

Şişme oranı, bir veya iki boyutta ölçülebilir; burada birincisi, suya maruz kalmadan önce ve sonra ADM'lerin uzunluk olarak doğrusal genişlemesini yansıtırken, ikincisi, toplam alan artışını belirtir. Yakıt hücresi ortamında besleme ile gelen veya oluşacak su ile boyutsal olarak değişimini tahmini olarak yorumlamamızı sağlar. [98].

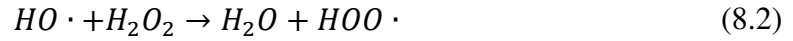
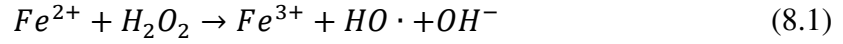
8.6. Metanol Geçirgenliği

ADM'ler genellikle daha düşük metanol geçirgenliğine sahiptirler. Bunun nedeni, öncelikle yoğun bir yapıya sahiptirler, ikincisi, iyon taşınımı (hidroksit) yakıt geçişine zıt yönde gerçekleşir. Metanol geçişi iki bölmeli bir difüzyon hücresinde ölçülür ve önceden nemlendirilmiş membran iki hücre arasına yerleştirilir. Bir bölme su/metanol karışımı veya saf metanol, diğer bölme DI su ile doldurulur. Sistem genelinde eşit konsantrasyon sağlamak için her iki bölme uygun aparatlar ile karıştırılır ve su sirkülasyonu ile tüm bölmede sıcaklıklar ayarlanan değerde sabit tutulur. Metanol molekülleri, membran boyunca göç ederek saf su bulunan hücrenin metanol konsantrasyonunu arttıracaktır. Metanol konsantrasyonu artan bölmeden alınan örnekler ile zamana bağlı metanol difüzyon katsayısı belirlenir [98].

8.7. Fenton Testi

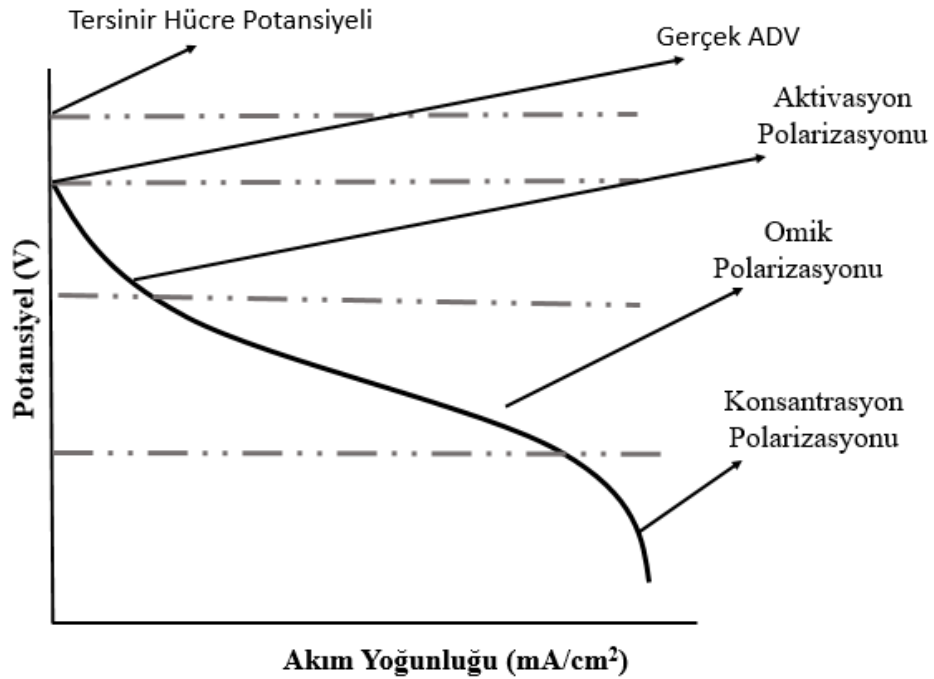
Ex situ bozunma testi olan Fenton testi polimer elektrolit membranların kimyasal stabilitelerinin değerlendirilebilmesi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu

yöntemde Fenton çözeltisi içerisinde oluşan $HO\cdot$ ve $HOO\cdot$ radikallerine maruz bırakılan membranın davranışı incelenir. 1894'te Fenton, H_2O_2 ve “Fenton reaktifi” olan bir demir tuzu kombinasyonunun çok çeşitli organik substratlar için etkili bir oksidan olduğunu bildirilmiştir [99]. Demir katalizörlüğünde hidrojen peroksitin gerçekleştirdiği reaksiyonlar Eşitlik 8.1 ve 8.2’de verilmektedir.



8.8. Yakıt Hücresi Performans Testleri

Bir PEM yakıt hücresinde, MEB güç yoğunluğu P_{MEB} , üretilen voltaj ve akım yoğunluğunun bir ürünüdür ve birimi $watt/cm^2$ olarak ifade edilir: Bir yakıt hücresinde görülen tipik voltaj kayıpları Şekil 8.1’de gösterilmiştir [57].



Şekil 8.1. Yakıt hücresi tipik polarizasyon eğrisi grafiği [34]

Tek yakıt hücresi, sıcaklık, uygulanan yük ve yakıt/oksidant akış oranları gibi çalışma koşullarına bağlı bir voltaj sağlar. Yakıt hücresi sistemleri için standart

performans ölçüsü, çalışma akımı yoğunluğuna karşı hücre voltajı davranışını temsil eden polarizasyon eğrisidir. Bir yakıt hücresinden sadece akım çekildiğinde elektrik enerjisi elde edilir ve hücre voltajı birkaç tersinmez kayıp mekanizması nedeniyle düşer. Kayıp, ilk olarak hücre potansiyelinin ($V_{tersinmez}$) teorik potansiyelden ($V_{tersinir}$) sapması olarak tanımlanır [34]:

Bir yakıt hücresinin gerçek açık devre voltajı, elektrolit ve iç akımlar yoluyla bir elektrottan tür geçişi nedeniyle teorik modelden daha düşüktür. Açık devre potansiyelinden düşüşle sonuçlanan kayıpların üç ana sınıflandırması (1) aktivasyon polarizasyonu, (2) omik polarizasyon ve (3) konsantrasyon polarizasyonudur. Yakıt hücresi sistemi için Eşitlik 8.3 ile bu voltaj kayıpları teorik potansiyele dahil edilerek gerçek hücre potansiyeli bulunabilir [34].

$$V(i) = V_{tersinir} - V_{akt-anot} - V_{akt-katot} - V_{omik} - V_{kons-anot} - V_{kons-katot} \quad (8.3)$$

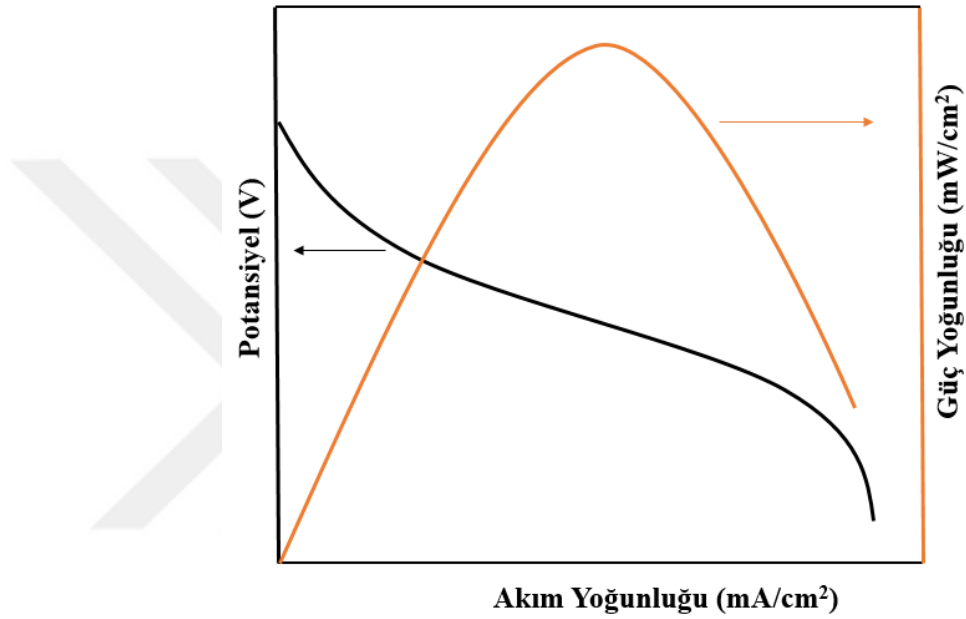
burada V_{akt} , V_{omik} , V_{kons} sırasıyla aktivasyon, omik (direnc) ve kütle konsantrasyonu polarizasyonunu temsil eder. Aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu hem anotta hem de katotta meydana gelmektedir. Omik kayıpları temsil eden omik polarizasyonu, tüm yakıt hücresi boyunca oluşmaktadır. Aktivasyon polarizasyonu, katalitik yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmek için gereken voltajdır. Bu tip polarizasyon, düşük akım yoğunluğundaki kayıpları temsil etmektedir ve uygulama sıcaklığındaki katalizör etkinliğinin ölçüsüdür. Gaz halindeki yakıt, katı metal katalizöre ve elektrolite temas etmesi gerektiğinden, bu karmaşık bir üçlü faz sınırı problemidir. Katalizör, aktivasyon bariyerinin yüksekliğini azaltır, ancak yavaş oksijen reaksiyonu nedeniyle voltajda bir kayıp kalır. Toplam aktivasyon polarizasyonu aşırı potansiyeli 0,1 ila 0,2 V'dir ve bu, açık devre koşulları altında bile maksimum potansiyeli 1,0 V'nin altına düşürür [34].

İletkenler, şarj akışına karşı içsel bir dirence sahiptir, bu hücre voltajında bir kayıpla sonuçlanır. Bu olaya "omik polarizasyon" denir ve hücre bileşenlerindeki elektrik direnci nedeniyle oluşur. Elektrik direncine katkıda bulunan hücre bileşenleri elektrolit, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası, bipolar plakalar, arayüz kontakları ve terminal bağlantılarıdır [34].

Bir yakıt hücresinin elektrik üretebilmesi için sürekli olarak yakıt ve oksitleyici ile beslenmesi gerekir. Maksimum yakıt hücresi verimliliğine sahip olmak için, ürünler de

sürekli olarak ortamdan tahliye edilmelidir. Yüksüz türlerin kütle transferinin incelenmesi önemlidir, çünkü doğru anlaşılmadığı takdirde önemli yakıt hücresi performans kayıplarına yol açabilir. Katalizör tabakası içindeki reaktant ve ürün konsantrasyonları, yakıt hücresi performansını belirler. Yakıt hücresi elektrotlarında ve akış yapılarında kütle aktarımı iyileştirilerek konsantrasyon kaybı en aza indirilebilir [34].

Tipik bir yakıt hücresi güç yoğunluğu eğrisi Şekil 8.2’de verilmektedir. Bir MEB’in güç yoğunluğunun akım yoğunluğu ve potansiyel ile ilişkisi Eşitlik 8.4’de verilmektedir.



Şekil 8.2. Yakıt hücresi güç yoğunluğu eğrisi

Güç yoğunluğunun başlangıçta artan akım yoğunluğu ile arttığı ve bir tepe noktasına ulaştığı görülmektedir. Elde edilen bu tepe noktası maksimum güç yoğunluğu (P_{maks}) olarak adlandırılır ve genellikle bir yakıt hücresinin MEB performansını değerlendirmek için kullanılır. Maksimum akım yoğunluğu ise en iyi performansın elde edildiği anlamına gelmemektedir. Belli bir akım yoğunluğundan sonra güç yoğunluğunun düştüğü açıkça görülebilir [57].

$$P_{MEB} = I_{MEB} \times V_{MEB} \quad (8.4)$$

Bir yakıt hücresi yığını (stack) için kütle ve hacme özgü güç yoğunlukları değerlendirme açısından daha kullanışlı parametrelerdir. Kütle güç yoğunluğu, kilogram başına kilowatt cinsinden ölçülen gücün yığın ağırlığına oranıdır. Bir yığının kütle güç

yoğunluğunu artırmak için yakıt hücresi bileşenlerinin hafif malzemeler olması gereklidir. Hacim güç yoğunluğu, litre başına kilowatt veya metreküp başına kilowatt olarak ölçülen gücün yığın hacmine oranıdır. Bu nedenle, hacim güç yoğunluğunu arttırmak için yığın boyutunu küçültmek ve yığın sistemini basitleştirmek gerekir [57].

8.8.1. Yakıt Hücresi Çalışma Koşulları

Yakıt hücresi çalışma koşulları, yakıt hücresi türü ve yığın tasarımıyla bağlıdır. En iyi koşullar hücreden hücreye değişmektedir (aynı yakıt hücreleri toplu olarak üretilmedikçe); bu nedenle, hücreyi çalıştırmak için gereken en iyileştirilmiş parametreleri göz önünde bulundurmaya avantajlıdır. Bu çalışma koşulları kısaca şu şekilde özetlenebilir.

- Çalışma Basıncı
- Çalışma Sıcaklığı
- Reaktantların Akış Hızları
- Reaktantların Nemi
- Yakıt Hücresi Kütle Dengesi

Bu parametrelerin her biri için doğru çalışma koşullarının kullanılması, bir yakıt hücresinden en iyi performans elde edilmesinde kritik öneme sahiptir [34].

9. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Bu bölümde daha önceki bölümlerde bahsedilen ADMYH'leri için PVA esaslı geliştirilen membran çalışmaları üzerinde durulacaktır.

Liu ve ark.'ları PVA esaslı kuaternize hidroksietilselüloz etoksilat dolgulu (PVA/QHECE), GA ile çapraz bağlanmış ADM'ler hazırlamışlardır. Çapraz bağlanma süresi, membran içeriği ve katalizör miktarının (HCl asit) membranın OH⁻ iletkenliği üzerindeki etkileri, AC empedans tekniği kullanılarak incelenmiştir. QHECE içeriği çok yüksek olduğunda PVA ve QHECE arasındaki uyumluluk zayıftır ve kimyasal çapraz bağlama işlemi sırasında tek tip ağ yapısı oluşturulamamaktadır. Yüksek QHECE içeriği, polimer matrisindeki yüksek aktifliğe sahip anyon grupları (kuaterner amonyum grupları) anlamına gelmekte olup, membranlarda faz ayırımı fenomeninin oluşmasına neden olmuştur. Fakat diğer yandan TEM görüntülemesinde küçük sığ kıvrımlı boşlukların oluşumu gözlemlenmiştir. Bu membranların nispeten daha gevşek hale gelmesine neden olmuştur. QHECE'nin molekülleri üzerinde bol miktarda -OH grubu bulunduğundan, güçlü hidrojen bağları da ya molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağlarının oluşmasını sağlamaktadır. Bu, PVA matrisinin yoğun kimyasal çapraz bağlanmasının yanısıra, kompozit membranların artan termal stabilitesine yol açmaktadır. Membranların su tutma kapasitesi, polimerdeki QHECE içeriğinin artmasıyla %41'den %149'a büyük ölçüde artmıştır. PVA/QHECE ADM'nin oksidatif dayanıklılığını değerlendirmek için, 60°C'lik yüksek bir sıcaklıkta sırasıyla %3 ve %10 H₂O₂ çözeltilerinde bekletilen örneklerin OH⁻ iletkenliğinin zamana bağlı değişimine dair ölçümler yapılmıştır. Oda sıcaklığında, 2M KOH + 2M CH₃OH çözeltisi beslenerek membranların ADMYH performans testleri gerçekleştirilmiştir. PVA/QHECE membranı 4,6 mW cm⁻² civarında bir maksimum güç yoğunluğu ve 35 mA cm⁻²'de maksimum akım yoğunluğu göstermiştir. DMYH'nin açık devre potansiyeli yaklaşık 0,67 V olarak bulunmuştur. Performansın düşük kalması ise membranın OH⁻ iletkenliğinin yüksek olmamasına, MEB üretim koşullarının optimize edilmemesine ve elektrotlarda kullanılan Nafyon® iyonomeri ile kompozit membran arasındaki zayıf kimyasal uyumluluğa bağlanarak açıklanmıştır. Diğer bir olası sebep ise anot ve katotun düşük Pt yükleme seviyesi (0,5 mg cm⁻²) olabileceği belirtilmiştir [67].

Higa ve ark.'ları ADMYH için PVA esaslı farklı glutaraldehit (GA) çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarına sahip vinil alkol segmentlerinden ve poli (vinil benzen trimetil amonyum klorür) segmentlerinden (PVA-b-PVBTAC) oluşan bir blok

kopolimerleri hazırlamışlardır. Farklı metanol konsantrasyonlarında PVA blok tipi PEM'lerin özellikleri ve ADMYH performansları ölçülüp ticari AEM Neosepta® AMX membranı ile karşılaştırılmıştır. Besleme çözeltisindeki metanol konsantrasyonu, ADMYH voltajını ve güç çıkışını etkileyen önemli bir faktör olduğu gözlemlenmiştir. PVA blok tipi membran kullanılarak elde edilen en yüksek ADV değerleri aralığı yaklaşık 0,91-0,94 V olarak bulunmuştur., bu da AMX'inkinden (0,58-0,62 V) önemli ölçüde daha yüksek bir değer olarak belirtilmiştir. Bu, PVA blok tipi membranın daha iyi metanol bariyer özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca performans testlerinde PVA blok tipi membran ve AMX kullanılması ile sırasıyla 99,6 ve 15,2 mW/cm²'lik maksimum gücü yoğunluklarına ulaşılmıştır [100].

Zakaria ve Kamarudin, Kuaternize polivinil alkol (QPVA) polimer matrisine Grafen oksit (GO) nano-tabakalarını ekleyerek, hava solumalı DMYH'de kullanılmak üzere nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. GO nano tabakalarının hidrofobik bölgesi, yakıt difüzyonuna bir engel oluşturmaktadır. 30°C'de iyonik iletkenlik değerleri $1,74 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ değerine ulaşırken, metanol geçirgenlik değeri $2,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. QPVA/GO nanokompozit membranı içeren hava solumalı DMYH'lerin maksimum güç yoğunluğu, 70°C'de 2 M metanol + 4 M KOH'nin optimum koşulu altında 27,2 mW cm⁻² olarak elde edilmiş ve 1000 saat boyunca performans alımı bu membranlar ile sürdürülebilmektedir [19].

Gopi ve Bhat yük taşıyıcı olarak görev yapacak, farklı ağırlık yüzdelerinde setrimid (CTAB) kullanarak PVA'nın doğrudan kuaternizasyonunu gerçekleştirmiş ve bir dizi ADM üretmişlerdir. Bu membranlar, iyonik iletkenliklerini ve iyon değişim kapasitelerini değerlendirmeden önce kimyasal ve termal olarak GA ile çapraz bağlanmıştır. CTAB ile polimer omurgasının etkileşimi, FT-IR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. XRD sonucu, kuaterner amonyum grubunun eklenmesinin, polimerin kristal yapısını bozduğunu, amorf fazını arttırdığını ve böylece iyonik iletkenliği iyileştirdiğini gözlemlemiştir. Ağırlıkça %15 CTAB'a sahip QPVA membranı, diğer oranlara kıyasla 40 °C'de 0,0057 S cm⁻¹ iyileştirilmiş bir iyonik iletkenlik sergilemiştir. Bu, QPVA membranlarındaki yük taşıyıcı sayısındaki artışa atfedilmiş, ayrıca amorf bölgenin artması da anyon taşınmasını kolaylaştırdığı vurgulanmıştır. Optimize edilmiş PVA-CTAB (ağırlıkça %15), elektrotların hazırlanması sırasında bağlayıcı/iyonomer olarak kullanılmış ve QPVA membranı için hücre polarizasyon verileri, değişen iyonomer miktarı ile 40 °C'de incelenmiştir ve H₂/O₂ beslemesi ile 0,54 V potansiyelde 28,3 mW cm⁻² güç yoğunluğu

elde edilmiştir. Membranın alkali stabilitesi, optimize edilmiş QPVA membranının 300 saat sonra bile iletkenliğinin ve İDK'sinin %80'ini koruduğunu belirlenmiştir. Yine bu membranın hücre performansının dayanıklılığı ölçülmüş, ilk 25 saatten sonra bile ADV'yi korumakta olduğu görülmüştür [18].

Grafen oksit üzerinde manyetik özelliğe sahip Fe_3O_4 nanoparçacıkları sentezlenmiş ve doğrudan alkalın metanol/etanol yakıt hücreleri için etkili elektrolit membranı üretmek üzere bir QPVA matris içine dahil edilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ nanodolgu maddeleri (%0,1) film kurutma adımı sırasında bir harici manyetik alan uygulanarak, düzlem boyunca gradyan olarak dağıtılmıştır. Bu nanokompozit membran tasarımı sadece geçirgenliği azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda iyonik iletkenliği de geliştirmiştir. Yakıt hücresi manyetik alan destekli nanokompozit elektrolit kullanılarak 60 °C'de 2 M metanol veya 3 M etanol ile beslendiğinde 200 ve 144,3 mW cm^{-2} 'lik maksimum güç yoğunlukları elde edilmiştir. Çalışmada membranların kimyasal çapraz bağlanmasından bahsedilmemektedir, ancak nanodolgu parçacıkların ve KOH'un fiziksel ve/veya kimyasal çapraz bağlama etkisine sahip olduğu vurgulanmaktadır [17].

Bhat ve ark.'ları PVA'yı ve Kitosanı CTAB ile kuaternize etmişlerdir. Bununla birlikte yine CTAB ile hazırlanan QPVA'yı, 2,3,5-trifeniltetrazolyumklorür ile Kitosanı kuaternize ederek harmanlamış ve farklı tip ADM'ler üretmişlerdir. Daha sonra bu yapılar termal işlem ile fiziksel ve GA kullanarak kimyasal olarak çapraz bağlanmıştır. Kuaternize edici grupların PVA/CS omurgası ile reaksiyonu FTIR spektroskopisi kullanılarak yorumlanmıştır. Ağırlıkça %20 CTAB içeriğine sahip QPVA/QCS membranı, diğer tüm oranlarla karşılaştırıldığında 40°C'de 0,0047 S cm^{-1} en iyi iletkenlik performansını sergilemiştir. Ayrıca, 300 saate kadar değerlendirilen optimize edilmiş QPVA/QCS membranın alkali stabilitesi, daha az iletkenlik kaybı ile gelişmiş bir stabilite göstermiştir. Optimize edilmiş QPVA/QCS ile oluşturulan MEB için H_2/O_2 beslemesi ile 27,5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda, 15 mW cm^{-2} 'lik bir maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir [32].

Poli(vinil alkol) (PVA), poli(diallildimetilamonyum klorür) (PDDA) ve nano-zirkonyadan (NZ) oluşan bir dizi kompozit ADM'ler çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Zirkonya kütle oranının, kompozit ADM'lerin özelliği ve performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Membranlar, fiziksel çapraz bağlanmayı desteklemek için bir saat 130°C'de tavllanmış ve kimyasal çapraz bağlanmayı sağlamak için GA ve ağırlıkça % 0,2 HCl katalizörü eşliğinde aseton içerisine daldırılmıştır. Burada ısı işlem,

PVA zincirlerinin –OH grupları arasında üç boyutlu yapılar elde etmek için hidrojen bağı kurarken, GA'nın –CHO fonksiyonel grupları ile PVA'nın –H grupları arasında oluşan C–O–C bağı kovalent bağlanmayı sağlamaktadır. PVA/PDDA membranlarının su tutma kapasitesi %102'dir; bu, NZ %1, %1,5, %2, %2,5 ilavesiyle doğrusal olarak azalmaktadır, bu da sırasıyla %93, %89, %84 ve %73 su tutma kapasitesi ile sonuçlanmıştır. Aynı şekilde şişme oranı sonucu da benzer bir durum göstermiştir. En yüksek iyonik iletkenlik değerine ağırlıkça %1,5 NZ içeren PVA/PDDA membranı ile $31,6 \text{ mS cm}^{-1}$ olarak ulaşılmıştır. Elde edilen yapılar ile yakıt hücresi değerlendirmesi yapılmamıştır [16].

Kuaternize poli(vinil alkol)/füm silika (QPVA/FS) esaslı bir nanokompozit polimer membran, bir kuaternizasyon işlemi ve çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. FS'nin dolgu olarak tercih edilme sebebi, yüksek yüzey alanına, kimyasal kararlılığa ve mekanik mukavemete sahip olması olduğu belirtilmiştir. Ayrıca polimerik bir matrise dahil edildiğinde iyonik iletkenliği iyileştirmek için kristallliği ve camsı geçiş sıcaklığını azaltabilen sertleştirici bir malzeme olduğu vurgulanmıştır. Membranların yüksek iyonik iletkenliğinin, büyük ölçüde QPVA matrisindeki FS içeriğine bağlı olduğu bulunmuştur. 6 M KOH ile katkılандığında 60°C 'de QPVA/%5 FS için $3.50 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ maksimum iletkenlik elde edilirken, alkali tutma kapasiteleri, QPVA ve QPVA/%5 FS membranlar için sırasıyla 0.826 g/g ve 1.017 g/g olarak bulunmuştur. Artan FS içeriği ile metanol ve etanolün geçirgenlikleri azalmıştır. Yine bu çalışmada hücre potansiyeli ve maks. güç yoğunluğu, FS, sıcaklık, metanol ve etanol konsantrasyonlarının fonksiyonları olarak analiz edilmiştir. 80°C 'de yakıt olarak 2 M metanol + 6 M KOH kullanılarak QPVA/%5 FS elektroliti ile $96,8 \text{ mW/cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Yakıt olarak 3 M etanol + 5 M KOH ile ise 79 mW/cm^2 lik bir maks. güç yoğunluğu elde edilmiştir [11].

Liu ve ark.'ları farklı oranlarda QPVA, Qkitosan yapılarını harmanlayarak ve farklı GA miktarları ile çapraz bağlanmış ve düşük maliyetli ADM'leri geliştirmeyi amaçlamışlardır. Düşük toksisiteye sahip, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu olan kitosan okyanusta en bol bulunan doğal polimerlerden biridir. En düşük metanol geçirgenliği değerini serinin bir membranı ile 30°C 'de $1,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak elde etmişlerdir. Kompozit membranlar 10^{-3} ile 10^{-2} S/cm aralığında yüksek iyonik iletkenlik değerleri göstermişlerdir [2].

Boyutsal stabiliteyi ve iletken özellikleri geliştirmek için ağırlıkça %5-20 Qkitosan nanoparçacıklarını QPVA içine dahil ederek bir polimer kompozit hazırlanmıştır. Saf QPVA membranı ile karşılaştırıldığında, artan polimerik serbest hacim yoğunluğu

nedeniyle ağırlıkça %5–10 Q-kitosan içeren QPVA kompozitlerinin iyonik iletkenliği iyileştirildiği görülmüştür. 30°C'de QPVA ve Nafion 117 membranının metanol geçirgenliği sırasıyla $6,39 \times 10^{-6}$ cm²/s ve $3,15 \times 10^{-6}$ cm²/s iken QPVA/%5 Qkitosan kompoziti için bu değer $2,77 \times 10^{-6}$ cm²/s olarak bulunmuştur. Kompozitlerin metanol geçirgenliğindeki azalma şu üç olası mekanizma ile açıklanmıştır. Qkitosan dolgu maddeleri ve metanol molekülleri arasındaki düşük kimyasal uyumluluk, membran yüzeyine metanol emilimini geciktirebilir. İkinci olarak, azaltılmış serbest hacimli boyutu alkol difüzyonunu kısıtlayabilir. Üçüncüsü, Qkitosan dolgu maddelerinden kaynaklanan sterik engel metanol için difüzyon direnci yaratabilir. İlâveten, alkalın yakıt hücresi membran elektrolitin geçirgenlik değeri yakıtta KOH bulunduğunda 2-3 kat daha azalacağı öne sürülmüştür. Q-PVA/%5 Q-kitosan kompoziti ile 5-6 mg/cm² katalizör yüklü (E-tek) elektrotlar varlığında 90°C'de 2M Metanol+6M KOH ve nemlendirilmiş oksijen beslemesiyle 92 mW/cm²'lik bir maks. güç yoğunluğu elde edilmiştir [12].

Pramanik ve Gupta düşük sıcaklıkta DMYH için termal ısıtma ve soğutma döngüsü ile fiziksel olarak çapraz bağlı PVA esaslı ADM'leri üretmişlerdir. Çapraz bağlama işlemi ile PVA için su tutma kapasitesi ağırlıkça % 131,8'den %70'lere gerilemiştir. 6 M KOH katkılı membranda optimum iyonik iletkenlik, 30°C'de $5,6 \times 10^{-3}$ S/cm olarak ölçülmüştür. İyonomer olarak Nafyon çözeltisi içeren 1mg/cm² katalizör yüklü elektrotlar ile fiziksel çapraz bağlı PVA'nın birleştirilmesiyle MEB oluşturulmuş ve 30°C'de farklı metanol ve KOH derişimlerinde yakıt hücresi performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar 0,6 V ADV, 7,71 mA/cm² maks. akım yoğunluğu ve 1,79 mW/cm² maks. güç yoğunluğu olarak belirtilmiştir [26].

PVA ve yüksek oranda (ağırlıkça %0-45,4) zeolitik imidazol kafes (ZIF-8) yapısı ile kompozit membranlar DMYH uygulaması için araştırılmıştır. ZIF-8'in boşluk boyutu 3,4 Å'dir. Bu su (2,96 Å) ve metanolün (3,8 Å) kinetik çap değerleri arasındadır ve bu iki bileşen için moleküler bir elek oluşturabileceği belirtilmiştir. Hidroksit iyonları, su moleküllerinden biraz daha küçük olan 2,20 Å çapa sahiptir. Bu nedenle, bu yapının su ve hidroksit iyonu difüzyonlarına izin verebilmeleri, ancak metanol taşınmasını geciktirmeleri, dolayısıyla bir elektrolit materyali olarak potansiyele sahip olmaları önerilmektedir. Bu bilgiler ışığında hazırlanan PVA/%40,5 ZIF-8 kompoziti ile artan iyonik iletkenlik ve başarıyla azaltılmış metanol geçirgenlikleri elde edilmiştir. 1–2 mg/cm² katalizör yüklemesi ile 60°C'de DMYH içerisinde KOH katkılı PVA/%40,5 ZIF-8 membran kullanılarak 173,2 mW/cm²'lik yüksek bir güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Dolgu içeriği ağırlıkça % 45,4'ün üzerine çıkarıldığında, olumsuz etkiler ortaya çıkmıştır ve ADMYH performansı ($144,9 \text{ mW/cm}^2$) daha fazla gelişmediği görülmüştür [7].

Qiao ve ark.'ları KOH katkılı PVA membranlar hazırlamışlardır. Özellikle, yakıt hücrelerinde potansiyel kullanım için 24 saat boyunca yüksek sıcaklıklarda membranın farklı KOH derişimlerinde koşullandırma sonrası iyonik iletkenlik, kimyasal ve termal kararlılık gibi özelliklerin değişimi üzerine incelemelerde bulunmuşlardır. Membranlar, PVA yapısındaki yüksek yoğun kimyasal çapraz bağlanma nedeniyle herhangi bir membran bütünlüğünü ve iyonik iletkenliği kaybetmeden 80°C 'ye kadar 10 M KOH çözeltisinde bile çok kararlı olduğu bulunmuştur. AC empedans tekniği ile membranların ölçülen iyonik iletkenliği, oda sıcaklığında $2,75 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ila $4,73 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ arasında değişmekte olup, bu değer 80°C 'de koşullandırma sonrası $9,77 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 'e yükselmiştir. Membranların su tutma kapasitesi, ticari Nafyon® 115 membrana göre daha yüksek olurken, metanol alımı, oda sıcaklığında Nafyon® 115'in yarısı ve 80°C 'de koşullandırıldıktan sonra Nafyon® 115'inkinden 6 kat daha düşük olarak bulunmuştur. Bu membranlar ile 60°C 'de $6,04 \text{ mW cm}^{-2}$ 'lik, 90°C 'de $10,21 \text{ mW/cm}^2$ 'lik güç yoğunlukları elde edilmiştir [95].

Hwang ve ark.'ları tarafından PVA esaslı grafen dolgulu kompozit membranlar hazırlanmıştır. Membranlar sürekli, iyi bağlantılı iyonik kanallar oluşturabilen grafen nano tabakalarının homojen dağılımı sayesinde gelişmiş iyonik taşıma özelliği göstermiştir. Ağırlıkça % 0,7 grafen yüklemesi ile iyonik iletkenlikte %126'lık bir iyileşme elde edilmiş olup, metanol geçirgenliğinde yaklaşık %55'lik bir azalma ile sonuçlanmıştır. Grafen katkısı ile güç yoğunluğu, %148 oranında artırılmıştır [14].

Benzer bir çalışma olarak yine PVA-KOH membranlara karbon esaslı bir yapı olan karbon nanotüp (KNT) ilavesi gerçekleştirilmiştir. Polimer matrisi ile uyumluluğu arttırabilmek ve daha iyi bir dağılım elde edebilmek için KNT yapısı ozon muamelesi ile daha aktif bir forma getirilmiştir. Hazırlanan elektrolitler ADMYH'nde farklı sıcaklık, metanol ve KOH derişimi ve yakıt akış hızının değiştirilmesi ile parametrik olarak incelenmiştir. $0,87 \text{ V ADV}$ 'na sahip, $68,1 \text{ mW/cm}^2$ 'lik güç yoğunluğuna 60°C 'de 30 mL/dk akış hızına sahip 2M metanol+ 6M KOH yakıtı ve 100 mL/dk akış hızına sahip nemlendirilmiş oksijen beslemesi kullanılarak elde edilmiştir [101].

Yang ve ark.'ları QPVA/alümina (Al_2O_3) kompozitlerini oluşturarak Ni-köpük üzerine $\text{MnO}_2/\text{BP2000}$ karbon mürekkebi ile yüklenen hava katodundan, Ti üzerine Pt-Ru yükleyerek sadece polimeri değil, aynı zamanda elektrot kısmını da ucuzlatma yoluna

10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

10.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Polivinil alkol (PVA, ortalama molekül ağırlık 89000-98000, %99'dan fazla hidrolize), potasyum hidroksit (KOH, %86 saflık) ve füm silika (toz, 0,007 µm) Sigma-Aldrich'ten, Metanol (%99,9) Merck-chemicals'dan, İzopropil alkol (IPA), Riedel-de Haen'den, L(+)-Tartarik Asit (reaktiflik derecesi, %99,5) Scharlau'dan temin edildi. 18,2 MOhm.cm direnç sahip Deiyonize (DI) Su, bir Milipore su arıtıcısı (Milli-Q Integral10 sistemi) kullanılarak üretildi. Gaz difüzyon tabakası olarak ELAT® LT1400W kumaşlar kullanıldı. Platin (Pt, nominal olarak %60, karbon siyahı üzerinde, HiSPEC® 9000) ve Platinum-Rutenyum alaşımı (Pt, nominal olarak %40, Ru, nominal olarak karbon siyahı üzerinde %20, HiSPEC® 10000) Alfa-Aesar'dan tedarik edildi. Politetrafloro etilen (PTFE) çözeltisi (ağ. %60) DuPont marka temin edildi. Setrimid (CTAB, Saflık :>%99) Carl Roth'den temin edildi. Malzemeler ekstra bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı.

10.2. Membran Hazırlanması

Çalışmalarda membran hazırlama yöntemi sistematik bir şekilde gerçekleştirildi. Öncelikle en iyi oranda çapraz bağlayıcı miktarı ve çapraz bağlama süresinin bulunabilmesi için PVA ve Tartarik asit (TA) membranları hazırlandı. Tablo 10.1' de bu membran serilerine ait içerik bilgileri verilmektedir.

Tablo 10.1. Hazırlanan Membranların Çapraz Bağlayıcı Oranları ve Termal İşlem Süreleri

Örnek	PVA Çözelti (% Ağırlık)	Tartarik Asit (% ağ.)*	Çapraz Bağlanma Süresi (saat)
PVATA20-1	5	20	1
PVATA20-2	5	20	2
PVATA20-3	5	20	3
PVATA30-1	5	30	1
PVATA30-2	5	30	2
PVATA30-3	5	30	3
PVATA40-1	5	40	1
PVATA40-2	5	40	2
PVATA40-3	5	40	3

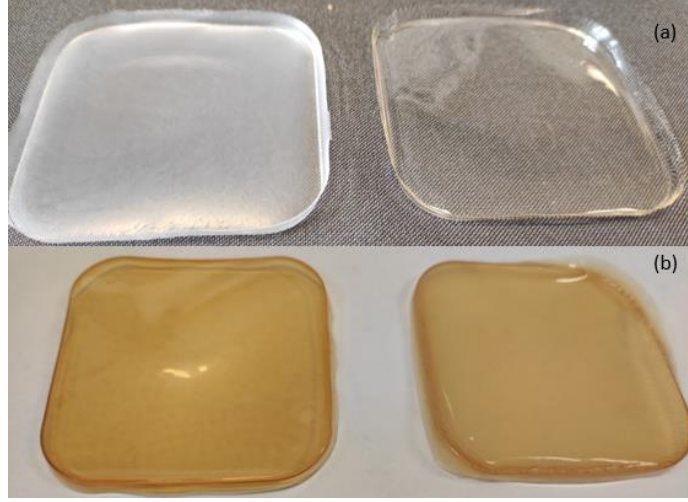
*Çapraz bağlayıcı oranı polimer matrisi esas alınarak oranlanmıştır.

Ağırlıkça %5 PVA içerecek şekilde DI su ile PVA çözeltileri oluşturuldu. Bu çözeltiler sıcaklık kontrollü bir sıcak su banyosuna yerleştirilen iki boyunlu bir balon içerisinde 85 °C’da polimerin 2 saat boyunca karıştırılması ile tamamen berrak ve homojen hale getirildi. Yine aynı sıcaklıkta polimer matrisi esas alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı olarak görev yapan TA ilavesi yapıldı ve 1 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Polimer çözeltisi hazırlamak için kullanılan düzenek Görsel 10.1’de verilmektedir.



Görsel 10.1. *Polimer çözeltileri hazırlama düzeneği*

Çözelti ultrasonik banyoda 1 saat daha karıştırılarak homojenliğin artırılması ve hava kabarcıklarının giderimi sağlandı. Elde edilen son karışımlar polistiren kaplara alınarak suyun uzaklaşması için 40°C’de 48 saat etüvde bekletildi. Film kalınlıkları çözülen madde miktarı yardımıyla belirlenmiştir. Oluşturulan membranların kuru kalınlıkları 100-200 µm civarında değişmektedir. Membranlar kurutulduktan sonra 1, 2 veya 3 saat boyunca 120 °C’de ayarlanmış havalandırmalı etüv içerisine yerleştirilerek termal olarak çapraz bağlanması sağlandı. Çapraz bağlama işlemi ardından ortamda reaksiyona girmemiş çapraz bağlama ajanını almak için membranlar bol miktarda su ile 24 saat boyunca yıkandı ve suları değiştirilerek saklandı. Görsel 10.2’de hazırlanan örneklerin termal işlem öncesi ve sonrası görüntüleri verilmektedir.



Görsel 10.2. Hazırlanan Örnekler (a) termal işlem öncesi (b) sonrası

Yapının ve başarı performansının değerlendirilmesi için örnekler kalıp kesme aparatları ile istenilen boyutlarda, hidrolik pres yardımıyla kesilerek ilgili karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Farklı karakterizasyonlar için hazırlanan bu parçalar Görsel 10.3’de gösterilmektedir.



Görsel 10.3. Karakterizasyonlar için hazırlanan PVATA30-3 membran örnekleri

Değerlendirmeler sonunda en başarılı bulunan TA miktarı ve termal işlem süresi kullanılarak, yapıya ilaveten FS ilavesi yapıldı. Oluşturulan bu membranlara PVA-FS serisi adı verildi. Hazırlanan örnekler için içerik bilgisi Tablo 10.2’de verilmektedir.

Tablo 10.2. PVA ve Füm Silika (FS) içeriğine sahip membran örneklerin içeriği

Örnek	PVA (% ağı.)	TA (% ağı.)	Termal İşlem Süresi (saat)	FS Miktarı (% ağı.)*
PVA-FS10	5	30	3	10
PVA-FS15	5	30	3	15
PVA-FS20	5	30	3	20

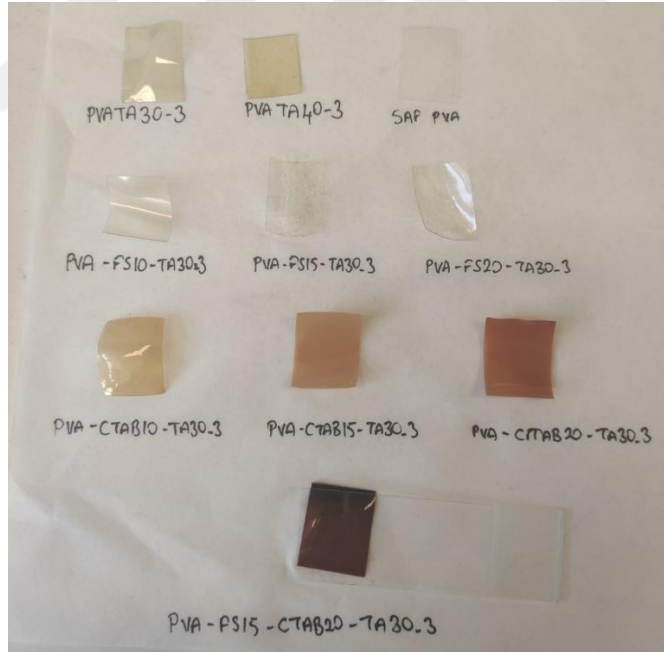
FS içerikli kompozit membranların geliştirilmesinde benzer yöntem izlenmiştir. Farklı olarak çapraz bağlayıcı eklenmesi sonrası FS ilave edilmiş ve 85 °C’da karıştırma işlemi 1 saat daha devam ettirilmiştir. Devamında ultrasonik banyoda homojenitenin artırılması ve dolgunun tamamen dağıtılması sağlanmıştır.

Kompozit çalışmasının dışında polimer matrisinin modifiye edilmesi için setrimid (CTAB) içerikli örnekler hazırlanmıştır. Örnekler PVA-CTAB kodlu olarak isimlendirildi. Örneklerin hazırlanma sürecinde izlenen yöntem aşağıda belirtildiği şekildedir. %5 ağı. PVA çözeltisi hazırlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Farklı oranlarda CTAB eklemesi yapılarak 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ardından 30 dk boyunca ultrasonik banyo ile karıştırma işlemine devam edildi. Örnekler tekrar 30 °C sıcaklığa getirilerek 15 saat boyunca karıştırma işlemine literatür çalışmasına [18] benzer şekilde devam edildi. CTAB ile etkileşime giren polimer matrisinin çapraz bağlanması için yine 30°C’da TA ilavesi gerçekleştirildi ve 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Örnekler ultrasonik banyo yardımıyla tekrar 30 dk karıştırılarak hava kabarcıkları giderildi. Oda sıcaklığına getirilen son karışımlar polistiren kaplara alınarak suyun uzaklaşması için 40°C’de 48 saat etüvde bekletildi. Membranlar kuruduktan sonra 3 saat boyunca 120 °C’de ayarlanmış havalandırmalı etüv içerisine yerleştirildi ve termal olarak çapraz bağlanması sağlandı. Çapraz bağlanma işlemi ardından, ortamda reaksiyona girmemiş çapraz bağlama ajanını ve CTAB’ı almak için membranlar bol miktarda DI su ile yıkandı ve suları değiştirilerek saklandı. CTAB içeriğine sahip PVA esaslı membranların içerikleri Tablo 10.3’de verilmektedir.

Tablo 10.3. PVA-CTAB örneklerine ait içerik oranları

Örnek	PVA (% ağı.)	TA (% ağı.)	Termal İşlem	CTAB Miktarı (% ağı.)
			Süresi (saat)	
PVA-CTAB10	5	30	3	10
PVA-CTAB15	5	30	3	15
PVA-CTAB20	5	30	3	20

Son olarak bu üç aşamada en iyi sonucu gösteren oranlara sahip PVA-FS(x)-CTAB(y)-TA(z) örneği hazırlandı. Bu örnek için, PVA çözeltisi FS ile karıştırıldıktan sonra, CTAB modifikasyonu önceki kısımda izlenen yol ile gerçekleştirildi. Ardından çapraz bağlayıcı ilavesi ve çözeltiden dökme yöntemi ile süreç tamamlandı. Görsel 10.4’de tez çalışması kapsamında hazırlanan bütün örnekler ait kesitlerin görüntüleri sunulmaktadır.



Görsel 10.4. Tez çalışmasında hazırlanan tüm PVA esaslı örneklerin görselleri

10.3. Su Tutma Kapasitesi ve Şişme Oranlarının Ölçülmesi

Hazırlanan membranlardan 2,2x2,2 cm² boyutlarında örnekler kesilerek kuru tartımları alındı. Örnekler 30 ve 60°C’da DI su içerisinde 24 saat bekletildi ve ıslak

tartımları alındı. Yine kuru ve ıslak formlardaki en, boy ve kalınlık ölçümleri alınarak sırasıyla su tutma kapasitelerinin ve hacimsel boyut değişimlerini ifade eden şişme oranı belirlendi. Ölçümler en az üç örnek üzerinden yapılarak ortalamaları alındı. Su tutma kapasiteleri Eşitlik 10.1 ile şişme oranları Eşitlik 10.2 yardımıyla hesaplandı.

$$\%Su\ tutma\ kapasitesi = \frac{Islak\ Ağırlık - Kuru\ Ağırlık}{Kuru\ Ağırlık} \times 100 \quad (10.1)$$

$$\%Şişme\ Oranı = \frac{Islak\ Hacim - Kuru\ Hacim}{Kuru\ Hacim} \times 100 \quad (10.2)$$

10.4. Alkali Tutma Kapasitesi Ölçülmesi

Hazırlanan 4M Potasyum Hidroksit (KOH) çözeltisi içine en az 3 örnek olacak şekilde kuru halde polimer membran kesitleri konularak 60°C’da 24 saat bekletildi. Böylelikle KOH katkılama işlemi gerçekleştirildi. Filmlerin yüzeyi dikkatlice temizlenerek tartımları alındı ve kuru ağırlıkları ile kıyaslanarak alkali tutma miktarları belirlendi. Alkali tutma kapasiteleri Eşitlik 10.3 yardımıyla hesaplandı.

$$\begin{aligned} \%Alkali\ tutma\ kapasitesi \\ = \frac{KOH\ katkılama\ sonrası\ ağırlık - Kuru\ Ağırlık}{Kuru\ Ağırlık} \times 100 \end{aligned} \quad (10.3)$$

10.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Fourier Dönüşümlü Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Ölçümleri

Hazırlanan örneklerin termal dayanımları Perkin Elmer STA 6000 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı (Görsel 10.5) yardımıyla azot ortamında 25-600 °C arasında 10°C/dakika ısıtma hızıyla belirlendi.



Görsel 10.5. Perkin Elmer STA 6000 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı

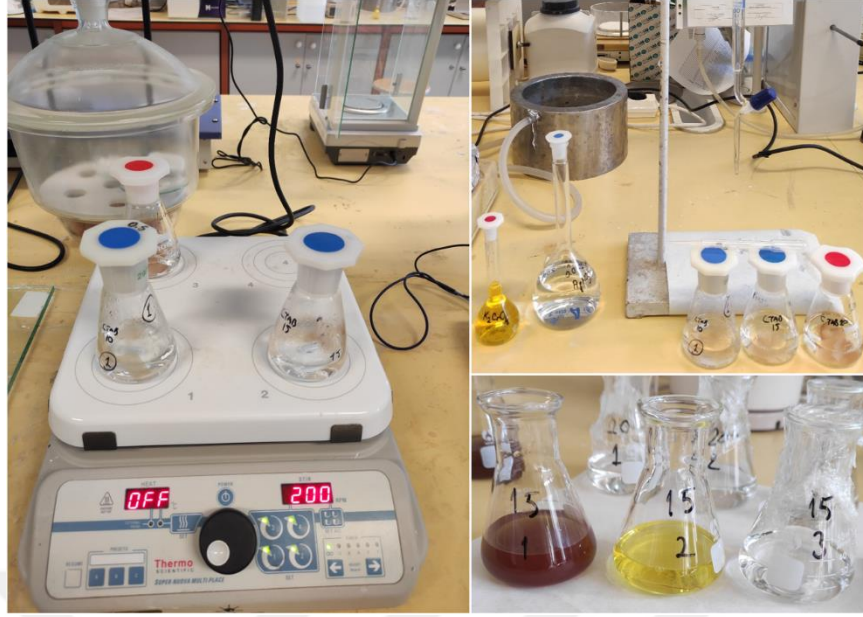
Örneklerin kimyasal bağ yapılarında değişiklikleri incelemek için FT-IR analizlerinden faydalanıldı. FTIR spektrumları, bir ATR üniteli Thermoscientific Nicolet is10 FTIR spektrometresi (Görsel 10.6) kullanılarak $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığında kaydedildi.



Görsel 10.6. *Thermoscientific Nicolet is10 FTIR Spektrometresi*

10.6. İyon Değiştirme Kapasitesi (İDK)

CTAB içerikli örneklerin yapıya giren brom içeriğini belirlemek için Mohr yönteminden yararlanılarak iyon değişime kapasitelerine geçildi [32]. KOH ile katkılama yapılmadan brom formunda olan membranlar yıkanarak safsızlıkları giderildikten sonra vakum etüv içerisinde 50 mbar ve 40°C 'da kurutuldu ve en az bir örneğin üç adet parçası olacak şekilde tartımları alındı. Daha sonra oda sıcaklığında $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilerek membranların sülfat formuna gelmesi sağlandı. Titrasyon işlemine ait görseller Görsel 10.7'de verilmiştir.



Görsel 10.7. 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde karıştırma işlemine tabi tutulan örneklerin titrasyon işlemi öncesi ve sonrası

Erlen içerisinde bekletilen örneklere potasyum kromat (K_2CrO_4) indikatörü eklendi ve 0,01 M Gümüş Nitrat (AgNO_3) ile titrasyon işlemi gerçekleştirildi. İDK'nin hesaplanması için Eşitlik 10.4'ten yararlanıldı.

$$\text{İDK (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{AgNO}_3 \text{ sarfıyatı (ml)} - \text{AgNO}_3 \text{ derişimi (M)}}{\text{Kuru membran ağırlığı}} \quad (10.4)$$

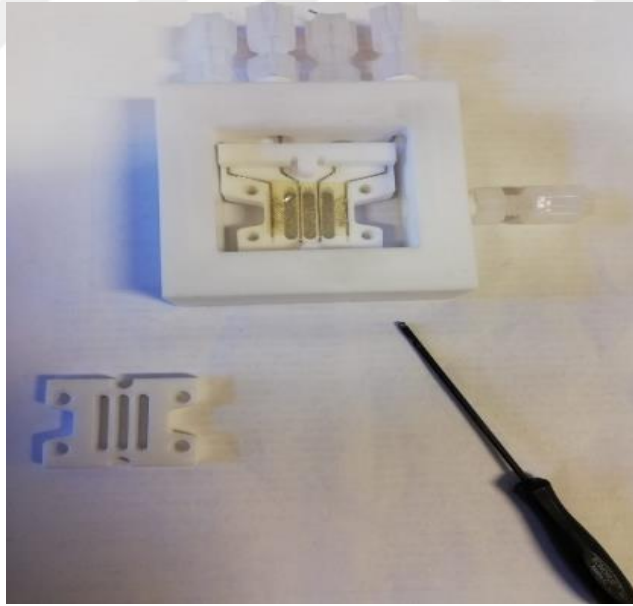
10.7. İyonik İletkenlik Ölçümleri

İyonik iletkenlik ölçümleri için membranlar öncesinde en az 24 saat 4M KOH çözeltisi içerisinde bekletildi. Ortamın şartlandırılması için Scribner 850e Fuel Cell Test istasyonundan (Görsel 10.8) yararlanıldı. Nemlendirme tanklarından geçirilen yüksek saflıkta azot ile ortama sürekli olarak 50 mL/dk hızla besleme yapıldı ve membranlar sabit sıcaklıkta ve nemli olarak tutuldu. Böylece havada bulunan CO_2 miktarı etkisi de en aza indirgenmeye çalışıldı.

Örneklerin yüzeylerinde bulunan fiziksel KOH katkısını gidermek için DI su ile yıkandıktan sonra, Görsel 10.9'da verilen Pt tel kafeslerin olduğu teflon Bekktech İletkenlik Test Hücrelerine yerleştirildi ve test istasyonu ile uyumlu tek hücre sistemi içerisine montajı gerçekleştirildi.



Görsel 10.8. *Scribner 850e Fuel Cell Test istasyonu ve Bekktech İletkenlik Test Hücresi*



Görsel 10.9. *Bekktech İletkenlik Test Hücresi*

Membranların ilk olarak 30°C’da %100 nemli ortamda ölçümleri alınarak dirençleri belirlendi. Ölçümler sabit bir direnç değerine ulaşıncaya kadar tekrarlandı.

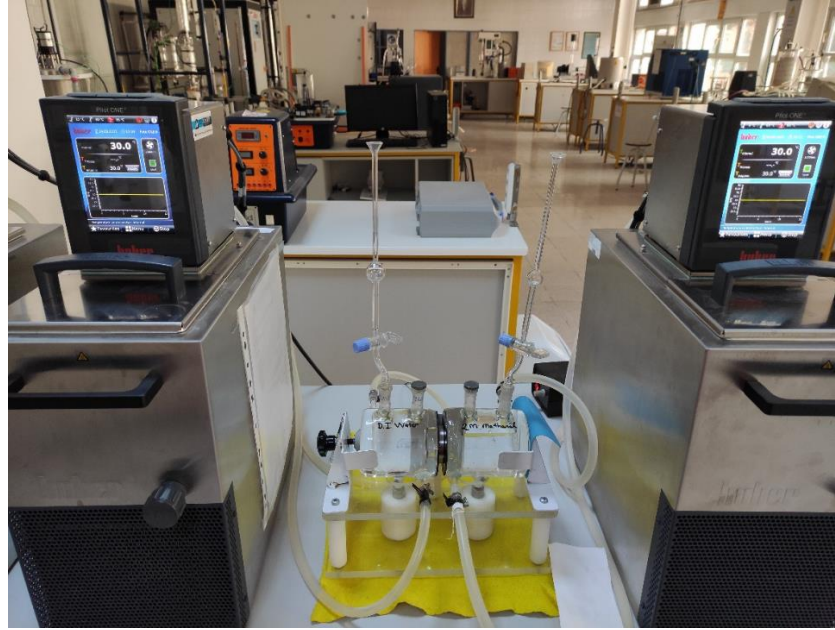
İyonik iletkenlik ölçümleri AC Empedans tekniğinden yararlanılarak 2-Prob Yöntemi ile gerçekleştirildi. AC Empedans ölçümleri Solartron 1287/1260 elektrokimyasal üniteleriyle 100 kHz-0,1 Hz Aralığında, 100 mV sabit potansiyel büyüklüğünde frekans taraması yapılarak gerçekleştirildi.

Membranların %100 relatif nem ve ilgili sıcaklıkta gösterdikleri direnç değerleri Z' (Re Z) eksenini ile lineer grafiğin kesişiminden, Zview yazılımı kullanılarak, uygun eşdeğer devre modeli seçilerek bulundu. Elde edilen bu direnç değeri Eşitlik 10.5 yardımıyla iyonik iletkenlik verisinin hesaplanmasında kullanıldı.

$$\sigma \text{ (S cm}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Elektrotlar arası mesafe (cm)}}{\text{Direnç } (\Omega) \times \text{Ölçüm Kesit Alanı}} \quad (10.5)$$

10.8. Metanol Geçirgenliği Ölçümleri

Membran boyunca metanol geçirgenliğinin belirlenmesi için iki ayrı rezervuarı olan difüzyon hücresinden yararlanıldı. Sistemi homojen ve sabit sıcaklıkta tutmak için manyetik karıştırıcı ve sirkülatörlü su banyosu sisteminden yararlanıldı. Metanol geçirgenliği sistemi Görsel 10.10'da paylaşılmaktadır.



Görsel 10.10. Metanol Geçirgenliği Ölçüm Sistemi

Membranlar 2M metanol içerisinde bekletilip şartlandırıldı ve ölçüm öncesi yıkanarak ortada bulunan contalı sisteme dairesel şekilde kesilerek yerleştirildi. Bir hazneye DI su dolumu, diğer hazneye ise 2 M metanol çözeltisi dolduruldu. Manyetik

karıştırıcılar yardımıyla her iki tarafında homojen olarak dağılabilmesi için karıştırılması sağlandı. Haznelerin dışında bulunan ikinci bir hazne içerisinde, su banyolarından sağlanan su sirkülasyonu ile ölçümlerin 30°C sabit sıcaklıkta kontrollü olarak yapılması sağlandı. Farklı sürelerde sistem durdurularak, DI su rezervuarının metanol konsantrasyonu belirlenmek üzere örnekler alındı.

Metanol konsantrasyonun belirlenmesi Atago marka DD-7 diferansiyel refraktometreden (Görsel 10.11) yararlanıldı. Farklı metanol konsantrasyonlarında brix değerleri ölçülerek kalibrasyon doğrusu oluşturuldu. Metanol geçişi sonunda alınan ortam numunelerinin brix değerleri ölçülerek bu kalibrasyon doğrusunun yardımı ile metanol konsantrasyonuna geçildi.



Görsel 10.11. Atago Marka DD-7 Diferansiyel Refraktometre

10.9. X-Işını Kırınımı Difraktometresi (XRD)Ölçümleri

Örnekler DI su içerisinde alınarak düz cam plakalar arasında 40°C’de kurutuldu. XRD karakterizasyonu RİGAKU Miniflex 600 XRD cihazı (Görsel 10.12) ile gerçekleştirildi. Ölçümler $2\theta=10-40^\circ$ bölgesinde 4°/dk tarama hızı ile gerçekleştirildi.



Görsel 10.12. *RİGAKU Miniflex 600 XRD Cihazı*

10.10. Fenton Testi (Kimyasal Dayanım)

Hazırlanan ve safsızlığı giderilen membranlar vakum etüvde kurutulduktan sonra 2 x 2.5 cm² boyutlarında üç (3) parça olacak şekilde kesilerek tartımları yapıldı. Öncesinde 4 M KOH ile muamale edilerek katkılama işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra örnekler DI su ile yıkandı ve 4 ppm Fe²⁺ içeren %3 H₂O₂ çözeltisi içerisine alındı. Sirkülatörlü su banyosu yardımıyla sürekli olarak 60°C’de tutulan örnekler belirli zaman aralıklarında çözelti ortamından alındı. Yıkandı ve tekrar kurutularak tartımları yapıldı. Böylece ilk ve son tartımlar yardımıyla kütle kaybı (%) incelendi. Üç örneğin ortalama değerleri üzerinden hesaplamalar yapıldı.

10.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu

Hazırlanan polimer membranlar kriyojenik olarak sıvı azot içerisinde kırıldı. Kırılan örnekler Agar sputter kaplama cihazı (Görsel 10.13) içerisine yerleştirilerek Au-Pd ile kaplandı.



Görsel 10.13. *Agar Sputter Kaplama Cihazı*

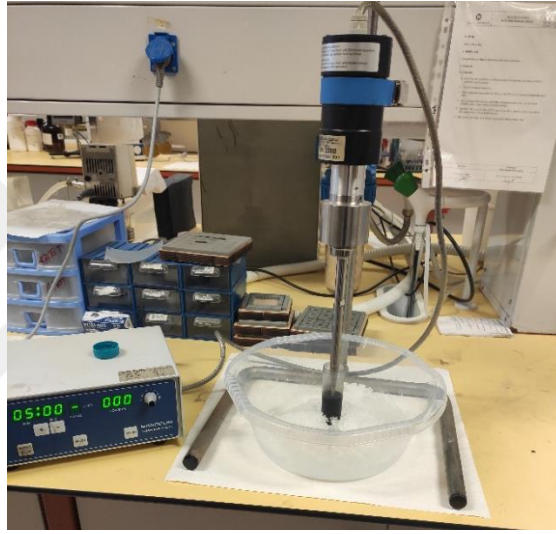
Kesit alanlarının morfolojilerini incelemek için ZeissTM Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobundan (Görsel 10.14) yararlanıldı.



Görsel 10.14. *ZeissTM Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu*

10.12. Elektrot Hazırlanması

Anot katalizör mürekkebinin hazırlanmasında aktif karbon destekli Pt-Ru (atomik oran 1:1) alaşım katalizör yapısı ve PTFE çözeltisi kullanıldı. Katı içeriğin ağırlıkça %70'ini Pt-Ru/C oluştururken, %30'luk kısmını PTFE oluşturmaktadır. PTFE burada bağlayıcı olarak görev yapmaktadır. Katot katalizör mürekkebi ise ağırlıkça %70'ini Pt/C oluştururken, %30'luk kısmını PTFE oluşturmaktadır. Bu katı içerikler ağırlıkça 1:7 oranında su ve izopropil alkol (IPA) karışımı içerisinde Bandelin Marka Ultrasonik Homojenizatör (Görsel 10.15) yardımıyla buz banyosu içerisinde dağıtılarak homojen hale getirildi.



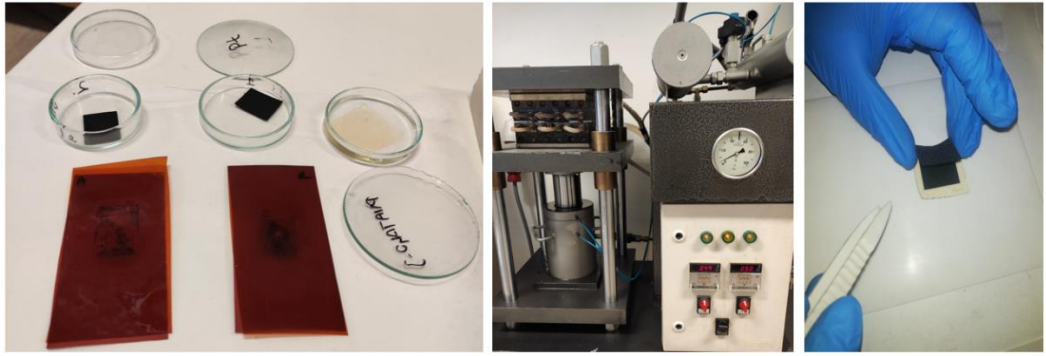
Görsel 10.15. *Ultrasonik Homojenizatör*

Katalizör mürekkebi mikroporoz yapısı hazır olarak bulunan ELAT[®] LT1400W karbon kumaş üzerine Sono-Tek Exacta Coat cihazı (Görsel 10.16) kullanılarak kaplandı. En küçük vakum bölgesine 80°C'de yerleştirilen katalizör yüklü olmayan boş GDT'si katalizör mürekkebinin basınçlı olarak püskürtülmesi ile yüklendikten sonra tekrar kurutuldu ve çözücüler uzaklaştırılarak tartımları alındı. MEB için anot ve katotta 4 mg katalizör/cm² miktarı tercih edildi.



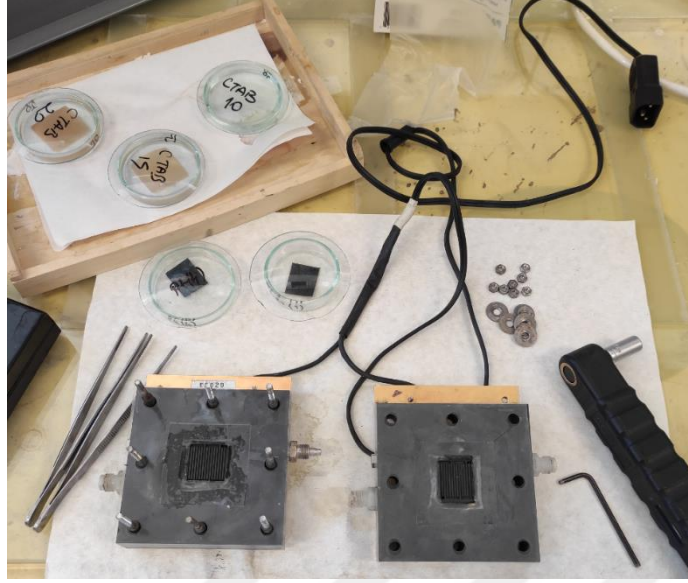
Görsel 10.16. *Sono-Tek Exacta Coat Püskürtmeli Kaplama Cihazı*

Hazırlanan elektrotlar 10 bar basınç altında sıcak pres ile 40°C’de kapton filmler arasına konularak farklı içeriğe sahip membranlar ile birleştirildi ve MEB’ler oluşturuldu. Sürecin adımları Görsel 10.17’de verilmiştir.



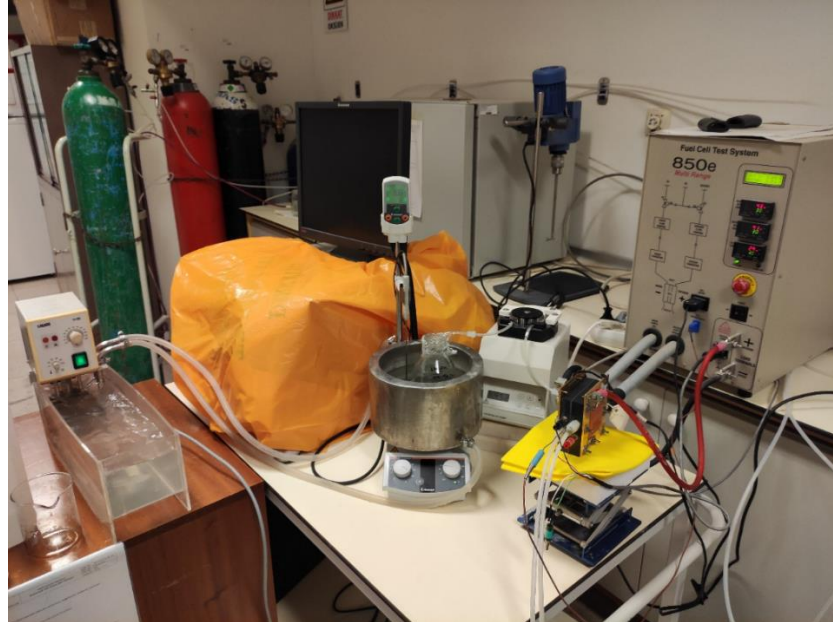
Görsel 10.17. *Oluşturulan Membran Elektrot Bileşkesi ve Sıcak Pres Sistemi*

Elde edilen MEB’ler Standart Test Hücrelerine (Görsel 10.18) konularak Scribner 850e Yakıt Hücresi Test İstasyonu (Görsel 10.19) ile performansları incelendi.



Görsel 10.18. Yakıt Hücresi Standart Test Hücresi

Anot beslemesi akış hızı 5 mL/dk olan 4 M KOH + 2 M Metanol karışımını içerirken, Katot beslemesi 200 mL/dk hızında nemlendirme tankından geçerek sisteme giren saf oksijendir. Anot beslemesinde sıcaklığın, ölçüm sıcaklığında sabit tutulabilmesi için sirkülatörlü su banyosundan yararlanılmıştır.



Görsel 10.19. Scribner 850e Yakıt Hücresi Test İstasyonu

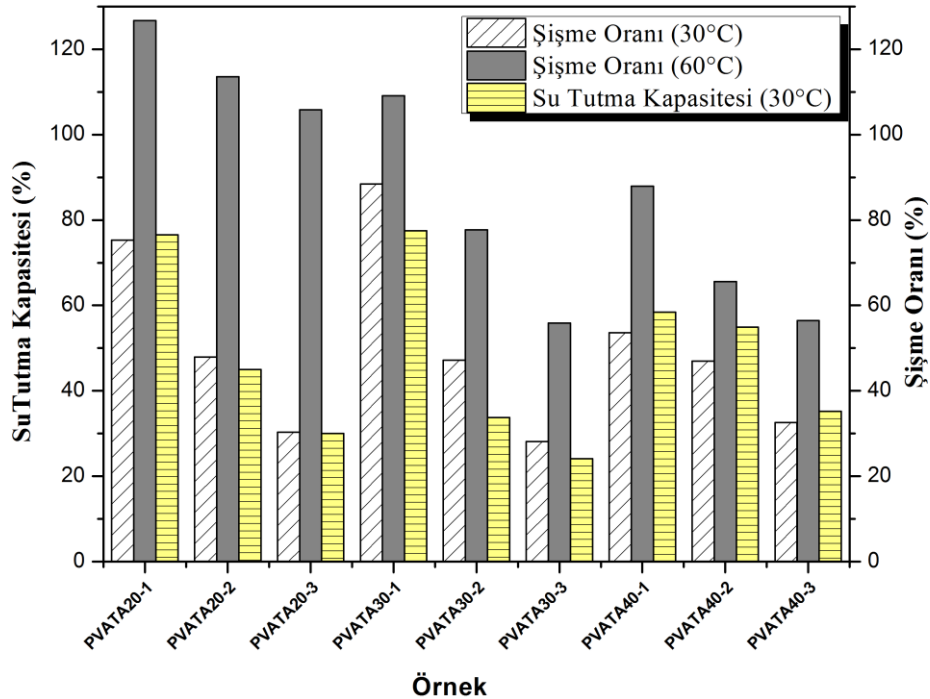
11. SONUÇLAR

11.1. Su Tutma, Şişme Oranı ve Alkali Tutma Kapasitesi

Grotthuss ve araç mekanizması olmak üzere iki mekanizmanın ADM'lerde OH^- 'in taşınmasını ve difüzyonunu tanımladığı bilinmektedir. Her iki mekanizmada da suyun iletkenlik üzerinde önemli bir etkisi vardır. Ancak fazla suyun membranın performansı üzerinde olumsuz etkileri olabilmektedir. Örneğin, yük taşıyıcıyı seyreltir, bu da OH^- iletkenliğinin azalmasına neden olur. Ayrıca, aşırı su, membranın boyutsal stabilitesinin kaybolmasına neden olarak, dayanıklılığını potansiyel olarak azaltır. Uzun vadeli stabilite elde etmek için, membranın su tutma kapasitesi iyonik iletkenlik ve esneklik performansına göre iyileştirilmelidir [96].

Polimerdeki çapraz bağlanma, polimer matrisindeki etkileşimleri artırır, zincir hareketliliğini azaltır ve membranın boşluk hacmini azaltır [28,105].

Farklı çapraz bağlayıcı içeriğine ve termal işlem süresine sahip membranların su tutma kapasiteleri ve 30 ile 60°C'de su içerisinde göstermiş olduğu boyutsal kararlılıklarını temsil eden şişme oranları Şekil 11.1'de gösterilmektedir.



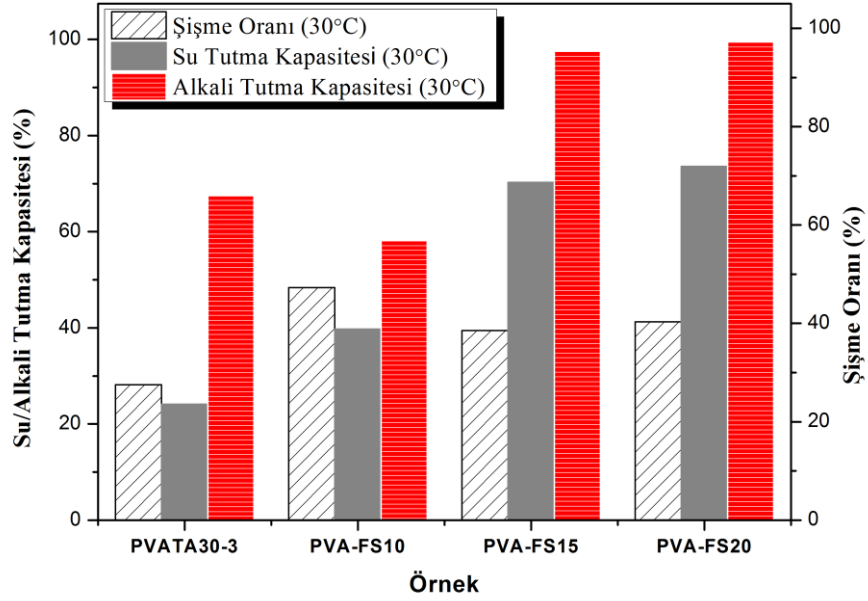
Şekil 11.1. Çapraz bağlı PVATA membranların su tutma kapasiteleri ve şişme oranları (30 ve 60°C)

PVA esaslı membranlar ile gerçekleştirilen çalışmalarda bu veriler çok farklılık gösterebilmektedir. Bunun temel nedeni çok farklı dolgu, çapraz bağlayıcı içerikleri, termal işlemler veya ölçüm sıcaklıkları olduğu söylenebilir. Bu çalışmada, yakıt hücresi uygulamasına yönelik sıcaklıklar tercih edilmiştir.

Çapraz bağlanma derecesinin artması mikro yapının daha yoğun hale gelmesine neden olmaktadır. Bu durum membran içerisine su alımını zorlaştırmaktadır [70]. Su, polimerin -OH gruplarıyla etkileşimler tarafından oluşturulan hidrojen bağları veya dipoller tarafından polimer matrisi içinde yönlendirilir ve kılcal gözeneklerde serbest su olarak emilir [106]. Çapraz bağ köprülerinin oluşması PVA üzerinde bulunan -OH grupları üzerinden gerçekleştiği için TA miktarı ve termal işlem süresi arttıkça bu grupların azalmasına neden olarak su tutma kapasitelerinde düşüş gözlemlendi. Ancak %30 üzerinde TA kullanımı durumunda bir miktar artış meydana geldi. Bu durum Verma ve Sonker tarafından gerçekleştirilen çalışma ile uyum göstermektedir. Yapılan bu çalışmada ağ. %35 TA kullanımı sonrası çapraz bağ yapısının doygunluğa ulaştığı belirtilmektedir [28]. Ortamda bulunan fazla TA molekül içi etkileşime ya da kendi arasında kümelenmeye gitmiş olabilir. Yıkama ile giderilen bu aşırı TA içeriği, matriste serbest hacimler yaratarak, bu boşluklara yerleşen fiziksel suyun artış eğilimi göstemesini tetikleyebilir.

Çapraz bağlı olmayan PVA için su tutma kapasitesi %130'un üzerinde olduğu bildirilmiştir [26,107]. Fiziksel olarak çapraz bağlama ile bu değer %70'lere kadar düşürülmüştür [26]. Bu çalışmada en etkin çapraz bağlanmaya sahip membran PVATA30-3 örneği olarak belirlenmiştir. Bu örnek için su içeriği %24,15 olarak belirlendi. Şişme oranı ve alkali tutma kapasitesi ise sırasıyla %28,14 ve %67,53 olarak bulundu. %20 TA kullanımı veya 1 saat termal işlemlerin özellikle 60°C'de yakıt hücresi uygulamasında kullanılacak bir membran için yeterli boyutsal dayanım gösteremeyeceği sonuçlardan görülmektedir. Çapraz bağlama işlemi için umut vadeden bu yapının, düşük metanol geçirgenliği ve yüksek iyonik iletkenlik gibi daha ileri özelliklere sahip olabilmesini sağlayabilmek adına FS dolgusu eklenerek kompozitler geliştirildi.

Şekil 11.2 aynı PVA içeriği ve çapraz bağlama prosedürüne sahip yapılara farklı oranlarda FS ilavesinin membranların su veya alkali tutma kapasitelerinin ve şişme oranlarının üzerindeki etkisini göstermektedir.

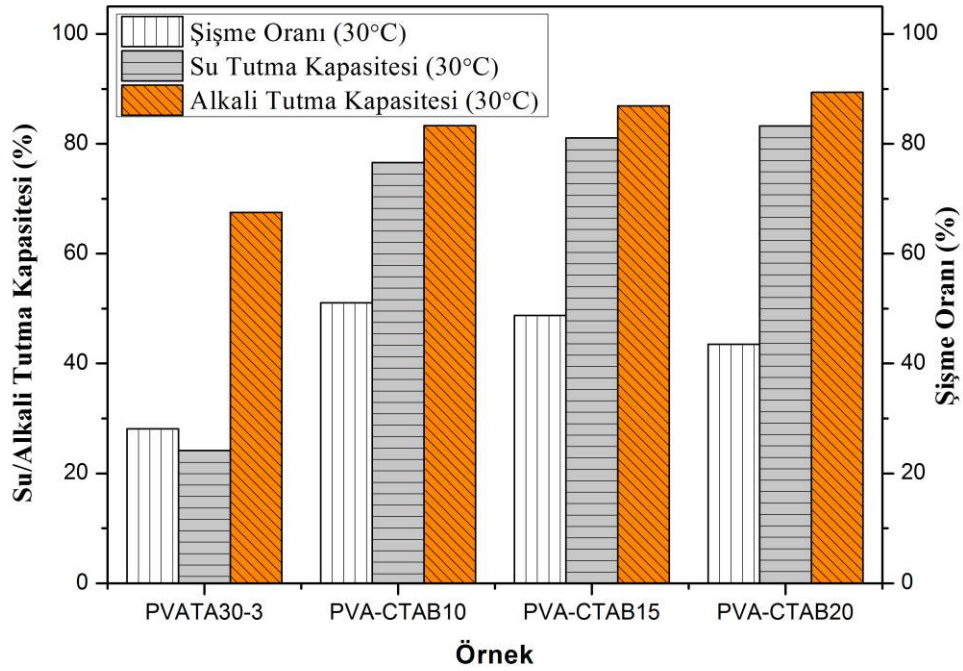


Şekil 11.2. Farklı miktarlarda FS ilavesinin PVA'nın su veya alkali tutma kapasitesine ve şişme oranına etkisi

İnorganik dolgu partiküllerinin matris içerisinde dağılımı, bazı kusurlara veya boşluklara neden olabilir, böylece bu partiküller ile polimer zinciri arasındaki arayüzde, su moleküllerinin absorpsiyon kapasitesinin ve tutulmasının iyileştirildiği bir serbest hacim oluşur [106]. Benzer bir çalışmada QPVA membranının ortalama su buharı alımı 0,867 g/g iken %5 FS ilavesi ile bu değer 3,22 g/g değerine ulaşmıştır [11]. İlginç olan bu çalışmada herhangi bir çapraz bağlama yöntemi kullanılmamıştır. Bu çalışmada da FS miktarı arttıkça membranların su tutma kapasitesinin arttığı görüldü. Fakat %15 dolgu miktarından sonra artış nispeten daha az gerçekleşti. Alkali tutma kapasitesi değerleri de benzer eğilimi göstermektedir. Bu artışla beraber, boyutsal kararlılıktan da bir miktar feragat edildiği sonuçlardan görülebilir. Yine de su içeriğinin şişme miktarına oranının geliştiğini Tablo 11.1'den görmekteyiz. Bu aynı zamanda dolgu ile matrisin etkileşimde olduğunu ve çapraz bağlanmaya katkı sunduğunu destekler niteliktedir. Ayrıca yapı içerisinde dağılan dolgular zincir hareketliliğini kısıtlayarak yapının boyutlarının değişmesine engel taşır nitelikte hareket etmiş olabilir.

PVA matrisinin CTAB ile modifikasyonu sonucu elde edilen su veya alkali tutma kapasitesi ve şişme oranları Şekil 11.3'de gösterilmektedir.

Kuaternize grupların matrise katılması sonrası PVA'nın su alımı birçok çalışmada farklı oranlarda da olsa artış gösterme eğiliminde olmuştur. Bunun sebebi kuaterner amonyum gruplarının hidrofilik özellik göstermeleridir. Arı ve Şimşek hazırlamış oldukları QPVA'nın su tutma kapasitesini 2,62 g/g olarak bulurken [15], Gopi ve Bhat ise %15 CTAB ile hazırladıkları QPVA'nın bu değerini %64 olarak tespit ettiler. Bu çalışmada aynı CTAB içeriğinde şişme oranı da %25 olarak bulunmuştur [18]. Lue ve ark.'ları QPVA/Qkitosan kompozitlerinin alkali tutma kapasitelerini 30°C sıcaklıkta değerlendirdiler. QPVA'nın alkali alımını %69 olarak bulurken, %20 oranında Qkitosan eklenmesi ile bu değerin %107'lere yükseldiği görülmüştür [20].



Şekil 11.3. Farklı miktarlarda CTAB ile modifikasyonun PVA'nın su veya alkali tutma kapasitesine ve şişme oranına etkisi

Tablo 11.1'den görüleceği üzere CTAB miktarı arttıkça su ve alkali alım değerlerinin artış gösterdiği, ancak şişme oranının tam tersi azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bunun başlıca sebebi kuaterner grupların polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmaya katkı sunacak moleküler arası etkileşim göstermesi, FS içeriğine benzer şekilde zincir hareketliliğini kısıtlaması olabilir.

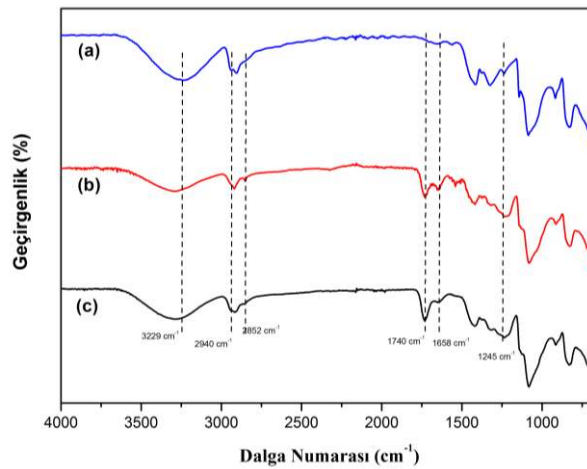
Tablo 11.1. Hazırlanan membranların şişme oranları, su veya alkali tutma kapasiteleri ve su içeriği ile şişme oranı ilişkisi

Örnek	Şişme Oranı (%)	Su Tutma Kapasitesi (%)	Alkali Tutma Kapasitesi (%)	Su Tutma Kapasitesi/ Şişme Oranı
PVATA30-3	28,14	24,15	67,53	0,858
PVA-FS10	48,39	39,77	58,15	0,822
PVA-FS15	39,47	70,26	97,54	1,780
PVA-FS20	41,25	73,57	99,48	1,784
PVA-CTAB10	51,03	76,61	83,30	1,501
PVA-CTAB15	48,75	81,05	86,93	1,663
PVA-CTAB20	43,50	83,23	89,41	1,913
PVA-CTAB20-FS15-TA30-3	43,94	90,23	104,12	2,054

Son ürün olarak hazırlanan PVA-CTAB20-FS15 örneğinde ise ortak olarak hem CTAB hem FS'nin daha yoğun bir membran yapısı oluşturması ve yapıda bulunan hidrofilik içeriğin artması sonucu en yüksek değerlere ulaşıldı. Bununla birlikte, hem kuaterner grupların hem dolgunun zincirsel hareketliliğin kısıtlanması sayesinde şişme oranının önemli ölçüde değişmediği görülebilir.

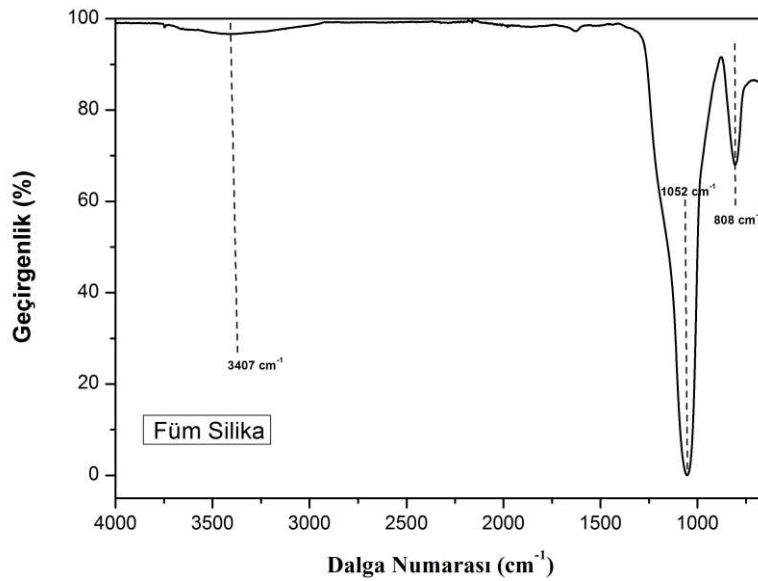
11.2. Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi

FT-IR Spektroskopisi yöntemiyle polimer matrisi içerisinde değişen bağ yapıları incelendi. Öncelikle Şekil 11.4'te, TA ile çapraz bağlanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği saf PVA ile kıyaslanarak belirlendi.



Şekil 11.4. (a) saf PVA, (b) PVATA30-3 ve (c) PVATA40-3 membranların FT-IR spektrumları

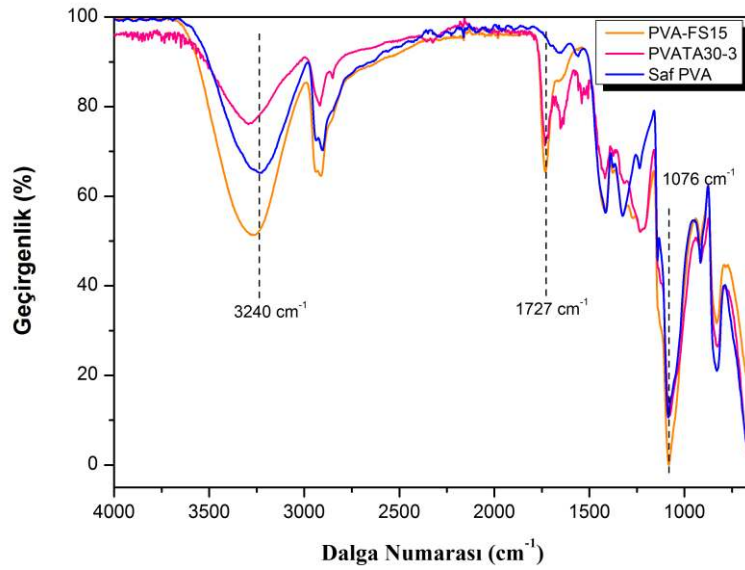
PVA zincirleri üzerinde bulunan hidroksil gerilme titreşimine ait $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ [67,100] geniş piklerin çapraz bağlanma sonrası PVATA30-3 ve PVATA40-3 örneklerinde şiddetini kaybederek bir miktar sönümlendiği görüldü. Bunun sebebi çapraz bağ köprülerinin bu gruplar üzerinden gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Membranların içerisinde olası bir nem yine bu pikin şiddetini arttırabileceğinden ölçüm öncesi membranların vakum etüvde kurutulduğu unutulmamalıdır. 1656 cm^{-1} 'de [100] absorbe edilmiş suyun bükülme titreşimini temsil etmektedir. Çapraz bağlı örneklerde bir miktar bu pikin ortaya çıkması yapı içerisinde sıkışarak kalan reaksiyona girmemiş TA'nın nemi tutarak bırakmamasından kaynaklanabilir. 1740 cm^{-1} 'de bariz bir şekilde ortaya çıkan pik ise karbonil gruplarının gerilmesine tekabül etmektedir. Bu yapı yalnızca TA üzerinde bulunduğundan başarılı bir şekilde çapraz bağlanmanın gerçekleştirildiğini kanıtlar niteliktedir. Saf PVA'da bu dalga numarasında çok küçük bir pik bulunmaktadır. PVA'nın hidroliz derecesi %99'dur. Bu içerisinde PVA üretiminde kullanılan polivinil asetatın (PVAc) az miktarda da olsa bulunduğunu göstermektedir. PVAc molekül yapısında karbonil grupları bulunmaktadır [28]. 1245 cm^{-1} 'de, hazırlanan membranların daha şiddetli piklere sahip olduğu görülmektedir. Bu dalga numarasında C-C simetrik gerilmesi bulunmaktadır [100] ve TA'nın yapıya katıldığı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 11.5'de saf halde füm silikanın FT-IR spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 11.5. Füm silika FT-IR spektrumu

Yüzeyinde bulunan –OH grupları 3400 cm^{-1} bölgesinde oldukça geniş bir pik göstermesini sağlamıştır. 808 cm^{-1} ve 1052 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik Si-O-Si [21] bağlarının gerilimini temsil etmektedir.

FS ile oluşturulan kompozit PVA-FS15, saf PVA ve PVATA30-3 membran yapıları ile kıyaslanarak dolgunun bağ yapısını nasıl etkilediği araştırılmıştır. İlgili spektrum grafiği Şekil 11.6’da verilmiştir.

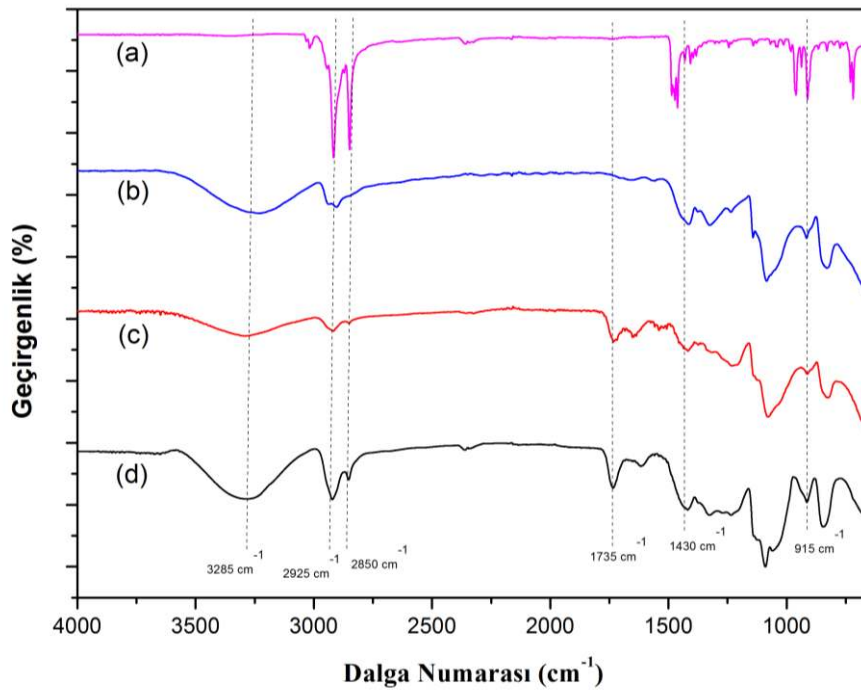


Şekil 11.6. Saf PVA, PVATA30-3 ve PVA-FS15 membranların FT-IR spektrumları

-OH gruplarının PVA ve FS üzerinde olması genel olarak su ile etkileşimini arttırmaktadır. Suyun polimer yapısında iki türlü bulunma durumu vardır. Bunlar serbest hacim bölgelerinde fiziksel olarak bulunan su, diğeri ise moleküller arası etkileşimlerle yapıda tutulan bağıl sudur [2]. –OH grubu pik şiddeti çapraz bağlama sonrası düşsede, FS’nın matris içerisinde bulunması pik şiddetini tekrar arttırmıştır. Bu FS’nın yüzeyinde bulunan –OH gruplarından kaynaklanabileceği gibi, dolgunun hidrofilik karakteri sayesinde yapıda uzaklaştırması zor olan bağıl suyun artmasından kaynaklanıyor olabilir. PVA’nın 1750 cm^{-1} ‘de bulunan C-O bağı gerilme pikinin FS ilavesi ile şiddetinin artması asimetrik Si-O-Si bağlarının katkısından kaynaklanıyor olabilir. Burada ilginç olan karbonil grubuna ait pikin şiddetinin de artması olmuştur. Bu sonuç TA ile PVA arasında etkileşimin artmasına yorumlanabilir. Bu durum FS sayesinde zincirler arasında TA’nın

daha kolay dağılmasından veya bulundurduğu bağl su sayesinde termal iletkenliği ve TA'nın çözünürlüğüne ısıtıl işlem sırasında kolaylık sağlamasından kaynaklanıyor olabilir.

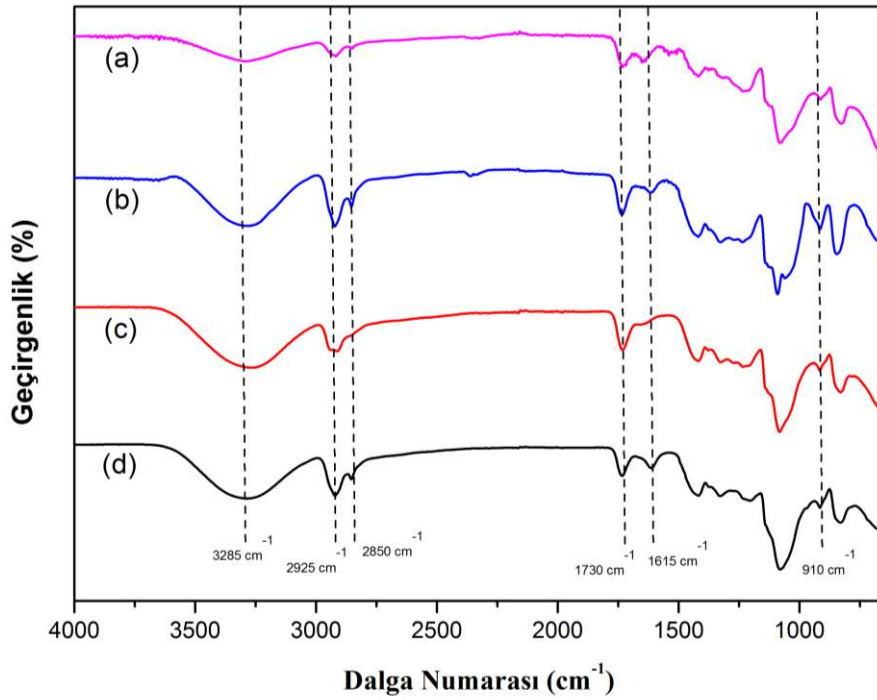
He ve ark.'ları poli (2,6 dimetil 1,4 fenilen oksit) ile ZrO_2 nanopartiküllerini birleştirerek ADM geliştirmek üzere kompozit membranlar hazırlamışlardır. ZrO_2 'i yapıya katmadan önce CTAB ile modifiye ederek matris ile dolgu arasındaki uyumluluğu arttırmayı başarmışlardır. Bu çalışmada yapılan modifikasyon sonrası CTAB'ın varlığı FT-IR verilerinde 2920 ve 2840 cm^{-1} dalga numaralarında açığa çıkan hidrokarbon gruplarına ait pikler ile teyit edilmiştir [86]. Lue ve ark.'ları CTAB kaplı $LaFeO_3$ ve QPVA ile kompozit membranlar hazırlayarak ADMYH için test etmişlerdir. CTAB ile yapıya giren azot bileşiklerini FT-IR spektroskopisi ile doğrulamışlardır. 910 , 1096 ve 1238 cm^{-1} bölgelerinde bulunan piklerin sırasıyla N-H bükülme ve C-N gerilme titreşim piklerine denk geldikleri, ilaveten 1417 cm^{-1} 'de $-N-CH_3$ gruplarının makaslama titreşimine ait pike denk geldiğini belirtmişlerdir. 3400 cm^{-1} dalga numarasında N-H gerilme titreşimlerinin amino gruplarına denk geldiğini, fakat hidroksil gruplarının karakteristik bölgesinde üst üste gelme durumu olduğu verilen bilgiler arasındadır [108]. Şekil 11.8'den görüleceği üzere CTAB 2925 ve 2850 cm^{-1} 'de şiddetli piklere sahiptir.



Şekil 11.7. (a) saf CTAB, (b) saf PVA, (c) PVATA30-3 ve (d) PVA-CTAB20 membranların FT-IR spektrumları

Bu pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik $-\text{CH}_2$ gruplarına ait C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1430 cm^{-1} 'de bulunan pikin trimetil amonyum gruplarının C-H bağına ait olduğu bilinmektedir [18]. Bu bilgiler TA ile çapraz bağlanma sırasında şiddeti azalan hidroksil gruplarına ait pikin yapıya katılan CTAB ile tekrar artmasını açıklar niteliktedir. PVA-CTAB20 örneğinden görüleceği üzere 2925, 2850 ve 1430 cm^{-1} 'de bulunan piklerin şiddetinin artması CTAB'ın polimer yapısına katıldığını desteklemektedir. N-H bükülmesinin 915 cm^{-1} 'de bulunan pikinin şiddeti artması da bu durumu doğrulamaktadır. Karbonil pikinin varlığı da PVA'nın CTAB ile modifikasyonunun yanı sıra çapraz bağlanmanın da başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 11.8'de verilen son ürün olarak hazırlanan PVA-FS15-CTAB20 membranına ait spektrum, aşama aşama elde edilen membranlar ile kıyaslandı.



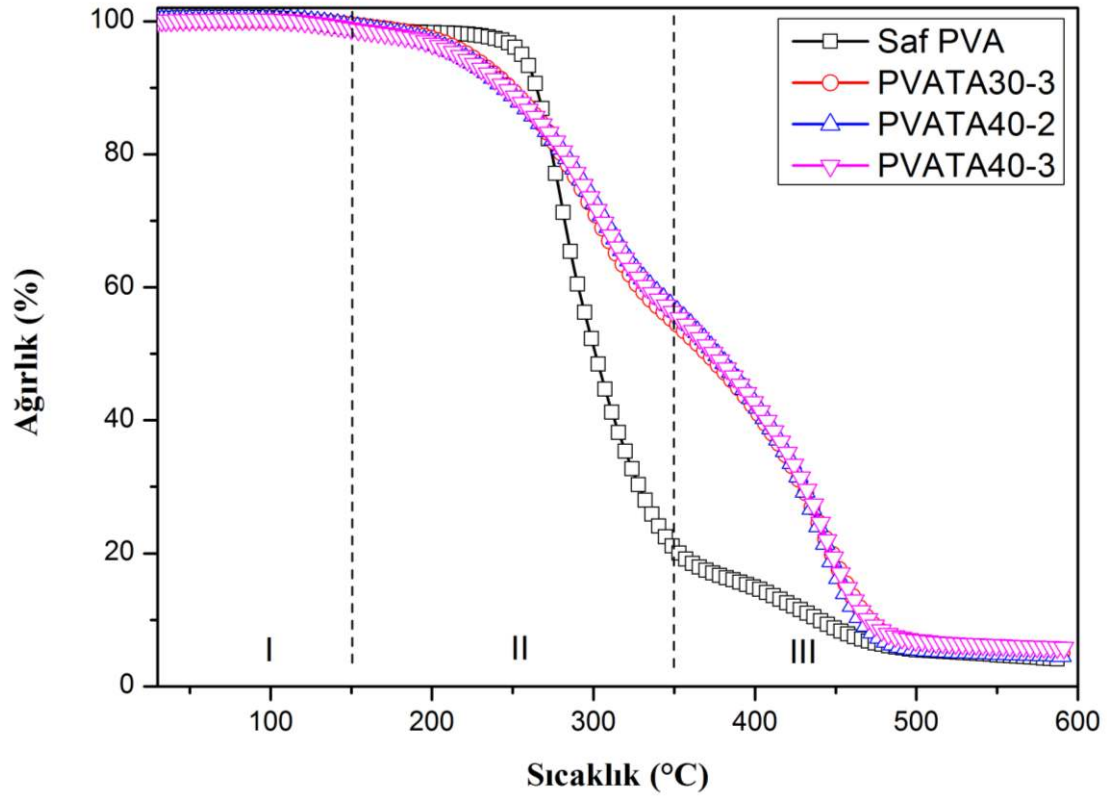
Şekil 11.8. (a) PVATA30-3, (b) PVA-CTAB20, (c) PVA-FS15 ve (d) PVA-FS15-CTAB20 membranların FT-IR spektrumları

Çapraz bağlanma, dolgu ilavesi ve modifikasyon sonrası önceki aşamalarda değişimleri açıklanan benzer karakteristik pikler elde edildi. Yine hidroksil pik şiddetinin çapraz bağlı örneğe kıyasla arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar membranların su tutma

kapasitelerinde elde edilen veriler ile uyumludur. 1656 cm^{-1} 'de absorbe edilmiş suyun bükülme titreşimini temsil eden pikin şiddeti bu örnekte daha yüksektir. Bu durum şu şekilde yorumlanabilir. Yapının içerisine kuaterner amonyum grupları ve dolgu parçacıkları girmesi, hidrofilik özelliği geliştirerek, matris içerisinde tutulan bağıl suyun artmasına neden olmaktadır.

11.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Saf PVA ve çapraz bağlı PVA-TA örneklerinin sıcaklığa bağlı bozunma davranışlarını gösteren TGA eğrileri Şekil 11.9 'da verilmektedir.

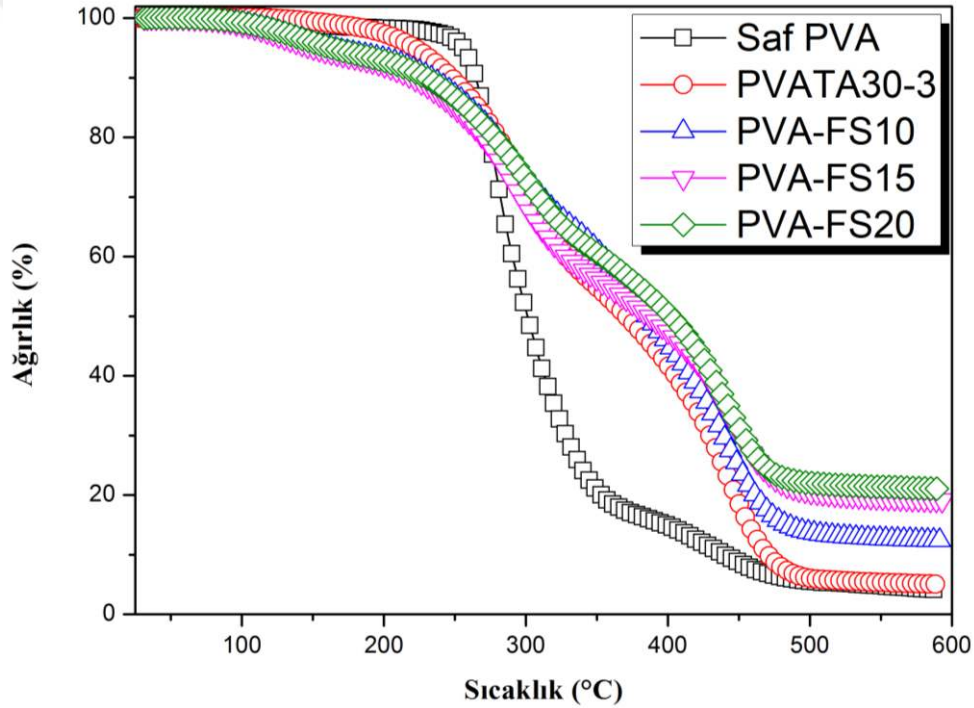


Şekil 11.9. Saf PVA, PVATA30-3, PVATA40-2 ve PVATA40-3'ün TGA eğrileri

Membranların termal bozunma davranışları üç bölge olarak ele alındı. Birinci bölge yaklaşık olarak 30-150°C arasında gerçekleşen kütle kaybı bölgesidir. Bu bölgede bağıl su ve serbest su molekülleri yapıdan uzaklaşmaktadır. Membranların ve saf PVA'nın ölçüm öncesi vakum etüvde nemi giderildiği için bu bölgede bariz bir değişim gözlemlenmedi. %1-2 seviyelerinde olan az miktarda azalma bağıl su içeriğinden

kaynaklanmaktadır. 200-350°C aralığına denk gelen ikinci bölge PVA yan zincirlerinin bozunması sonucu açığa çıkan uçucu ürünlerle ilişkilendirilmektedir [29]. Bu bölgede özellikle çapraz bağlama işleminin PVA'nın termal dayanımını arttırdığını ve bozunma sıcaklığını ötelediği açıkça görülmektedir. Bu iyileşmenin sebebi polimer zincirleri arasındaki çapraz bağın güçlü moleküler arası etkileşimidir. Son bölgede PVA iskeletinde bulunan C-C bağları açılmakta ve ana zincir dekompozisyona uğramaktadır. Geriye sadece karbon yapısı kalmaktadır.

Şekil 11.10'da çapraz bağlama prosedürü sonrası, kompozit membranlar geliştirmek üzere FS ilavesinin çapraz bağlı PVA'nın termal bozunmasına etkisi gösterilmektedir.

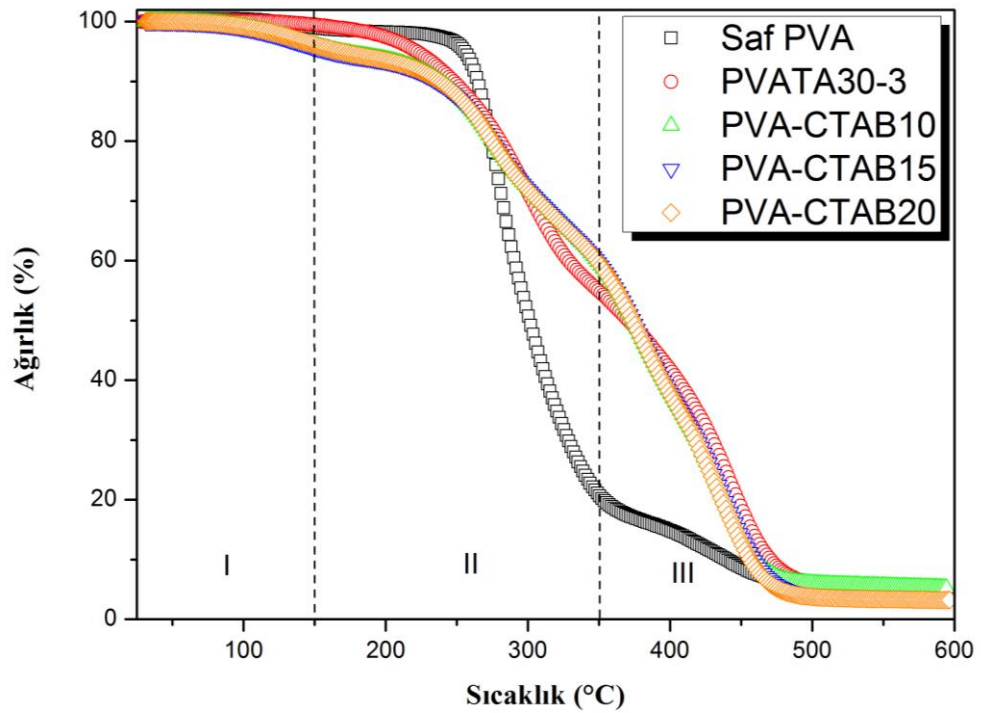


Şekil 11.10. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-FS10, PVA-FS15 ve PVA-FS20'nin TGA eğrileri

PVA-FS örnekleri PVATA30-3 ve saf PVA örneklerinden 200°C'ye kadar daha fazla bir kütle kaybı göstermiştir. Higroskopik metal oksitlerin (SiO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 gibi) membranlar içerisindeki varlığı su tutulmasını ve termal dayanımı arttırdığı bilinmektedir [106]. Benzer şekilde FS, PVA içerisinde suyun tutulumunu arttırarak uzaklaştırılmasını daha yüksek sıcaklıklara ötelemektedir. Kendi içerisinde de incelendiğinde FS katkı

miktarı arttıkça dekompozisyon sonrası kalan kütle miktarı artmaktadır. Fakat PVA-FS15 ve PVA-FS20 arasında ayırım çok fazla değildir. Buna sebep olarak %15 dolgu sonrası kümelenmenin başlaması gösterilebilir.

PVA-CTAB içerikli örneklerin termal dekompozisyon eğrileri, saf PVA ve PVATA30-3 örnekleri ile Şekil 11.11’ de verilmektedir.

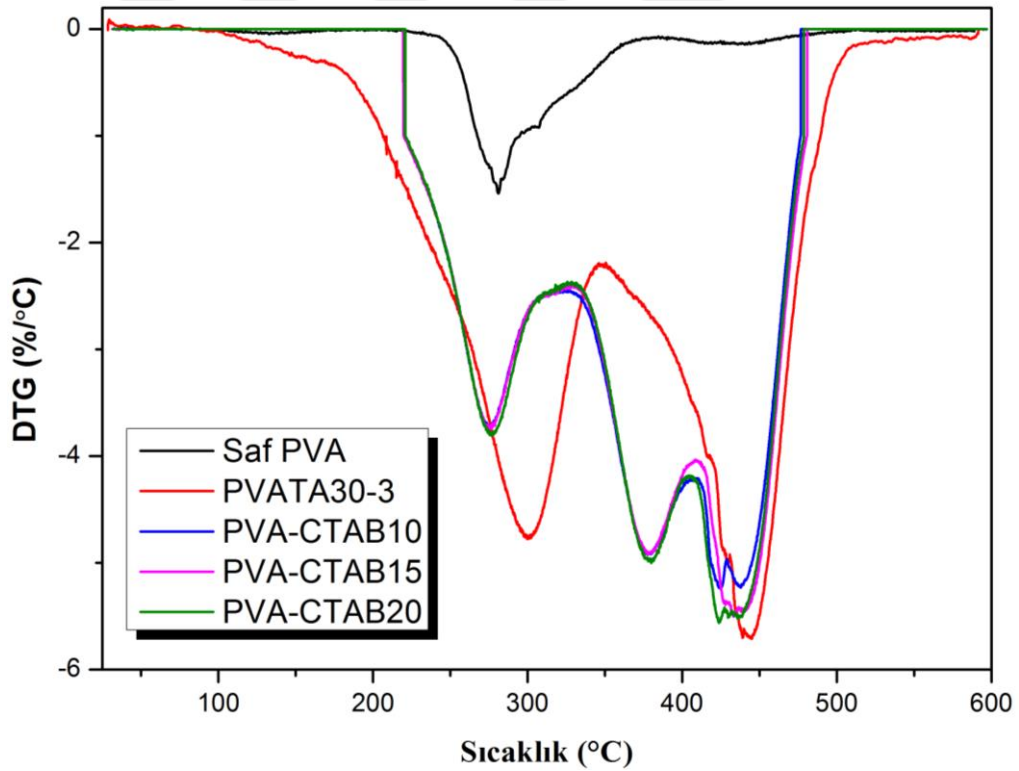


Şekil 11.11. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB10, PVA-CTAB15 ve PVA-CTAB20’nin TGA eğrileri

Birinci bölgede CTAB içerikli örneklerin kütle kaybı diğerlerine göre farklanmaya başladı. Kuaterner amonyum gruplarının PVA matrisinde yer alması ekstra bağıl veya serbest suyun tutulması için faydalıdır [96]. Saf PVA ve PVATA30-3 örneklerinin vakum etüvde kurutulması sonrası nem içeriği giderilirken, PVA-CTAB örneklerinde kuaterner amonyum gruplarının, su ile hidrojen bağları oluşturarak yapıda bağıl suyu hala tutmayı başardığı düşünülmektedir. Bu farklanma bağıl suyun uzaklaşmaya başlaması olarak değerlendirildi. Bununla birlikte PVA-CTAB örneklerinde 210°C civarında kütle kaybı diğer örneklerle göre farklanmaya başlamıştır. Bu sıcaklıktaki düşüş kuaterner amonyum gruplarının dekompozisyonu ile ilişkilendirilmiştir [18]. PVA-CTAB örnekleri genel olarak sadece çapraz bağ içeren PVATA30-3 örneğiyle benzer bir dekompozisyon eğilimi

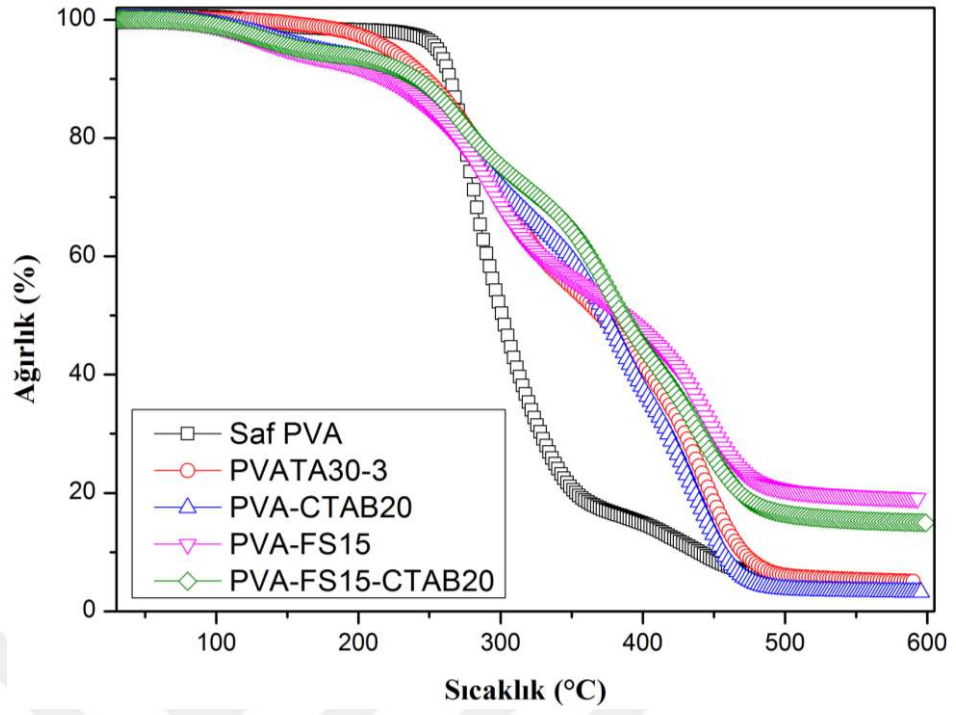
gösterdi. Bu benzerlik CTAB modifikasyonu sırasında TA ile eşleşmesi beklenen –OH grupları azalmış olsa bile çapraz bağlamanın etkin bir şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermektedir.

PVA-CTAB örneklerinin yüksek sıcaklıklarda dekompozisyonunu PVATA30-3 örneğinden daha net olarak ayırt edebilmek adına DTG eğrileri Şekil 11.12’de verilmektedir. Burada (III. Bölge) PVA-CTAB kompozisyonunda olan örnekler daha erken sıcaklıklarda dekompoze olurken PVATA30-3 daha ileri bir sıcaklıkta tek adımda bozunmaya uğramaktadır. Bu durum PVA-CTAB örneklerinin yan zincirlerinin, çapraz bağ köprülerinin ve PVA ile CTAB arasındaki etkileşimlerin daha fazla olması ve daha önceki sıcaklıklarda bu etkileşimleri sağlayan bağların bozunarak ana zincirlerin bozunmasını kolaylaştırmış olabilir. Kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise PVA-CTAB örnekleri oldukça benzer bozunma kinetiği gösterdi.

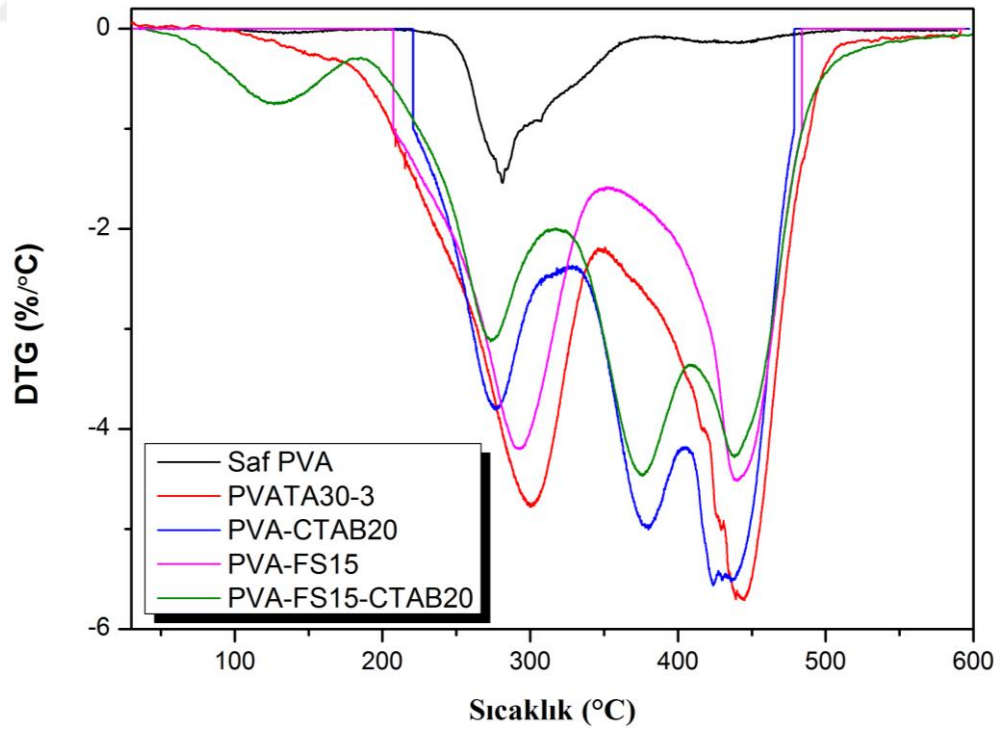


Şekil 11.12. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB10, PVA-CTAB15 ve PVA-CTAB20'nin DTG eğrileri

Şekil 11.13 ve 11.14’de son ürün olarak hazırlanan PVA-FS15-CTAB20 örneğinin sırasıyla TGA ve DTG eğrileri verilmektedir.



Şekil 11.13. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB20, PVA-FS15 ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerinin TGA eğrileri

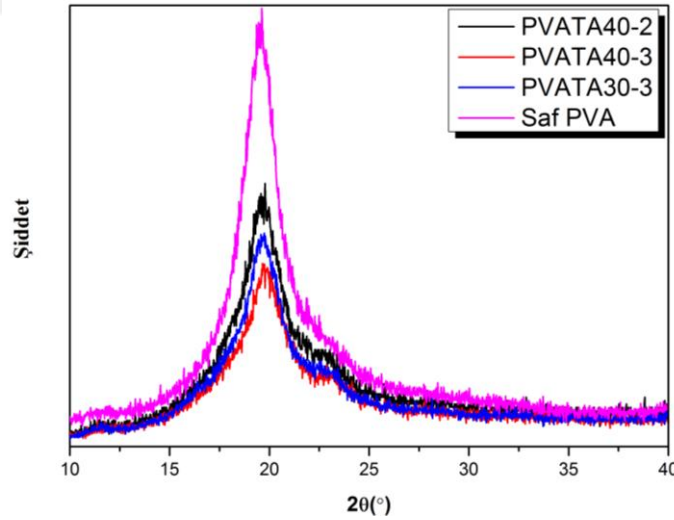


Şekil 11.14. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB20, PVA-FS15 ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerinin DTG eğrileri

Bu örneğin hem dolgu hem modifikasyon ajanının hidrofilik doğası gereği ikili etki sayesinde diğer örneklerle kıyasla daha fazla su kaybı gösterdiği özellikle DTG eğrisinde net olarak görülmektedir. Hem dolgunun zincir hareketliliğini kısıtlaması hem de CTAB sayesinde moleküler arası etkileşimin artması 350°C'ye kadar olan termal dayanımının diğer örneklerle göre daha iyi olmasını sağlamaktadır. Son bölgede kalan kütle miktarı PVA-FS15'e göre bir miktar daha düşük gerçekleşmiştir. Bu farklılık kaybedilen kuaterner amonyum gruplarından kaynaklanıyor olabilir. DTG eğrisine bakarak değerlendirildiğinde ise CTAB içeriğinin son bölgede olan bozunmayı iki adımda olmasına neden olduğu yine bu örnekte de gözlemlendi.

11.4. X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD)

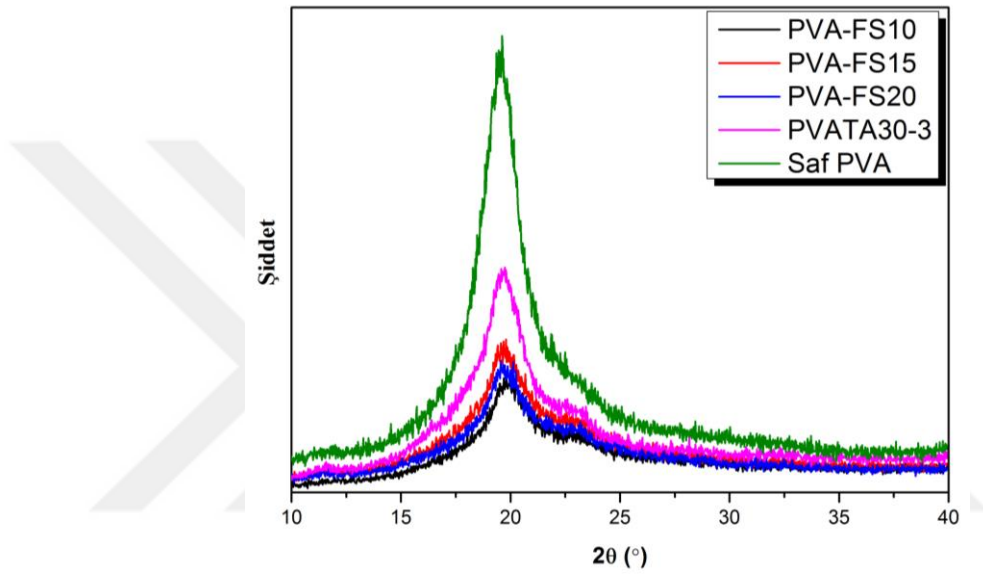
Şekil 11.15 'de saf PVA ve farklı çapraz bağlanma parametrelerine sahip membranların X-ışını difraktogramları verilmektedir. PVA yarı-kristalin bir polimerdir ve $2\theta = 19-20^\circ$ 'de şiddetli bir kristal piki bulunmaktadır. Bu kristal piki 101 düzlemine ait olan kristal yapısını temsil etmektedir [11]. Membranların kristallliği, PVA yan zincirindeki hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır ve bunlar molekül içi hidrojen bağlarını oluşturarak kristal alanları meydana getirmektedir [2].



Şekil 11.15. Saf PVA, PVATA30-3, PVATA40-2 ve PVATA40-3'ün difraktogramları

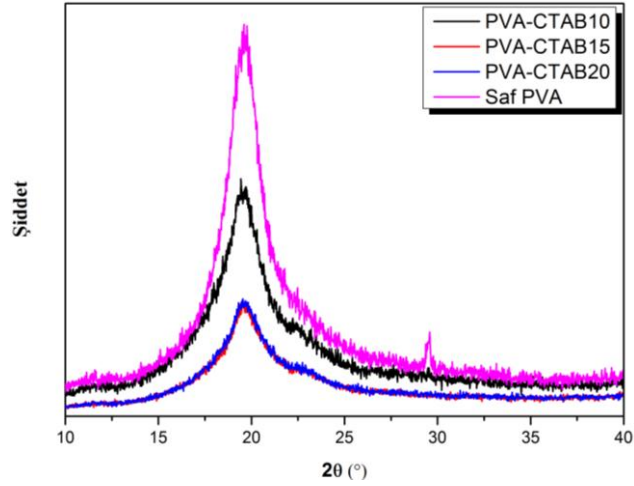
Çapraz bağlayıcının -OH grupları ile reaksiyona girmesi bu molekül içi hidrojen bağlarının zayıflamasına neden olur. Bu da doğal olarak kristalitenin düşmesine neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlara da kırınım pikinin şiddeti çapraz bağlanma sonrası düşmüştür.

FS ilavesinin polimer matrisinin kristalitesini nasıl etkilediği Şekil 11.16’da gösterilmektedir. FS miktarı kristalite üzerinde çok fazla farklılığa neden olmasada, dolgunun matrise katılması PVA’nın kristalin pikinin çapraz bağlanmaya kıyasla daha fazla düşmesini sağladı. İnorganik dolguların polimer zincirlerinin yönlenme ve dizilimini engelleyerek daha az kristalin segmentlerin oluşmasına neden olmakta ve amorf bölgelerin artmasını sağlamaktadır [7,20,109].



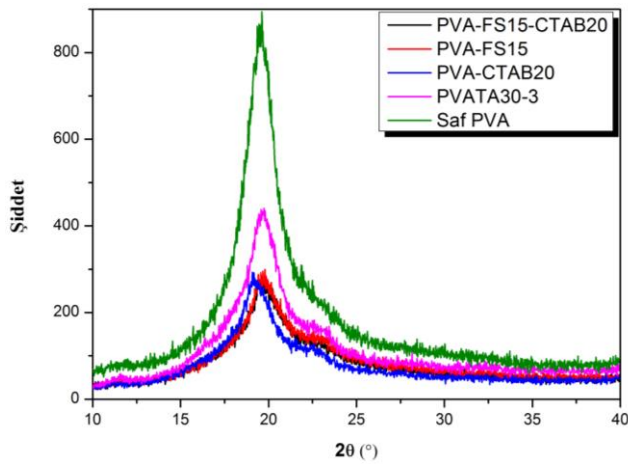
Şekil 11.16. Saf PVA, PVATA30-3, PVA-FS10, PVA-FS15 ve PVA-FS20’nin difraktogramları

PVA-CTAB serisinin X-ışını kırınımı difraktogramları Şekil 11.17’de verilmektedir. Kuaterner amonyum gruplarının matrise girmesi kristalin yapıyı bozmaktadır [2]. Ağ. %10 üzerinde CTAB kullanımı kristal yapıyı daha fazla etkilemektedir. Ancak %15 ve %20 kullanım arasında ciddi bir fark gözlemlenmedi.



Şekil 11.17. *Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB10, PVA-CTAB15 ve PVA-CTAB20'nin difraktogramları*

Bütün aşamalarda elde edilen yapı içerikleri son ürün ile kıyaslanarak değerlendirildiği difraktogramlar Şekil 11.18'de verilmektedir. Görüldüğü üzere FS, CTAB ya da her iki bileşenin birlikte olduğu membranların kristal pik şiddetleri hemen hemen aynı seviyede sonuç verdi. Sadece PVA-CTAB20 bir miktar kayma gözlemlendi. Sonuç olarak yapılan işlemlerle zincirsel hareketliliğin dolgu ilavesi ve moleküler arası etkileşimler yüzünden kısıtlandığı, kristal yapının diziliminin sağlanamadığı ve amorf bölgelerin çoğaldığı tespit edildi. Amorf yapının çoğalması iyonik iletkenliği olumlu yönde etkilemektedir. Bu durum iyonik iletkenlik karakterizasyonlarının değerlendirildiği bölümde ele alınacaktır.



Şekil 11.18. *Saf PVA, PVATA30-3, PVA-CTAB20, PVA-FS15 ve PVA-FS15-CTAB20'nin difraktogramları*

11.5. İyon Değiştirme Kapasitesi (İDK)

İDK membran performansına dair önemli bir belirteçdir. İDK'nin artması polimerdeki yapıya katılan kuaterner amonyum gruplarının artması anlamına gelmektedir. Aynı zamanda bu artış yük taşıyıcı sayısını arttıracığından iyonik iletkenliğin yükselmesini sağlayacaktır. İDK su tutma kapasitesi ile doğrudan ilişkilidir. Çünkü bu yük taşıyıcılar hidrofilik özellikte gruplardır [67,96].

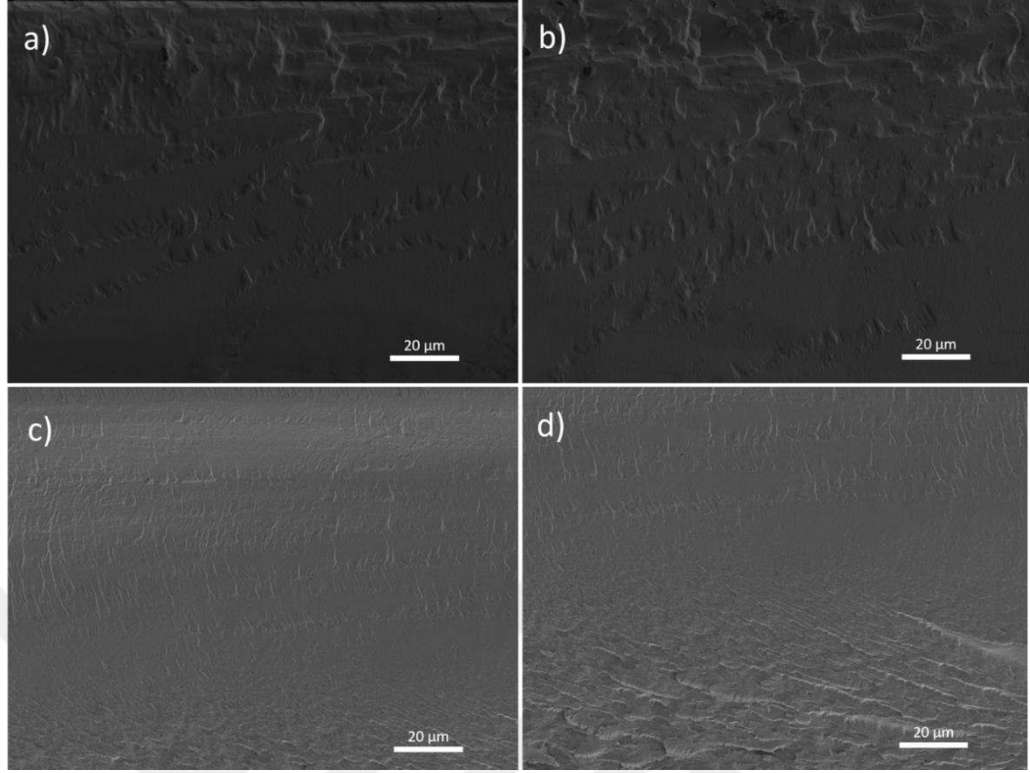
Gopi ve Bhat hazırlamış oldukları PVA-CTAB membranların İDK değerlerini Mohr titrasyonu yöntemi ile belirlediler. Üretim yöntemlerinde ağ. %15 CTAB kullanımının ötesinde İDK'nın düştüğünü gözlemlediler [18]. Tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerde ağ. %20 CTAB kullanımında dahi artış devam etmektedir.

Tez çalışmasında ağ. %10, 15 ve 20 CTAB kullanımında değerler sırasıyla 0,331, 0,458 ve 0,524 mmol/g olarak bulundu. Literatür çalışmasında aynı kompozisyonlarda bu değerlerin sırasıyla 0,51, 0,73 ve 0,64 mmol/g olarak bulunduğu belirtilmiştir [18]. Tez çalışmasında GA yerine çapraz bağlayıcı olarak TA kullanılmaktadır. Ayrıca termal işlem uygulaması ve takiben bol miktarda su ile yıkama prosedürü bulunmaktadır. Titrasyon işleminde de kullanılan AgNO_3 derişimi literatür çalışmasında 0,1 M iken bu çalışmada 0,01 M olarak alınmıştır. Bu sebeple sonuçların tez çalışmasında hassasiyeti daha yüksektir.

Son ürün olarak hazırlanan PVA-FS15-CTAB20 örneğinde İDK değeri 0,568 mmol/g olarak bulundu. İDK'nın bu örnekte daha fazla artmasının nedeni büyük olasılıkla hem polimer zincirleri hem dolgu ile moleküler arası etkileşime girerek membran içerisinde tutulan kuaterner amonyum gruplarına bağlı olan brom içeriğinin artmasıdır.

11.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

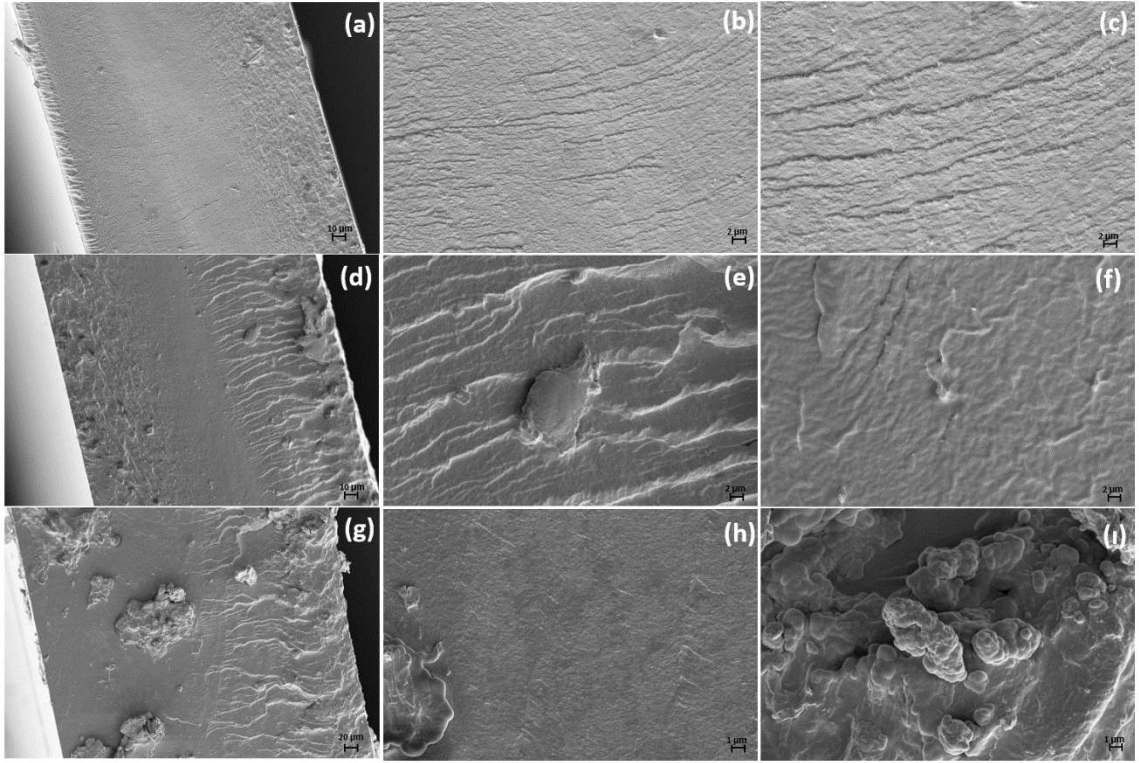
Şekil 11.19'da saf PVA ve PVATA30-3'e ait kesit alanlarına ait SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 11.19. (a)750x ve (b)1500x Saf PVA ve (c)750x ve (d)1500x PVATA30-3 kesit alanı SEM görüntüleri

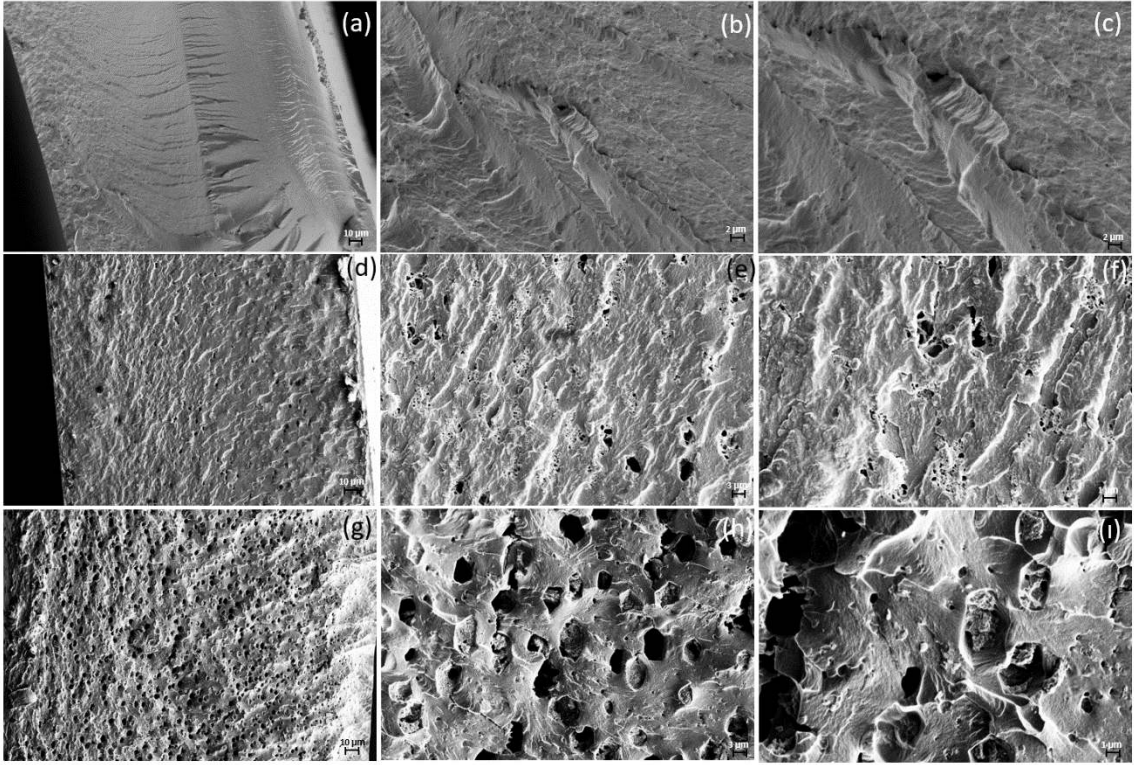
Çapraz bağ köprüleri oluşması sonrası üç boyutlu mikro yapının daha sık olduğu bir matris görünümü olması beklenmektedir. Saf PVA ve PVATA30-3 örneklerinden yoğun ve üniform bir görünüm elde edildi. PVATA30-3 örneği içerisinde mikron boyutlarda kılcal kanallar görülmektedir. Bu mikro kanallar sayesinde iyon taşınımının kolaylaşması sağlanabilir.

PVA-FS örneklerine ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri Şekil 11.20’de verilmektedir. Örnekler oldukça yoğun bir morfoloji göstermektedir. Herhangi bir uyumsuzluk ya da faz ayrımı gözlemlenmedi. Fakat ağ. %20 FS kullanılması durumunda oldukça büyük kümelenmeler mevcuttur. Su ve alkali tutma kapasitelerinin belirli bir doygunluğa ulaşmasının sebebi bu kümelenmeler yüzünden artık matris içerisinde homojenliğin kaybolması ve dolgunun etkin yüzey alanının azalması olarak değerlendirilebilir. Ayrıca polimer matrisi içerisinde herhangi bir faz ayrımı olmadan uygun miktarlarda dolgu kullanımının membran boyunca bariyer etki yaparak metanol geçirgenliğini düşürmesi beklenir [5].



Şekil 11.20. (a-1000x/d-5000x/g-10000x) PVA-FS10, (b-1000x/e-5000x/h-10000x) PVA-FS15 ve (c-1000x/f-5000x/i-10000x) PVA-FS20 kesit alanı SEM görüntüleri

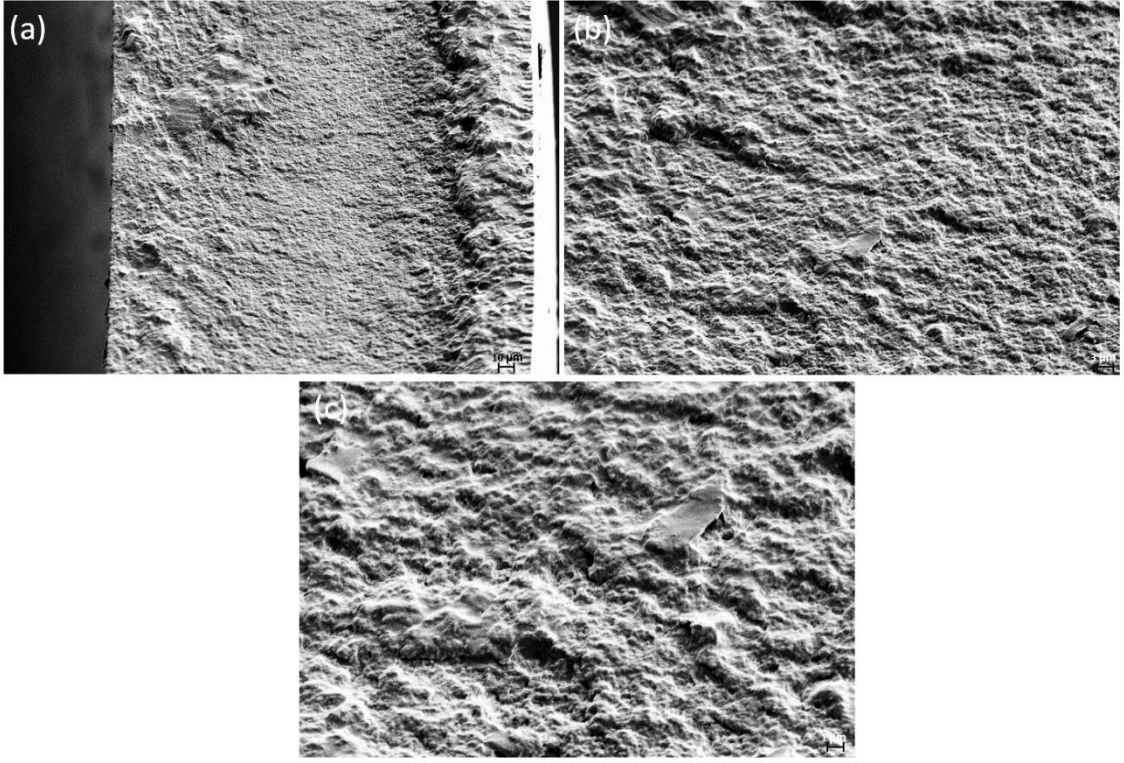
PVA-CTAB örneklerine ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri Şekil 11.21’de verilmektedir. Bu örneklerde CTAB içeriği arttıkça düzensiz olarak dağılmış küçük sığ boşluklu yapıların arttığı gözlemlendi. Yüksek CTAB içeriği yüksek aktiviteye sahip anyon grupları (kuaterner amonyum) gruplarının artmasını sağlarken, nötral yapıdaki matris içinde böyle grupların olması faz ayrımına neden olabilmektedir. Fakat bu durum her zaman bir dezavantaj olarak sunulmamaktadır. Bu değişim membran yapısını nispeten daha gevşek hale getirmektedir. Böylece esneklik bir noktaya kadar artırılabilir [67].



Şekil 11.21. (a-1000x/d-5000x/g-10000x) PVA-CTAB10, (b-1000x/e-5000x/h-10000x) PVA-CTAB15 ve (c-1000x/f-5000x/i-10000x) PVA-CTAB20 kesit alanı SEM görüntüleri

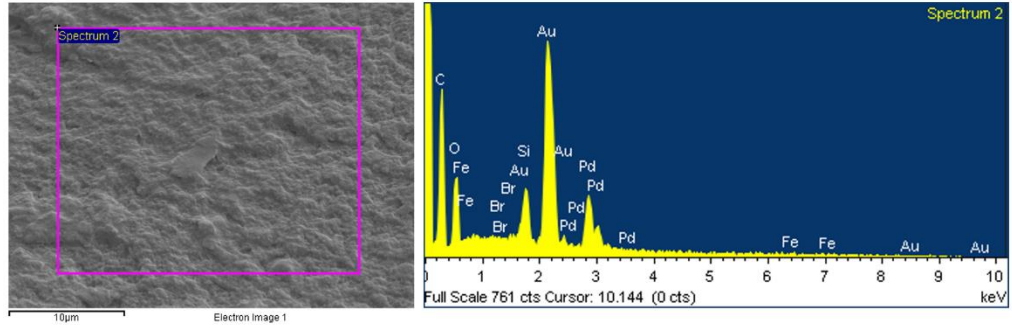
Zhang ve ark.'ları tarafından PVA matrisi ile farklı molekül ağırlığına sahip poli(dialil dimetil amonyum klorür) (PDDA) polimerini harmanlayarak membranlar hazırlanmıştır. Kesit alanı SEM görüntülerine bakıldığında membran içerisinde düşen molekül ağırlığı ile küçük sığ boşluklar olduğu görülmüştür [110]. CTAB kullanımı da aynı şekilde membran morfolojisinde benzer etki gösterdi. Matris içerisinde mikron boyutlarda girintili çıkıntılı kanallar oluştu. Bu sonuç matris içerisinde KOH ve suyun etkileşime girebileceği yüzey alanını artırırken, metanol geçirgenliği için sorun teşkil etmektedir. Nitekim, metanol geçirgenliği kısmında da bahsedilecek olan bu durum sonuçlara açıkça yansdı.

Şekil 11.22'de son ürün olarak hazırlanan PVA-FS15-CTAB20 örneğinin SEM görüntüleri verilirken, aynı örneğin EDX haritalama ile elementel analizi Şekil 11.23'de verilmektedir.



Şekil 11.22. (a-1000x/b-5000x/c-10000x) PVA-FS15-CTAB20 kesit alanı SEM görüntüleri

PVA-FS15-CTAB20 örneğinde PVA-CTAB20 örneği ile aynı oranda CTAB içeriği olmasına rağmen, FS'nin matris içerisinde dağılması yüksek olasılıkla bu girintili çıkıntılı kanallara yayılmasını böylece daha yoğun ve kompakt bir morfoloji göstermesini sağlamıştır. Bu sayede FS ve PVA arasında etkileşim önemli ölçüde artmıştır. Su içeriğindeki artışa rağmen boyutsal kararlılığın sağlanmasında etkili olan bu yoğun ve kompakt yapı olabilir. İlaveten EDX haritalama ile PVA-FS15-CTAB20 membranın ağ. %10 silisyum ve kuaterner amonyum gruplarına bağlı olan ağ. %2 brom mevcudiyeti tespit edildi.



Şekil 11.23. PVA-FS15-CTAB20 EDX Analizi Sonuçları

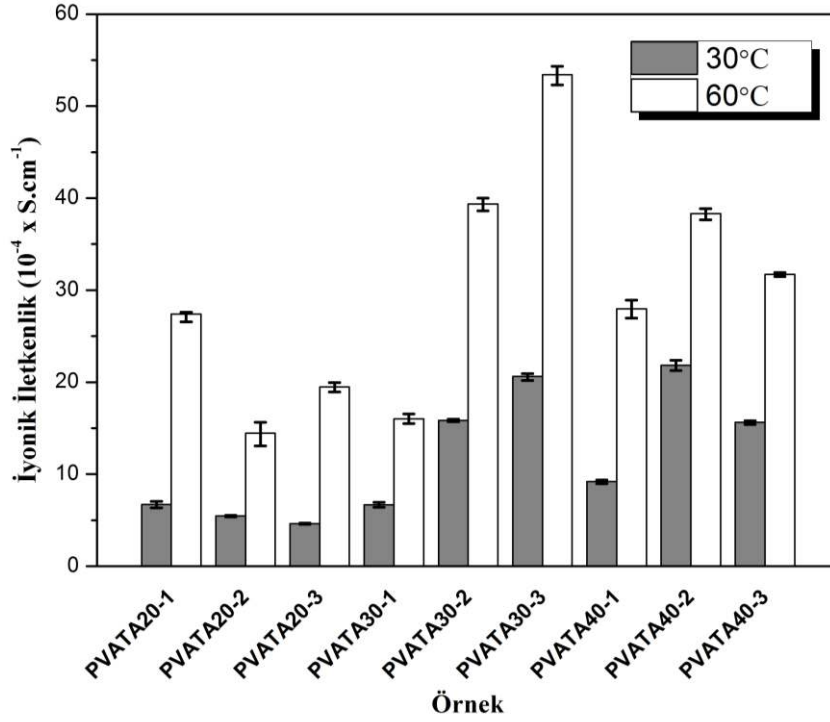
11.7. İyonik İletkenlik ve Metanol Geçirgenliği

DMYH için polimer elektrolit geliştirilmesine dair çalışmalarda genel olarak yaklaşımlar, iyonik iletkenliğin artırılması ve metanol geçirgenliğin düşürülmesi temel hedeflerdendir. Belirli karakteristikler iyonik iletkenlik üzerinde oldukça etkilidir. Örneğin çapraz bağlanma sonrası membranın mikro yapısı daha yoğun hale gelmektedir. Böylece hidrofobik özellik artmakta ve membranın su alımı düşmektedir. Yine İDK arttıkça iyonik iletkenlik iyileşmektedir [67]. Alkali ortamda çalıştırılan bir PEM'in iyonik iletkenliği iki temel mekanizmaya dayanmaktadır. Bunlar fonksiyonel gruplarda meydana gelen Grotthuss veya sıçrama mekanizması ya da membranın su içeriği vasıtasıyla araç mekanizmasıdır [96]. Bu yüzden ilk durum araç mekanizmasıyla iletimin zayıflamasına yol açarken, ikinci durum sıçrama mekanizmasını teşvik etmektedir.

Şekil 11.24'de 30 ve 60°C sıcaklıklarında farklı çapraz bağlanma parametreleri ile hazırlanan PVATA örneklerinin iyonik iletkenlik sonuçları sunulmaktadır.

Çapraz bağlanma, su tutma kapasitesini ve hidroksil gruplarının azalmasına neden olmasına rağmen iyonik iletkenlik verilerinde bir artış gözlemlendi. Farklı çapraz bağ yapılarının kullanılması ile hazırlanan membranlarda benzer artışlar olmuştur [24]. Bu durum mikro ağ yapısının oluşumu sonrası KOH ve H₂O'nun membran yapısının ara boşluklarında yakın olarak tutulması ve etkileşiminin artmasıyla, KOH'un ayrışmasının kolaylaşması ile yorumlanmıştır. Ayrıca KOH'un bu şekilde yakın tutulması yıkama

sırasında membran içerisinde alınmasını da engellemektedir [21]. Kristal zincir diziliminin kısıtlanması ve amorf bölgelerin artması zincirsel hareketliliği kolaylaştırarak iyon geçişini destekler niteliktedir. Bununla birlikte SEM görüntülerinde gözlemlenen mikro kanal yapıları anyon transferinin kolaylaşmasını sağlamış olabilir.

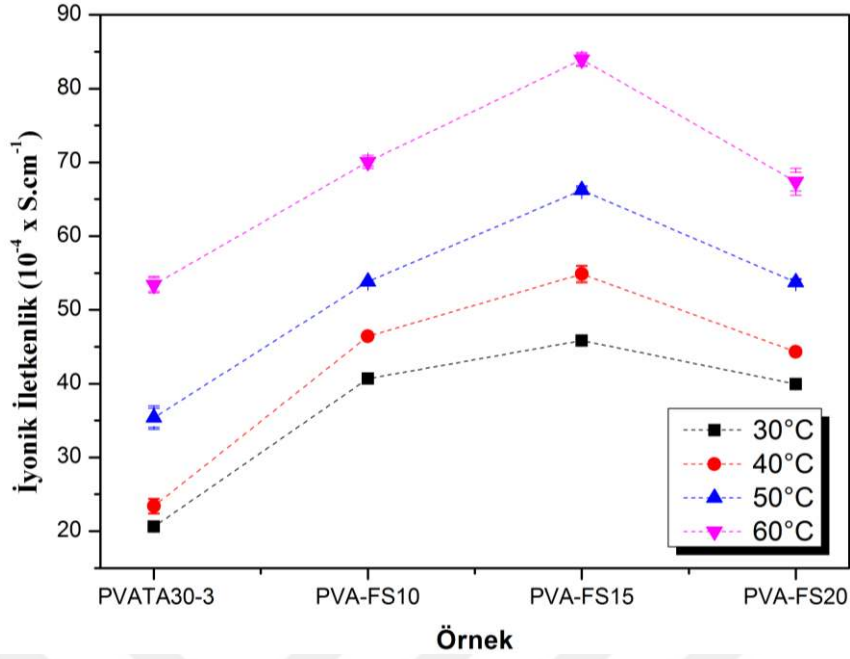


Şekil 11.24. Çapraz bağlı PVATA membranların 30 ve 60°C iyonik iletkenlik sonuçları

Düşük termal işlem sürelerinde veya düşük çapraz bağlayıcı kullanımı durumunda hazırlanan membranlara yeterli etkileşim süresi verilmediği için yıkama sonrası oluşan boşluklu bölgeler yüzünden iyon transferinin gerçekleşeceği kanallar ağ yapısını tamamlayamıyor olabilir. Yüksek sıcaklık ölçümleri dikkate alındığında ise boyutsal kararlılığın kaybedilmesi iyon geçişini zorlaştırıyor olabilir.

Her örnek kompozisyonu için termal işlem süresi arttıkça çapraz bağlanma etkinliğinin arttığı ve böylece metanol geçirgenliğinin düştüğü Tablo 11.2'den görülebilir. İyonik iletkenlik sıcaklığın bir fonksiyonudur. Çünkü sıcaklığın artması ile iyon mobilitesi ve su moleküllerinin difüzyonu artmaktadır [21]. Ölçüm sıcaklığı artırıldığında iyonik iletkenliklerin yükseldiği görülmektedir.

Şekil 11.25'de dolgu oranının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iyonik iletkenlik üzerinde etkisi gösterilmiştir.

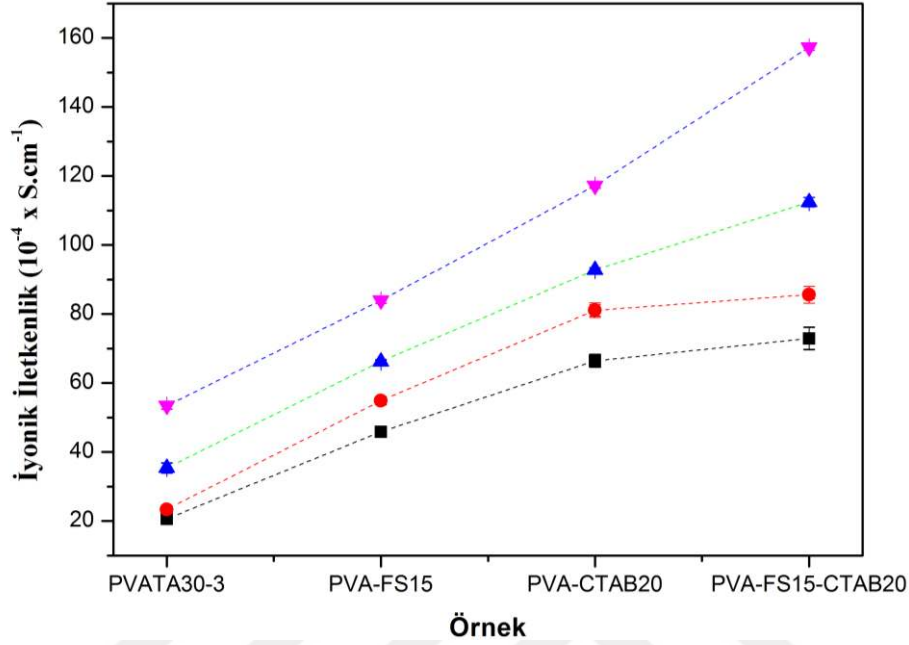


Şekil 11.25. PVATA30-3 ve PVA-FS membranların 30-60°C iyonik iletkenlik sonuçları

Dolgu oranının ağ. %15 üzerinde kullanımı sonrası iletkenlik düşmeye başlamıştır. Bu özellikle SEM görüntülerinde görülen dolgu parçacıklarının kümelenmeye başlaması sonrası iyon taşınmasını zorlaştırmasından kaynaklanıyor olabilir. Dolgu kümelenmeleri metanol için bariyer etkisi yapmaya devam etsede bu membran için seçicilik değeri de düşüş eğilimine girmiştir. Seçicilik yakıt hücresi performansı hakkında bilgi veren en önemli belirteçlerden biridir.

TA çapraz bağlı PVA-FS15 ve PVA-FS20 örnekleri sırasıyla $3,06$ ve $2,71 \times 10^{-7}$ cm^2/s 'lık metanol geçirgenliği değerine sahiptir. Kumar ve ark.'ları QPVA ve FS kompozitleri için 30°C'de 2M metanol ile metanol geçirgenlik değerlerini belirlemişlerdir. QPVA için bu değer $11,4 \times 10^{-6}$ cm^2/s iken QPVA/%20FS örneği için $2,52 \times 10^{-6}$ cm^2/s olarak bulunmuştur. Benzer şekilde bu çalışmada da bir çapraz bağlanma prosedürü uygulanmamıştır [11]. Daha adil bir karşılaştırma yapmak gerekirse PVA-FS15-CTAB20 hem kuaterner gruplar hem dolgu içeriğine sahip olduğundan benzer karakterde membranlardır. Bu örnek için hidrofilik gruplar yapıya katılmış olsa da metanol geçirgenliği değerinden çok fazla ödün verilmediği görüldü ve sonuç $3,28 \times 10^{-7}$ cm^2/s olarak bulundu. Buradan anlaşılabacağı üzere çapraz bağlanma işlemi etkin bir şekilde sonuçlara yansımaktadır.

Şekil 11.26’da her aşamada elde edilen yapıları temsil eden örneklerin iyonik iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak verilmektedir.



Şekil 11.26. PVATA30-3, PVA-FS15, PVA-CTAB20 ve PVA-FS15-CTAB20 membranların 30-60°C iyonik iletkenlik sonuçları

QPVA membranlarda kuaterner amonyum grupları hidroksil gruplarının yanısıra iyon taşıyıcı olarak görev yapmaktadır [96]. Fonksiyonel grupların artması sıçrama mekanizmasıyla iletimi sağlayacak ilave bir iyonik difüzyon patikaları oluşturmaktadır. CTAB modifikasyonu ile hazırlanan PVA’lar GA ile çapraz bağlandıktan sonra Br^- formunda iyonik iletkenlikleri ölçülmüştür ve 30°C’de ağırlık %10, 15 ve 20 CTAB içeriğinin sahip membranlar sırasıyla 3,22, 4,84 ve 4,23 mS/cm iletkenlik değerine sahip olduğu bulunmuştur [18]. Tez çalışmasında farklı olarak TA kullanımı ile hazırlanan örnekler için bu değerler sırasıyla 4,51, 5,89 ve 6,65 mS/cm olarak bulunmuştur. Bunun başlıca sebebinin tez çalışmasında membranların KOH katkılanması yapıldıktan sonra ölçülmesi gösterilebilir. Ayrıca TA’nın homojen olarak çözelti fazında kolaylıkla dağıtılabilmesi sayesinde daha esnek ve amorfliğünün daha yoğun olduğu membranların hazırlandığı düşünülmektedir. Normalde İDK daha düşük değerlerde elde edilmesine rağmen iyonik iletkenliğin artırılabilmesi, bu amorf bölgeler ve polimer zincirlerinin daha kolay hareket edebilmesini sağlayan esnekliğin, su içeriğini arttırması ve bunun sonucunda araç mekanizmasının ön plana çıkmış olması ile açıklanabilir.

Lin ve ark.'ları QPVA ve GO destekli Fe_3O_4 dolgusunu kullanarak hazırlamış oldukları membranlar ile 2M metanolün membran boyunca metanol geçirgenliğini $5,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak belirlediler. Dolgu kullanılmayan QPVA membranda ise bu değer $2,62 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur. Yine bu çalışmada 2M metanol ile 6M KOH varlığında alınan ölçümlerle bu değer $2,46 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ değerine kadar düştüğü gözlemlenmiştir. İlaveten bu çalışmada herhangi bir çapraz bağlama adımından bahsedilmemiştir [17]. PVA-CTAB20 örneğine bakıldığında %15 CTAB kullanımına göre metanol geçirgenliğinde tekrar artış yönünde bir eğilim gözlemlendi. Bu SEM görüntülerinde hazırlanan membranın son yıkama aşamasında CTAB'ın aşırısının ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanabilir. Tablo 11.2'de sonuçlar incelendiğinde bu modifikasyon ile iyonik iletkenlikte artış sağlanırken, metanol geçirgenliğinden ödün verilmeye başlandığı görülmektedir. Fakat yinede literatüre kıyasla, çapraz bağlanma ile mikro yapının yoğunlaşması daha başarılı sonuçlar elde etmemizi sağladı. ADMYH'ın anot besleme kısmının KOH varlığında metanol beslemesi ile yapıldığını göz önünde bulundurursak, PVA-CTAB örneklerinin gerçek yakıt hücresi uygulamasında metanol geçişi probleminin önemli ölçüde azalması beklenebilir.

Sonuç olarak, FS içeriği ile metanol geçirgenliği başarılı bir şekilde düşürülürken, CTAB modifikasyonu ile metanol geçişi sorununa cevap verilememektedir. Fakat CTAB kullanımı ile iyonik iletkenlikte ciddi bir artış elde edildi. Bu iki prosedürün ortak olarak kullanımı ile iki karakteristiğin eş zamanlı iyileştirilmesi sağlanmaya çalışıldı. Bu amaçla PVA-FS15-CTAB20 örneği hazırlandı ve en iyi performansı sağlandığı çapraz bağlama parametreleri ile (%30 ağırlıkta TA ve 3 saat termal işlem) membran formuna getirildi. Bu örnek ile 30 ve 60°C'de Tablo 11.2 'de görüleceği üzere sırasıyla 7,29 ve 15,73 mS/cm iyonik iletkenlik değerlerine ulaşılırken, 30°C'de $3,28 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ metanol geçirgenlik değeri bulundu. Bu sayede oldukça başarılı bir seçicilik değeri elde edildi.

Tez çalışmasında kullanılan metanol geçirgenliği sisteminin değerlendirilebilmesi için Nafyon® 117 ile ölçüm alındı. Sonuç 30°C'de $3,87 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu. Başka çalışmalarda Nafyon® 117 için sonuçlar $4,5-9,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ veya $3,15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak oldukça benzer seviyelerde verilmiştir [2,12]. Böylece sistemin uygunluğu teyit edilmiş oldu.

Tablo 11.2. Hazırlanan membranların iyonik iletkenlik, metanol geçirgenliği ve seçicilik sonuçları

Örnek	İyonik İletkenlik x 10 ⁻⁴ (S cm ⁻¹)		Metanol Geçirgenliği x10 ⁻⁷ (cm ² s ⁻¹) @30°C	Seçimlilik (S s cm ⁻³) x 10 ³
	Sıcaklık (°C)			
	30	60		
PVATA20-1	6,70	27,40	13,20	0,51
PVATA20-2	5,45	14,47	10,6	0,51
PVATA20-3	4,63	19,48	5,19	0,89
PVATA30-1	6,68	16,01	12,03	0,56
PVATA30-2	15,84	39,34	8,47	1,87
PVATA30-3	20,62	53,42	4,12	5,00
PVATA40-1	9,21	27,98	12,38	0,74
PVATA40-2	21,83	38,30	8,77	2,49
PVATA40-3	15,63	31,72	4,94	3,16
PVA-FS10	40,68	70,08	4,08	9,98
PVA-FS15	45,85	83,96	3,06	14,96
PVA-FS20	39,95	67,38	2,71	14,75
PVA-CTAB10	45,12	73,26	11,15	4,05
PVA-CTAB15	58,88	95,19	8,27	7,11
PVA-CTAB20	66,45	117,24	8,84	7,52
PVA-FS15-CTAB20	72,93	157,32	3,28	22,27

İyonik iletkenlik ve metanol geçirgenliği PVA esaslı çalışmalarda bazı farklılıklar gösterebilmektedir. Bu farklılıklar belli sebeplere dayanmaktadır. Örneğin bazı çalışmalarda KOH katkılama sonrası doğrudan iyonik iletkenlik ölçümleri alınmaktadır ve sonuçlar oldukça yüksek olarak bulunmaktadır. Bu ölçüm genelde yakıt hücresi ortamında sürekli bir KOH beslemesi olduğu için alınan ölçüm sonuçlarının daha gerçekçi olacağı şeklinde savunulmaktadır [20]. İyonik iletkenlik ölçümleri membranın kalınlık yönünde veya yüzeyi üzerinden yapılmaktadır. Bunun yanı sıra metanol geçirgenliği için standart bir ticari sisteme literatür çalışmalarında rastlanmamaktadır. Karşı rezervuara geçen metanolün konsantrasyonu gaz kromatografisi, yoğunluk ölçer veya bu çalışmada olduğu gibi refraktif indeks ölçümüyle yapılmaktadır.

11.8. Yakıt Hücresi Testleri

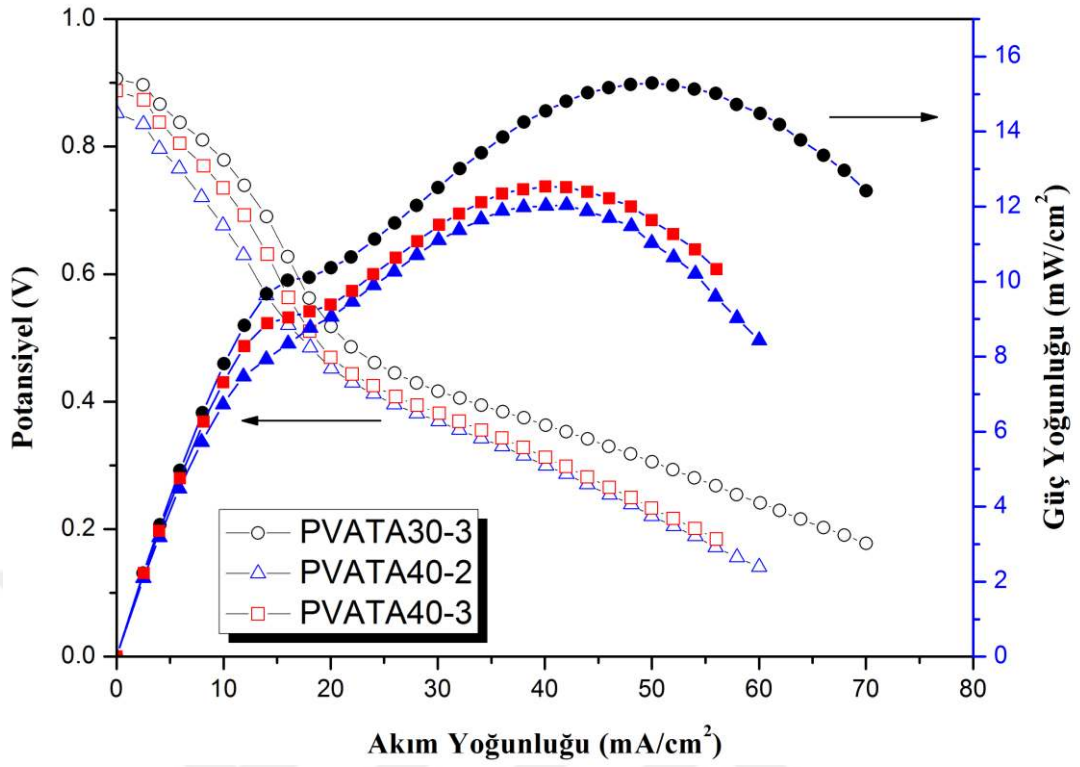
ADMYH için geliştirilen elektrolit örnekleri iyonik iletkenlik, metanol geçirgenliği veya diğer karakteristik özellikleri açısından değerlendirilerek gelecek vadede alternatif yapılar olarak önerilmektedir. Fakat en gerçekçi yaklaşım hazırlanan membranları uygun

elektrotlar ile MEB haline getirerek yakıt hücresi performansının polarizasyon eğrileri yardımıyla belirlenmesi olacaktır.

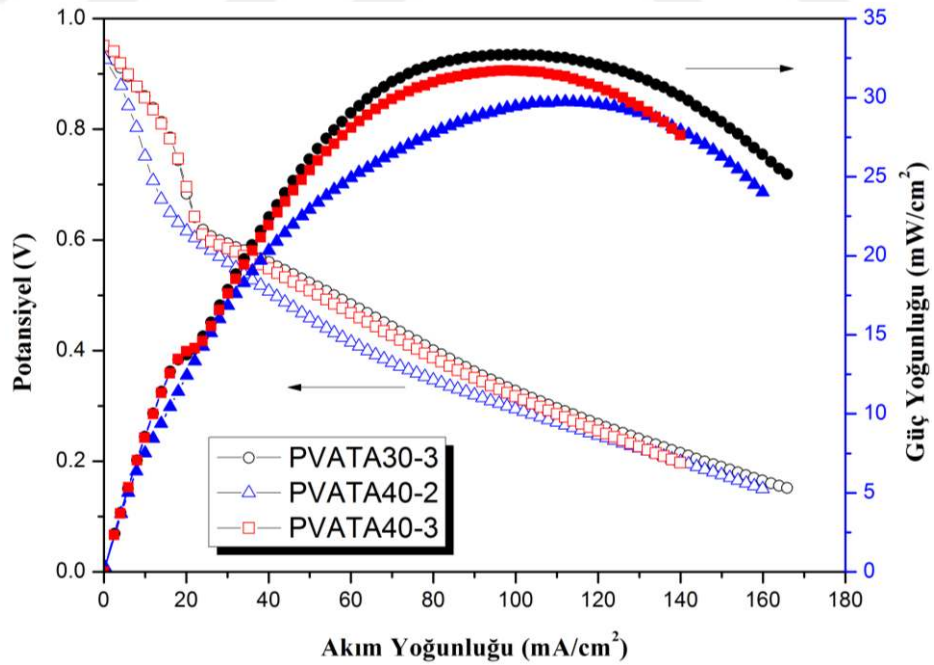
Elektrolit olarak görev yapan membranın iyi özellikler göstermesi tek başına yeterli olmamaktadır. Örneğin metanol geçirgenlik değeri ölçümleri sırasında 10^{-7} cm²/s olarak düşük bir değere sahip PVA/QHECE kompozitleri yakıt hücresi performansı sırasında 0,67 V'da düşük bir ADV sergilemiştir. Metanol geçişinin hücre potansiyeli üzerinde ciddi bir düşüş yarattığı bilinmektedir [67]. Yakıt hücresi uygulaması için çalışma koşullarının iyi belirlenmesi, gerekli kalınlıklarda kullanımı, doğru katalizörler ile çalışılması, uygun iyonomer ya da bağlayıcı ile elektrot tabakasının bütünlüğünün sağlanması, değerlendirmelerin yapılabilmesi açısından daha sağlıklı olacaktır.

Tez çalışmasında besleme akımında 2M metanol ve 4M KOH çözeltisi tercih edildi. Anot elektrotunda ise Pt-Ru yapısının tercih edilme sebebi yine literatür ile karşılaştırmanın doğru bir şekilde yapılabilmesi içindir. Metanol tipi yakıt hücrelerinde anot kısmında en iyi performans gösteren katalizör alaşımı Pt-Ru olarak belirlenmiştir. Yalnız Pt kullanımının zehirlenmeye karşı toleransı düşük kalmaktadır [40]. Metanol konsantrasyonunun arttırılması reaksiyon kinetiğini destekler ve anotta daha fazla elektron üretilir. Bununla birlikte, metanol konsantrasyonu Pt-Ru'nun katalitik kapasitesini aşarsa, reaksiyona girmemiş metanol katot kısmına sızmaya çalışır ve hücre potansiyelini ve matris güç yoğunluğunu azaltan karışık bir potansiyel üretir [11]. Örneğin QPVA/FS membranı ile yapılan çalışmada 2M metanol ile 54,4 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşılırken, 4M metanol ile bu değer 50,1 mW/cm² 'ye gerilemiştir. Nafyon® membran kullanılırken 2M metanol ile en yüksek hücre potansiyeli üretildiği araştırmacılar tarafından birçok çalışmada belirtilmektedir [101]. Başka bir yaygın olarak karşılaşılan durum ADMYH'de asidik karakterde olan Nafyon® çözeltisinin bağlayıcı olarak kullanılması sonucu genelde düşük güç yoğunluğu değerleri edilmesi ile sonuçlanmaktadır [26,67].

Şekil 11.27 ve 11.28'de en iyi seçicilik değerlerine sahip olan çapraz bağlı PVATA örneklerinin sırasıyla 30 ve 60°C'de polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri verilmektedir.



Şekil 11.27. Çapraz bağlı PVATA örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri



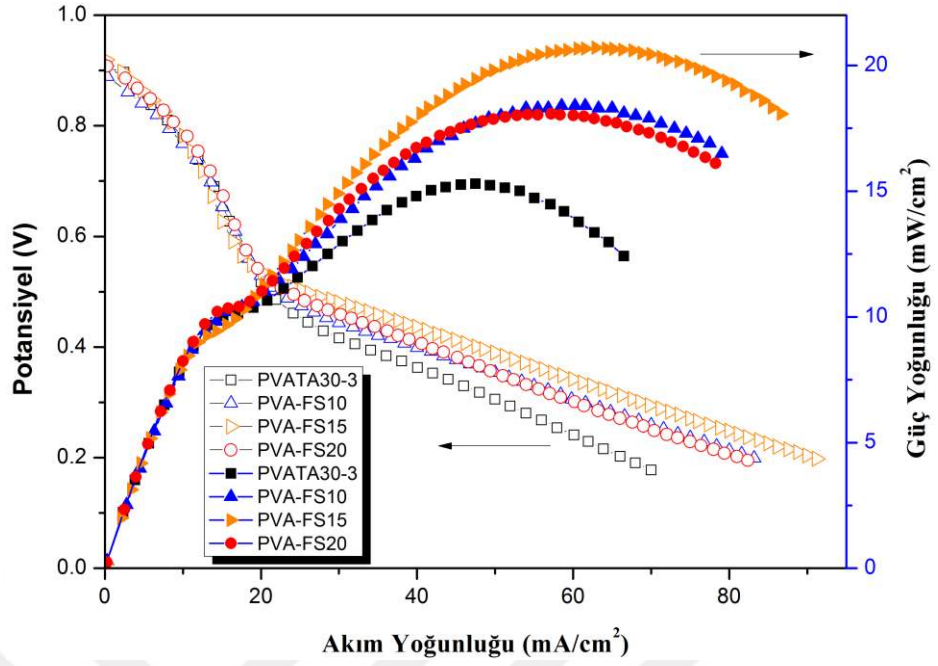
Şekil 11.28. Çapraz bağlı PVATA örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri

3 saat termal işleme sahip örneklerin maksimum güç yoğunluğu değerleri her iki sıcaklık içinde daha yüksek olarak bulundu. Bütün örneklerin ADV voltajı 0,9 V civarında olması metanol geçirgenliğinin oldukça düşük olduğunu teyit eder niteliktedir. Yeterli reaktant beslemesi yapıldığı için son bölgelerde keskin bir düşüş gözlemlenmedi. Her iki sıcaklıkta omik kayıpların yaşandığı bölgede PVATA30-3'ün da boyutsal kararlılığını daha iyi koruması ve iyonik iletkenliğinin daha yüksek olması nedeniyle akım yoğunluğu artarken potansiyel kaybı daha yavaş olarak gerçekleşti. Tablo 11.3'de bu örneklerin hücre performans karakteristikleri özetlenmektedir.

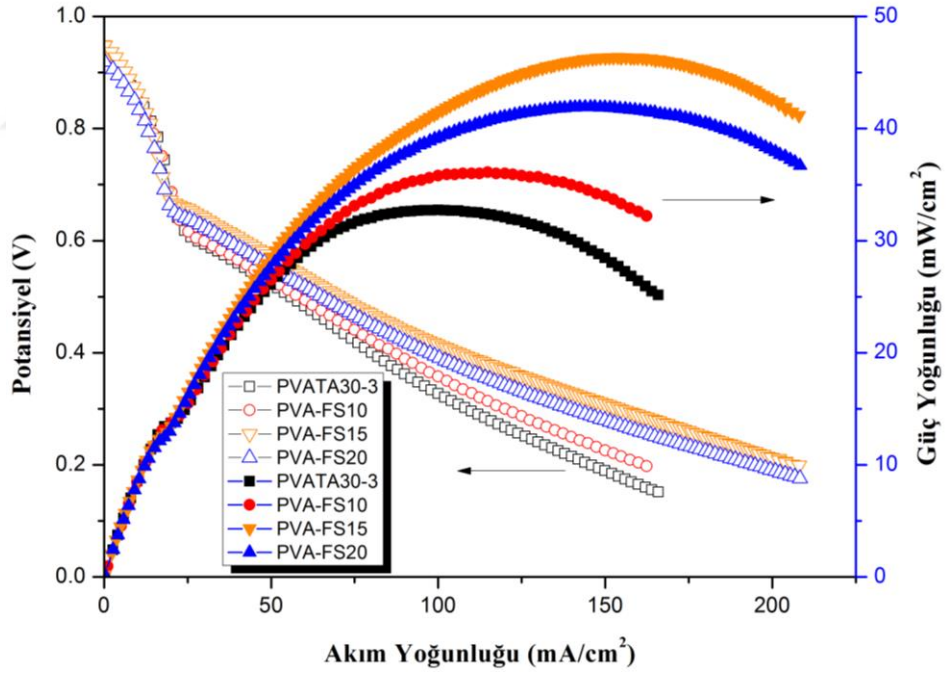
Tablo 11.3. Çapraz bağlı PVATA örneklerin yakıt hücresi performans sonuçları

Parametreler	Örnek					
	PVATA30-3		PVATA40-2		PVATA40-3	
	Sıcaklık (°C)		Sıcaklık (°C)		Sıcaklık (°C)	
	30	60	30	60	30	60
E_{ADV} (V)	0,906	0,933	0,853	0,926	0,887	0,951
$E_{p.maks}$ (V)	0,306	0,327	0,287	0,266	0,313	0,324
$i_{p.maks}$ (mA/cm ²)	50,01	99,944	42,02	111,99	40,07	97,93
G.Y. Maks. (mW/cm ²)	15,29	32,73	12,04	29,74	12,53	31,72

Şekil 11.29 ve 11.30'da FS içeriğine sahip kompozitlerin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri PVATA30-3 ile kıyaslandı ve FS ilavesinin hücre performansına etkisi değerlendirildi.



Şekil 11.29. PVATA30-3 ve PVA-FS serisi örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri



Şekil 11.30. PVATA30-3 ve PVA-FS serisi örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri

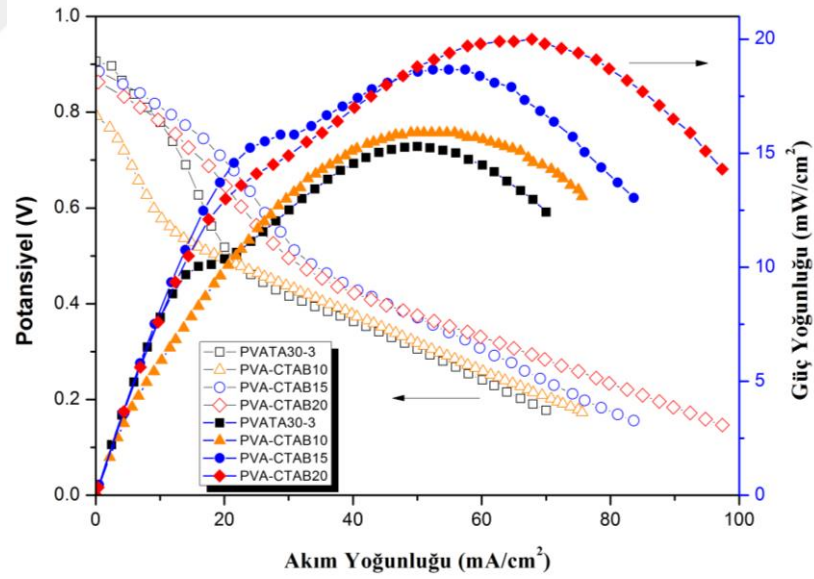
En iyi performansı sergileyen örnek PVA-FS15 olduğu sonuçlardan açıkça görülmektedir. Elde edilen seçimlilik değerleri özellikle yüksek sıcaklıkta alınan ölçümlerle paralellik göstermektedir. SEM görüntülerinde belirtildiği üzere ağ. %15 FS

kullanımı sonrası oluşan kümelenmeler sonucu birçok özellik düşüş eğilimine girdi. Yakıt hücresi performansı ölçümleri de, bu sonuçlar ile uyumluluk göstermiştir. Tablo 11.4’de PVA-FS örneklerine ait yakıt hücresi performans karakteristikleri verilmektedir.

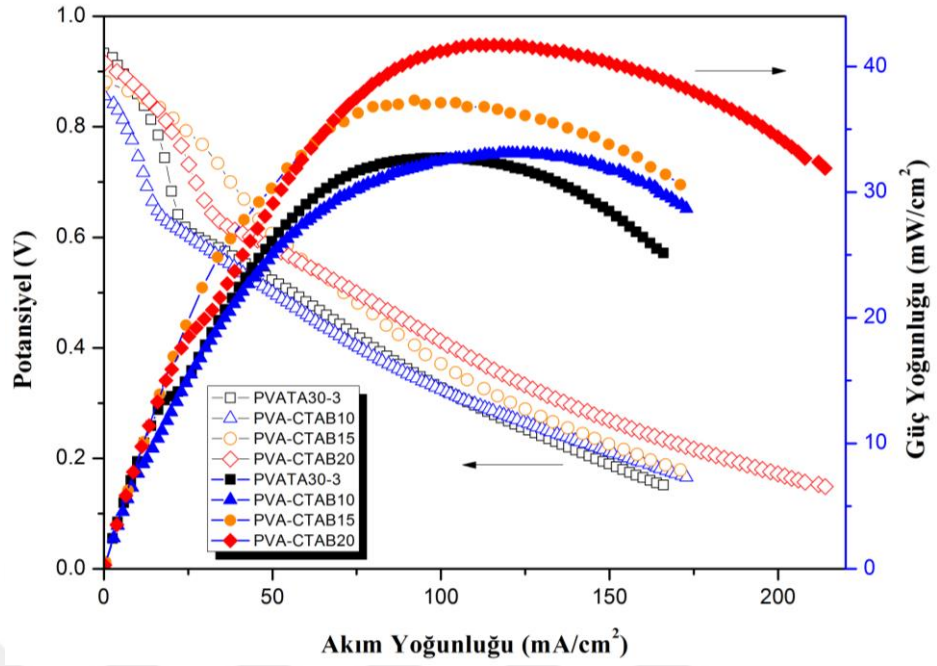
Tablo 11.4. PVA-FS serisi örneklerin yakıt hücresi performans sonuçları

Parametreler	Örnek					
	PVA-FS10		PVA-FS15		PVA-FS20	
	Sıcaklık (°C)					
	30	60	30	60	30	60
E _{ADV} (V)	0,889	0,930	0,918	0,949	0,909	0,920
E _{p.maks} (V)	0,283	0,314	0,313	0,302	0,301	0,285
i _{p.maks} (mA/cm ²)	64,80	114,80	66,20	153,80	60,20	146,90
G.Y. Maks. (mW/cm ²)	18,40	36,10	20,71	46,38	18,07	41,94

PVA-CTAB serisinin 30 ve 60 °C’de polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 11.31 ve 11.32’de verilmektedir.

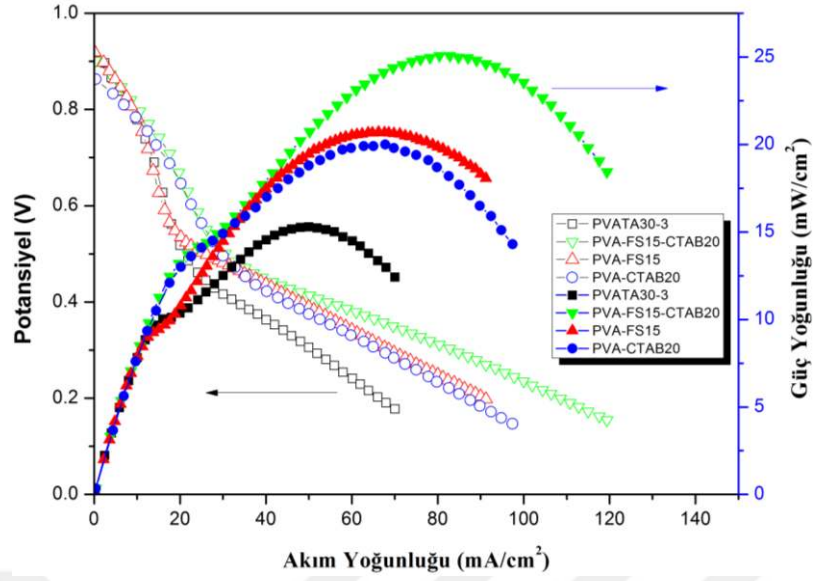


Şekil 11.31. PVATA30-3 ve PVA-CTAB serisi örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri

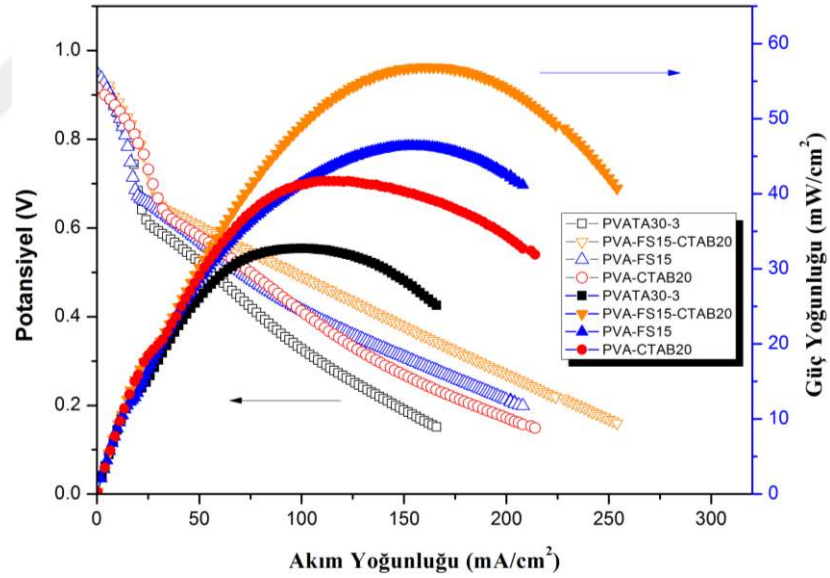


Şekil 11.32. PVATA30-3 ve PVA-CTAB serisi örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri

Kuaterner amonyum gruplarının yapıya girmesi ile daha düşük ADV değerleri açığa çıkarken, FS kompozitleri kadar güç yoğunluğu değerlerinde iyileşme gözlemlenmedi. Burada iyonik iletkenlik artırılmış olsa bile yapının boyutsal kararlılığından ödün verilmesi ve metanol geçirgenliğinin artması hücre performansının gelişmesi önünde daha büyük bir sorun teşkil ettiği sonucuna varılmıştır. Son olarak CTAB içeriğinin iyonik iletkenlikte iyileşme özelliğini kaybetmeden, FS ilavesi sayesinde metanol geçirgenliğini de koruyabilen PVA-FS15-CTAB20 örneğine ait performans eğrileri Şekil 11.33 ve 11.34’de verilmektedir.



Şekil 11.33. PVATA30-3, PVA-FS15, PVA-CTAB20 ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerin 30°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri



Şekil 11.34. PVATA30-3, PVA-FS15, PVA-CTAB20 ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerin 60°C polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri

Bütün aşamalarda kullanılan prosedürlerin uygulanması ile son olarak 56,86 mW/cm² değerine kadar iyileşme gözlemlendi. Böylece çapraz bağlama işlemi ile alternatif olarak sunulan PVATA yapısı daha ileri bir boyuta taşındı. CTAB modifikasyonu ve FS dolgu ilavesi ile yakıt hücresi performansı %74 civarında

iyileştirilen PVA-FS15-CTAB20 örneği ADMYH için umut vadeden bir alternatif yapı olarak gösterilebilir.

Tablo 11.5. PVA-CTAB serisi ve PVA-FS15-CTAB20 örneklerin yakıt hücresi performans sonuçları

Parametreler	Örnek							
	PVA-CTAB10		PVA-CTAB15		PVA-CTAB20		PVA-FS15-CTAB20	
	Sıcaklık (°C)							
	30	60	30	60	30	60	30	60
E _{ADV} (V)	0,794	0,857	0,883	0,875	0,862	0,914	0,901	0,939
E _{p.maks} (V)	0,292	0,282	0,340	0,405	0,318	0,375	0,303	0,350
i _{p.maks} (mA/cm ²)	54,60	117,40	55,00	92,20	62,80	111,40	82,80	162,40
G.Y. Maks. (mW/cm ²)	15,94	33,10	18,70	37,34	19,97	41,78	25,08	56,86

Elde edilen sonuçların daha iyi değerlendirilebilmesi için farklı parametreler göz önünde bulundurularak literatürde bulunan benzer çalışmalar ve güç yoğunluğu değerlerini içeren Tablo 11.6 hazırlandı. Tez çalışmasında hazırlanan örnekler ile bazı çalışmalardan düşük değerlerde güç yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Fakat genelde çok yüksek sonuçların elde edildiği çalışmalarda herhangi bir çapraz bağlanma sürecinden bahsedilmemektedir. Bu adımın atlanması nedeniyle bu membranların uzun dönem kullanılabilirliği bir belirsizlik olarak kalmaktadır. Ayrıca tez çalışmasında kullanılan katalizör miktarı, ticari olarak anlamlı olabilmesi için 4 mg/cm² olarak alındı. Besleme akımında yer alan alkali derişimi de diğer çalışmalara göre nispeten daha düşüktür. Tüm bunlara rağmen elde edilen sonuçlar birçok çalışmadan daha başarılıdır.

Tablo 11.6. PVA esaslı membranların kullanıldığı yakıt hücresi alanında yapılan çalışmaların ilgili parametreleri ve performans sonuçları

Membran	Anot (mg/cm ²)	Katot (mg/cm ²)	Bağlayıcı	Sıcaklık (°C)	Yakıt (Anot)	Yakıt (Katot)	Çapraz Bağlayıcı	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	Kaynak
PVA/QHECE (1:0,125)	Pt (0,5)	Pt (0,5)	Nafyon	Oda sıcaklığı	2M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	GA	4,6	[67]
PVA	Pt-Ru (1)	Pt (1)	Nafyon/PTFE	30	3M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	Fiziksel	1,79	[26]
PVA/%40,5 ZIF-8	Pt-Ru (2)	Pt (1)	Nafyon	30	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	-	85,9	[7]
				60			-	173,2	[7]
PVA	Pt-Ru (1)	Pt (1)	-	60	2M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	GA	6,04	[95]
PVA/ %0,7 Grafen	Pt (5)	Pt (5)	-	60	5M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	GA	45,8	[14]
PVA	Pt-Ru (4,25)	MnO ₂ (3,63)	PTFE	30	2M KOH + 2 M Metanol	Hava Solumalı	SSA	2,38	[25]
				60				4,13	[25]
PVA/KNT (ozon)	Pt-Ru (5)	Pt (5)	-	60	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	-	39	[4]
PVA/%20 FS	Pt-Ru (5)	Pt (5)	-	30	2M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂		5,7	[3]
			-	60				15,32	[3]
PVA/%20 FS	Pt-Ru (5)	Pt (5)		30	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂		15	[6]
				60				39	[6]
QPVA	Pt-Ru (6)	Pt (5)	-	30	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	-	35,9	[11]
QPVA/%0.1 Fe ₃ O ₄ @GO	Pt-Ru (6)	Pt (5)	-	30	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	-	106,1	[17]
			-	60			-	200	[17]
QPVA/GO (1:0,15)	Pt-Ru (2)	Pt (2)	-	30	4M KOH + 1 M Metanol	Hava Solumalı	GA	12,32	[19]
QPVA/%5 FS	Pt-Ru (6)	Pt (5)	-	30	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	-	37,5	[11]
			-	60			-	88,4	[11]
QPVA/%5 Qkitosan	Pt-Ru (2)	Pt (1)	Nafyon	30	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	GA	46	[12]
				60		Nem. O ₂	GA	90	[12]
QPVA/QSiO ₂	Pt-Ru (4)	MnO ₂ (4)	PTFE	50	8M KOH + 2 M Metanol	Hava Solumalı	GA	35,13	[102]
QPVA/%5 Qkitosan	Pt-Ru (6)	Pt (5)	-	30	6M KOH + 2 M Metanol	Nem. O ₂	GA	35,14	[20]
			-	60				73,07	[20]

11.9. Fenton Testi (Kimyasal Stabilit e)

Alkali ortamda yakıt hücresi uygulamaları için geliştirilen membranların performanslarının yanısıra bu performansı ne kadar süre sergilayabildikleri önemli bir değerlendirme kriteridir. Uzun dönem çalışma sırasında olacak membran degradasyonunu anlamak için genelde H₂O₂ ya da KOH ortamında belirli sıcaklıklarda membranı bekleterek iyonik iletkenlik, kütle kaybı, veya su tutma kapasitesi gibi karakteristiklerin değişimini gözlemlemek kullanılan yaklaşımlardandır. Fenton test olarak bilinen oksidatif ortamın oluşturulduğu ölçüm tekniği aynı amaca hizmet etmektedir. Aslında Fenton testinde gerçek sistemin ötesinde daha sert koşullar oluşturulmaktadır. Çünkü ortamda demir katalizörlüğünde oluşan aktif serbest ve reaktif oksijen membranın fonksiyonel gruplarını hatta ana zincirlerini parçalayabilmektedir [17,18,32,67,96,103].

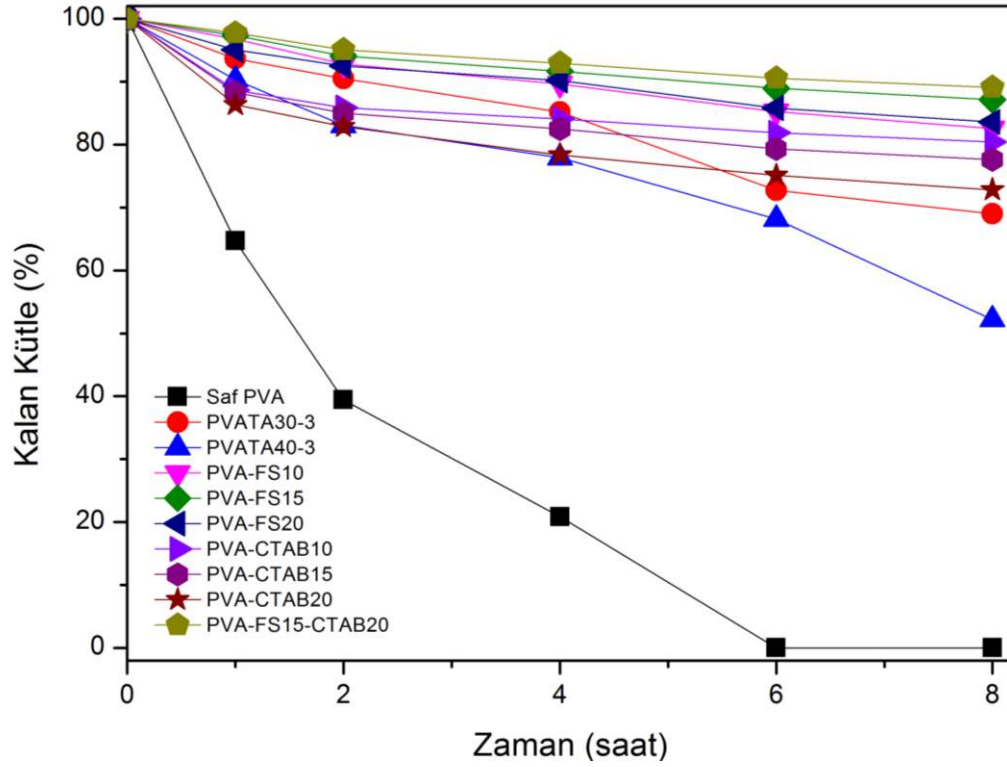
Çapraz bağlanma aşamasında elde edilen en iyi performansı veren PVATA membranlar, PVA-FS kompozitleri, PVA-CTAB serilerine ait yapılar ve son olarak hazırlanan PVA-FS15-CTAB20  rneği KOH katkılarını yapıldıktan sonra 60 C’de Fenton testine tabi tutuldu. PVA matrisine yapılan işlemlerin başarısını anlamak için saf PVA film aynı prosedür ile muamele edilerek karşılaştırıldı. Zamana bağlı kütle kaybının değişimi şekil 11.35’te verilmektedir.

Saf PVA  l  m boyunca bütünlüğünü koruyamadı ve 6 saatin sonunda tamamen jel formuna geçerek çözelti halini aldı. Geliştirilen  rnekler arasında en hızlı kayıp veren PVA-CTAB serisine ait örnekler oldu. Bunun sebebi membranlar içerisinde yüksek alkali derişim, Hoffman ayrılmasına neden olmaktadır [103]. Özellikle bu durum kuaterner amonyum gruplarının hidroksil iyonlarının nükleofilik atakları sonucu PVA zincirinden ayrılması ile sonuçlanmaktadır. Bu durum doğal olarak iyonik iletkenlik kaybına neden olmakta ve hücre performansını düşürmektedir. Sonraki aşamalarda sadece çapraz bağ yapısı içeren yapılar daha hızlı bir kütle kaybı gösterdi.

Genel olarak bakıldığında geliştirilen membranlar böyle bir oksidatif ortama karşı dayanıklılık göstermiştir. Burada  apraz bağlanma işleminin oluşturmuş olduğu içiçe geçmiş ağ yapısının payı oldukça büyüktür. Kendi aralarında kıyaslandıklarında FS içerikli  rnekler CTAB içerikli örneklere göre nispeten daha başarılı oldular. FS içeriğinin zincirsel hareketliliği kısıtlaması, faz ayrımı olmadan daha sıkı bir yapıyı oluşturabilmesi metanol geçirgenliğinde olduğu gibi burada da olumlu bir rol oynamaktadır. KOH katkılama sonrası ölçümler yapıldığı için KOH’un zincirsel

hareketliliği kısıtladığı da göz önünde bulundurulmalıdır [20]. Bununla ilişkili olarak alkali tutma özelliği fazla olan yapıların avantajlı hale gelmesi beklenebilir.

PVA-FS15-CTAB20 en yüksek dayanımı sergileyen örnek olmuştur. Polimer matrisinin yoğun ve homojen bir yapıda olması, KOH alımının yüksek oranda gerçekleşmesi bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 11.35. Fenton çözeltisi içerisinde 60°C'de membranların zamana bağlı kütle kaybı

12. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ADMYH için PVA esaslı ADM'ler çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlandı. Filmler termal işlem yardımıyla TA varlığında çapraz bağlanarak yakıt hücresi uygulamasına uygun hale getirildi ve sistematik olarak inceleme yoluna gidildi. İlk adımda elde edilen yapıların iyonik iletkenlikleri PVA üzerinde bulunan hidroksil gruplarına ve su içeriğine bağlı olduğundan, su tutma kapasitesi üzerinde duruldu. Çapraz bağlanmanın su alımını sınırladığı PVATA örneklerinin sonuçlarından görüldü. Su tutma kapasitesi, iyonik iletkenliği desteklesede aynı zamanda membranın boyutlarında değişimlere neden olmaktadır. Bu yüzden eş zamanlı olarak membranların şişme oranları da incelendi. Membran için istenilen durum, su içeriği yüksek bile olsa boyutsal kararlılığın kaybedilmemesidir. Çapraz bağ yapısı ile oluşan mikro ve daha sık yapı sonrasında ölçülen şişme oranları, membranın yakıt hücresi içerisinde su buharıyla birlikte davranışı hakkında fikir vermektedir. İşlem sonrası en iyi boyutsal kararlılığı gösteren membran PVATA30-3 ve PVATA40-3 örnekleri oldu. Çapraz bağın varlığı, yapıya katılan karboksil gruplarının tespitinin yapıldığı FT-IR analizi ile teyit edildi. Bununla birlikte, TGA eğrileri yapıya kazandırılan bu bağlanmalar ve etkileşimler sayesinde çapraz bağlı örneklerin bozunma sıcaklığının önemli ölçüde ötelendiğini gösterdi. Yine membranların kristal yapılarının iyonik iletkenlik üzerinde etkili olduğu bilindiğinden, XRD analizleri ile yapılan işlemlerin bu parametre üzerinde etkisi değerlendirildi. Kristalin pik şiddetlerinin düşmesi sebebiyle, çapraz bağlanmanın, zincirlerin kristalin dizilimini engelleyerek amorf bölgelerin artmasına neden olduğu sonucuna varıldı. Amorf bölgelerin artması zincirsel hareketliliği kolaylaştırdığı, böylece iyonik iletkenliği arttırdığı bilindiğinden, bu iki karakteristik ilişkilendirilerek sonuçlar yorumlandı. PVATA30-3 örneklerinin SEM görüntüleri oldukça yoğun ve düz bir morfoloji sergiledi, herhangi bir faz ayrımı gözlemlenmedi. İyonik iletkenliklerde çapraz bağlanma etkinliği ile eş zamanlı iyileşmeler görülmesi, bu sık ve birbirine yakın mikro ağ yapının boyutsal kararlılığı koruması, KOH katkısını su moleküllerine yakın tutarak ayrışmasını kolaylaştırması ve amorf bölgelerin iyon mobilitesine izin veren zincirsel hareketliliğin sağlanması ile ilişkilendirildi. Yine bu mikro ağ yapısının oluşması metanol geçirgenliği sorununa cevap verir nitelikte azalmayı sağladığı tespit edildi. Zararlı kimyasal reaktif barındırmayan bu yöntemin, gerçek manada başarılı olduğunu anlamak ve muadil yapılar ile karşılaştırmak amacıyla ADMYH içerisinde uygun elektrotlar yardımıyla gerçek hücre performanslarının değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Farklı

çalışma koşulları ve parametreleri göz önünde bulundurularak hazırlanan genel bir literatür özeti ile çalışma sonuçları karşılaştırıldı. Çalışmada elde edilen membranların oldukça rekabet edebilir düzeyde olduğu bu aşamada bariz bir şekilde görülmektedir.

Elde edilen bu çapraz bağlı yapı, metanol geçirgenliğinin iyileştirilmesi amacıyla FS eklenerek kompozit membran formuna getirildi. İyonik iletkenliğin iyileştirilmesi adına CTAB ile modifiye edilmeye çalışıldı. PVA-FS membranlar dolgunun higroskopik doğası gereği su veya alkali tutma kapasitelerini geliştirdiği görüldü. Bu gelişme iyonik iletkenliğin artırılmasını da sağladı. Yalnız, FS'nın ağı. %15 dolgu oranı üzerinde kullanılması bu kompozit serisinde performansın tekrar düşüş eğilimine girmesine neden oldu. Bu matris içerisinde dolgu malzemesinin büyük kümelenmeleri ile ilişkilendirildi ve SEM görüntüleri ile kümelenmeler gözlemlendi. CTAB içeriği de matris içerisinde kuaterner amonyum yani fonksiyonel grup yoğunluğunu arttırdığından, özellikle sıçrama mekanizmasına dayalı olarak iyonik iletkenlikleri iyileştirmektedir. Fakat CTAB içeriği arttıkça, yapı içerisinde faz ayrımlarına neden olduğu tespit edildi. Bununla beraber metanol geçirgenliğinden ödün verilmeye başlandığı ve metanol geçişinin arttığı tespit edildi. Hem FS hem CTAB ilavesi amorf yapıyı, alkali ve su tutma kapasitelerini arttırdığı için membranların yakıt hücresi performanslarının gelişmesine katkı sundular. Bu gelişmeden yola çıkarak, iki prosedür birleştirildi ve son bir modifiye kompozit membran yapısı elde edildi. Böylece, hem yapının yoğun ve sık olması hem de fonksiyonel grup içeriği artırıldı. Hazırlanan bu örnek ile en etkin performans sonuçları elde edildi.

Çalışma da ADM elde etmek için HCl asit gibi korozyif kimyasallara ya da klorometilleme ajanları gibi toksik ve kanserojen reaktif ve prosüdürlere yer verilmedi. Biyobozunur, çevre ve insan sağlığı açısından büyük bir tehlike içermeyen malzemeler ile muadilleri ile rekabet edebilecek membran içerikleri oluşturuldu. Böylece ticarileşme adımında, gerekli olan seri üretimin bu alternatif yapılar ile gerçekleştirilmesi sorun teşkil etmeyecektir.

Bu çalışmalar başlangıç niteliğinde olup, benzer çapraz bağlayıcı, dolgu ve modifikasyon ajanları ile zenginleştirilebilir. Ayrıca membran yapısının olgunluğa erişmesi sonrası, anot ve katot elektrotlarında daha ucuz katalizörlere alkali ortamda geçilerek hem hücre maliyeti önemli ölçüde azaltılabilir hem de Pt gibi pahalı metallere bağımsız olacak şekilde araştırma çalışmalarına devam edilebilir. Yine bu çalışmada en kritik olan membran elektrolit homojen bir biçimde termal işlem ile çapraz bağlanabilmiş ve üstün performans gösterebilmiştir. Bu prosedür, alkali tipte çalışan yakıt hücreleri için

en hayati konulardan biri olan iyonomer eksikliğine cevap verebilecek niteliktedir. Membranların çapraz bağlama işlemi öncesi oluşturulan çözeltileri, iyonomer çözeltisi olarak elektrot tabakasına ilave edilebilir. Termal işlem elektrotların kurutulması sırasında uygulanarak çapraz bağlanma prosedürü tamamlanabilir. Bu sayede membrana benzer yapıda bir iyonomer kullanılarak, elektrot ve elektrolit arasında temas direnci azaltılabilir. Yine benzer iyonomer yapısının elektrot içerisinde olması ÜFS'yi artırarak aktif elektrokimyasal katalizör alanının artmasını sağlayabilir. Bu iyileşme sayesinde daha az miktarda katalizör kullanımı ile benzer performanslar elde etmek mümkün olacaktır.



KAYNAKÇA

- [1] Xiong, Y., Fang, J., Zeng, Q. H., & Liu, Q. L. (2008). Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly (vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 311(1-2), 319-325.
- [2] Xiong, Y., Liu, Q. L., Zhang, Q. G., & Zhu, A. M. (2008). Synthesis and characterization of cross-linked quaternized poly (vinyl alcohol)/chitosan composite anion exchange membranes for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 183(2), 447-453.
- [3] Lue, S. J., Mahesh, K. P. O., Wang, W. T., Chen, J. Y., & Yang, C. C. (2011). Permeant transport properties and cell performance of potassium hydroxide doped poly (vinyl alcohol)/fumed silica nanocomposites. *Journal of membrane science*, 367(1-2), 256-264.
- [4] Pan, W. H., Lue, S. J., Chang, C. M., & Liu, Y. L. (2011). Alkali doped polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nano-tube electrolyte for direct methanol alkaline fuel cell. *Journal of membrane science*, 376(1-2), 225-232.
- [5] Yang, C. C., Chiu, S. J., Chien, W. C., & Chiu, S. S. (2010). Quaternized poly (vinyl alcohol)/alumina composite polymer membranes for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(8), 2212-2219.
- [6] Lue, S. J., Wang, W. T., Mahesh, K. P. O., & Yang, C. C. (2010). Enhanced performance of a direct methanol alkaline fuel cell (DMAFC) using a polyvinyl alcohol/fumed silica/KOH electrolyte. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7991-7999.
- [7] Hsu, P. Y., Hu, T. Y., Kumar, S. R., Chang, C. H., Wu, K. C. W., Tung, K. L., & Lue, S. J. (2018). Highly zeolite-loaded polyvinyl alcohol composite membranes for alkaline fuel-cell electrolytes. *Polymers*, 10(1), 102.
- [8] Yang, C. C., Lin, C. T., & Chiu, S. J. (2008). Preparation of the PVA/HAP composite polymer membrane for alkaline DMFC application. *Desalination*, 233(1-3), 137-146.
- [9] Yang, C. C. (2007). Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC. *Journal of Membrane Science*, 288(1-2), 51-60.

- [10] Yang, C. C., Li, Y. J., & Liou, T. H. (2011). Preparation of novel poly (vinyl alcohol)/SiO₂ nanocomposite membranes by a sol–gel process and their application on alkaline DMFCs. *Desalination*, 276(1-3), 366-372.
- [11] Rajesh Kumar, S., Juan, C. H., Liao, G. M., Lin, J. S., Yang, C. C., Ma, W. T., ... & Jessie Lue, S. (2016). Fumed silica nanoparticles incorporated in quaternized poly (vinyl alcohol) nanocomposite membrane for enhanced power densities in direct alcohol alkaline fuel cells. *Energies*, 9(1), 15.
- [12] Liao, G. M., Yang, C. C., Hu, C. C., Teng, L. W., Hsieh, C. H., & Lue, S. J. (2018). Optimal loading of quaternized chitosan nanofillers in functionalized polyvinyl alcohol polymer membrane for effective hydroxide ion conduction and suppressed alcohol transport. *Polymer*, 138, 65-74.
- [13] Huang, C. Y., Lin, J. S., Pan, W. H., Shih, C. M., Liu, Y. L., & Lue, S. J. (2016). Alkaline direct ethanol fuel cell performance using alkali-impregnated polyvinyl alcohol/functionalized carbon nano-tube solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 303, 267-277.
- [14] Ye, Y. S., Cheng, M. Y., Xie, X. L., Rick, J., Huang, Y. J., Chang, F. C., & Hwang, B. J. (2013). Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of power sources*, 239, 424-432.
- [15] Albayrak Arı, G., & Şimşek, Ö. (2020). Imidazolium functionalized poly (vinyl alcohol) membranes for direct methanol alkaline fuel cell applications. *Polymer International*, 69(7), 644-652.
- [16] Samsudin, A. M., & Hacker, V. (2019). Preparation and characterization of PVA/PDDA/Nano-zirconia composite anion exchange membranes for fuel cells. *Polymers*, 11(9), 1399.
- [17] Lin, J. S., Kumar, S. R., Ma, W. T., Shih, C. M., Teng, L. W., Yang, C. C., & Lue, S. J. (2017). Gradiently distributed iron oxide@ graphene oxide nanofillers in quaternized polyvinyl alcohol composite to enhance alkaline fuel cell power density. *Journal of Membrane Science*, 543, 28-39.
- [18] Gopi, K. H., & Bhat, S. D. (2018). Anion exchange membrane from polyvinyl alcohol functionalized with quaternary ammonium groups via alkyl spacers. *Ionics*, 24(4), 1097-1109.
- [19] Zakaria, Z., & Kamarudin, S. K. (2020). Evaluation of Quaternized polyvinyl alcohol/graphene oxide-based membrane towards improving the performance of

- air-breathing passive direct methanol fuel cell s. *International Journal of Energy Research*, 44(11), 8988-9000.
- [20] Liao, G. M., Yang, C. C., Hu, C. C., Pai, Y. L., & Lue, S. J. (2015). Novel quaternized polyvinyl alcohol/quaternized chitosan nano-composite as an effective hydroxide-conducting electrolyte. *Journal of Membrane Science*, 485, 17-29.
- [21] Das, G., Deka, B. K., Lee, S. H., Park, Y. B., & Yoon, Y. S. (2015). Poly (vinyl alcohol)/silica nanoparticles based anion-conducting nanocomposite membrane for fuel-cell applications. *Macromolecular Research*, 23(3), 256-264.
- [22] Yang, C. C. (2012). Alkaline direct methanol fuel cell based on a novel anion-exchange composite polymer membrane. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(5), 305-317.
- [23] Qiao, J., Fu, J., Liu, L., Liu, Y., & Sheng, J. (2012). Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly (vinyl alcohol)/poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride)(PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: Effect of cross-linking. *international journal of hydrogen energy*, 37(5), 4580-4589.
- [24] Das, G., Lee, S. H., Lee, K. S., & Yoon, Y. S. (2015). A unique cross-linking Strategy to prepare poly (Vinyl Alcohol)-based anion conducting membrane for fuel cell Applications. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64(9), 481-488.
- [25] Yang, C. C., Chiu, S. J., & Chien, W. C. (2006). Development of alkaline direct methanol fuel cells based on crosslinked PVA polymer membranes. *Journal of power sources*, 162(1), 21-29.
- [26] Gupta, U. K., & Pramanik, H. (2018). Physically crosslinked KOH impregnated polyvinyl alcohol based alkaline membrane for direct methanol fuel cell. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(9), 1888-1895.
- [27] Merle, G., Hosseiny, S. S., Wessling, M., & Nijmeijer, K. (2012). New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 409, 191-199.
- [28] Sonker, A. K., & Verma, V. (2018). Influence of crosslinking methods toward poly (vinyl alcohol) properties: Microwave irradiation and conventional heating. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(14), 46125.

- [29] Bozdoğan, A., Aksakal, B., Denктаş, C., & Salt, Y. (2020). Prestretching effect and recovery process of polyvinyl alcohol film crosslinked with tartaric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(46), 49421.
- [30] Tay, S. W., Zhang, X., Liu, Z., Hong, L., & Chan, S. H. (2008). Composite Nafion® membrane embedded with hybrid nanofillers for promoting direct methanol fuel cell performance. *Journal of Membrane Science*, 321(2), 139-145.
- [31] Mulmi, S., Park, C. H., Kim, H. K., Lee, C. H., Park, H. B., & Lee, Y. M. (2009). Surfactant-assisted polymer electrolyte nanocomposite membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 344(1-2), 288-296.
- [32] Gopi, K. H., Dhavale, V. M., & Bhat, S. D. (2019). Development of polyvinyl alcohol/chitosan blend anion exchange membrane with mono and di quaternizing agents for application in alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(2), 194-202.
- [33] Bagotsky, V. S. (2012). *Fuel cells: problems and solutions* (Vol. 56). John Wiley & Sons.
- [34] Spiegel, C. (2007). *Designing and building fuel cells* (Vol. 87). New York: McGraw-hill.
- [35] Pu, H. (2014). *Polymers for PEM fuel cells* (Vol. 10). John Wiley & Sons.
- [36] Barbir, F. (2012). *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic press.
- [37] Wang, Y., Diaz, D. F. R., Chen, K. S., Wang, Z., & Adroher, X. C. (2020). Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. *Materials today*, 32, 178-203.
- [38] Moreno, N. G., Molina, M. C., Gervasio, D., & Robles, J. F. P. (2015). Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 897-906.
- [39] Hartnig, C., & Roth, C. (Eds.). (2012). *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology: Volume 1: Fundamentals and Performance of Low Temperature Fuel Cells*. Elsevier.
- [40] Zhang, J., & Liu, H. (Eds.). (2009). *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications*. John Wiley & Sons.
- [41] Goslawit, R., Chirachanchai, S., Shishatskiy, S., & Nunes, S. P. (2007). Krytox–Montmorillonite–Nafion® nanocomposite membrane for effective methanol crossover reduction in DMFCs. *Solid state ionics*, 178(29-30), 1627-1635.

- [42] Tang, H. (2012). Methanol crossover reduction by Nafion modification via layer-by-layer self-assembly techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 407, 49-57.
- [43] Mondal, S., Soam, S., & Kundu, P. P. (2015). Reduction of methanol crossover and improved electrical efficiency in direct methanol fuel cell by the formation of a thin layer on Nafion 117 membrane: Effect of dip-coating of a blend of sulphonated PVdF-co-HFP and PBI. *Journal of Membrane Science*, 474, 140-147.
- [44] Rao, A. S., Rashmi, K. R., Manjunatha, D. V., Jayarama, A., Shastrimath, V. V. D., & Pinto, R. (2021). Methanol crossover reduction and power enhancement of methanol fuel cells with polyvinyl alcohol coated Nafion membranes. *Materials Today: Proceedings*, 35, 344-351.
- [45] Mollá, S., & Compañ, V. (2011). Performance of composite Nafion/PVA membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2699-2708.
- [46] DeLuca, N. W., & Elabd, Y. A. (2006). Direct methanol fuel cell performance of Nafion®/poly (vinyl alcohol) blend membranes. *Journal of Power Sources*, 163(1), 386-391.
- [47] Rodriguez, J. I. C., Ladewig, B. P., Dicks, A. L., Duke, M. C., Martin, D. J., Lu, G., & Diniz da Costa, J. C. (2005). Nanocomposite Nafion-silica membranes for direct methanol fuel cells.
- [48] Jiang, R., Kunz, H. R., & Fenton, J. M. (2006). Composite silica/Nafion® membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 272(1-2), 116-124.
- [49] Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Stimming, U., & Vogt, B. (2002). Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells. *Solid state ionics*, 150(1-2), 115-122.
- [50] Jin, Y., Qiao, S., Zhang, L., Xu, Z. P., Smart, S., da Costa, J. C. D., & Lu, G. Q. (2008). Novel Nafion composite membranes with mesoporous silica nanospheres as inorganic fillers. *Journal of Power Sources*, 185(2), 664-669.

- [51] Parthiban, V., Akula, S., Peera, S. G., Islam, N., & Sahu, A. K. (2016). Proton conducting Nafion-sulfonated graphene hybrid membranes for direct methanol fuel cells with reduced methanol crossover. *Energy & Fuels*, 30(1), 725-734.
- [52] Lee, W., Kim, H., Kim, T. K., & Chang, H. (2007). Nafion based organic/inorganic composite membrane for air-breathing direct methanol fuel cells. *Journal of membrane science*, 292(1-2), 29-34.
- [53] Brouzgou, A., Song, S. Q., & Tsiakaras, P. (2012). Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 371-388.
- [54] Wang, Y. J., Qiao, J., Baker, R., & Zhang, J. (2013). Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5768-5787.
- [55] Pan, Z. F., An, L., Zhao, T. S., & Tang, Z. K. (2018). Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 66, 141-175.
- [56] Zhang, H. W., Chen, D. Z., Xianze, Y., & Yin, S. B. (2015). Anion-Exchange Membranes for Fuel Cells: Synthesis Strategies, Properties and Perspectives. *Fuel Cells*, 15(6), 761-780.
- [57] Zhang, J., Wu, J., Zhang, H., & Zhang, J. (2013). *PEM fuel cell testing and diagnosis*. Newnes.
- [58] Yuan, X. Z., Wang, H., Zhang, J., & Wilkinson, D. P. (2005). Bipolar plates for PEM fuel cells-from materials to processing. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 8(4), 257.
- [59] Li, X., & Sabir, I. (2005). Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International journal of hydrogen energy*, 30(4), 359-371.
- [60] Balakrishnan, P., Inal, I. I. G., Cooksey, E., Banford, A., Aktas, Z., & Holmes, S. M. (2017). Enhanced performance based on a hybrid cathode backing layer using a biomass derived activated carbon framework for methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 251, 51-59.
- [61] Huang, T. H., Shen, H. L., Jao, T. C., Weng, F. B., & Su, A. (2012). Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine. *international journal of hydrogen energy*, 37(18), 13872-13879.

- [62] Mauritz, K. A., & Moore, R. B. (2004). State of understanding of Nafion. *Chemical reviews*, 104(10), 4535-4586.
- [63] Larminie, J., Dicks, A., & McDonald, M. S. (2003). *Fuel cell systems explained* (Vol. 2, pp. 207-225). Chichester, UK: J. Wiley.
- [64] Fan, L., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*, 7, 8421-8446.
- [65] Merle, G., Wessling, M., & Nijmeijer, K. (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*, 377(1-2), 1-35.
- [66] Das, G., Choi, J. H., Nguyen, P. K. T., Kim, D. J., & Yoon, Y. S. (2022). Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review. *Polymers*, 14(6), 1197.
- [67] Zhou, T., Zhang, J., Qiao, J., Liu, L., Jiang, G., Zhang, J., & Liu, Y. (2013). High durable poly (vinyl alcohol)/Quaterized hydroxyethylcellulose ethoxylate anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of power sources*, 227, 291-299.
- [68] Matsuoka, K., Iriyama, Y., Abe, T., Matsuoka, M., & Ogumi, Z. (2005). Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*, 150, 27-31.
- [69] Zhou, J., Ünlü, M., Anestis-Richard, I., Kim, H., & Kohl, P. A. (2011). Solvent processible, high-performance partially fluorinated copoly (arylene ether) alkaline ionomers for alkaline electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(19), 7924-7930.
- [70] Matsumoto, K.; Fujigaya, T.; Yanagi, H.; Nakashima, N. Very High Performance Alkali Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1089–1094.
- [71] Yang, D.; Yu, H.; Li, G.; Zhao, Y.; Liu, Y.; Zhang, C.; Song, W.; Shao, Z. Fine Microstructure of High Performance Electrode in Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources* **2014**, 267, 39–47.
- [72] Ahlfield, J.; Huang, G.; Liu, L.; Kaburagi, Y.; Kim, Y.; Kohl, P.A. Anion Conducting Ionomers for Fuel Cells and Electrolyzers. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, F1648–F1653.
- [73] Liang, X.; Shehzad, M.A.; Zhu, Y.; Wang, L.; Ge, X.; Zhang, J.; Yang, Z.; Wu, L.; Varcoe, J.R.; Xu, T. Ionomer Cross-Linking Immobilization of Catalyst

Nanoparticles for High Performance Alkaline Membrane Fuel Cells. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7812–7820.

- [74] Shin, M. S., Byun, Y. J., Choi, Y. W., Kang, M. S., & Park, J. S. (2014). On-site crosslinked quaternized poly (vinyl alcohol) as ionomer binder for solid alkaline fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, *39*(29), 16556-16561.
- [75] Huo, S., Deng, H., Chang, Y., & Jiao, K. (2012). Water management in alkaline anion exchange membrane fuel cell anode. *international journal of hydrogen energy*, *37*(23), 18389-18402.
- [76] Vinodh, R., Purushothaman, M., & Sangeetha, D. (2011). Novel quaternized polysulfone/ZrO₂ composite membranes for solid alkaline fuel cell applications. *international journal of hydrogen energy*, *36*(12), 7291-7302.
- [77] Abuin, G. C., Nonjola, P., Franceschini, E. A., Izraelevitch, F. H., Mathe, M. K., & Corti, H. R. (2010). Characterization of an anionic-exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, *35*(11), 5849-5854.
- [78] Elumalai, V., & Dharmalingam, S. (2016). Synthesis characterization and performance evaluation of ionic liquid immobilized SBA-15/quaternised polysulfone composite membrane for alkaline fuel cell. *Microporous and Mesoporous Materials*, *236*, 260-268.
- [79] Zeng, L., & Zhao, T. S. (2013). High-performance alkaline ionomer for alkaline exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry communications*, *34*, 278-281.
- [80] Pérez-Prior, M. T., García-García, T., Várez, A., & Levenfeld, B. (2015). Preparation and characterization of ammonium-functionalized polysulfone/Al₂O₃ composite membranes. *Journal of Materials Science*, *50*(17), 5893-5903.
- [81] Vinodh, R., & Sangeetha, D. (2015). A novel composite membrane from QPSU and SiO₂ for solid alkaline fuel cell applications. *International Journal of Green Energy*, *12*(7), 756-765.
- [82] Msomi, P. F., Nonjola, P., Ndungu, P. G., & Ramontja, J. (2018). Quaternized poly (2,6 dimethyl–1,4 phenylene oxide)/Polysulfone anion exchange membrane reinforced with graphene oxide for methanol alkaline fuel cell application. *Journal of polymer research*, *25*(6), 1-12.

- [83] Jia, G., Zhu, Z., Li, S., Lu, Y., & Zhu, Y. (2019). Facile preparation of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)-based anion exchange membranes with improved alkaline stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11877-11886.
- [84] Chen, N., Long, C., Li, Y., Wang, D., & Zhu, H. (2018). High-performance layered double hydroxide/poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) membrane with porous sandwich structure for anion exchange membrane fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 552, 51-60.
- [85] Vijayakumar, V., Son, T. Y., Kim, H. J., & Nam, S. Y. (2019). A facile approach to fabricate poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) based anion exchange membranes with extended alkaline stability and ion conductivity for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 591, 117314.
- [86] Yang, Y., Ye, N., Chen, S., Zhang, D., Wan, R., Peng, X., & He, R. (2020). Surfactant-assisted incorporation of ZrO₂ nanoparticles in quaternized poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) for superior properties of anion exchange membranes. *Renewable Energy*, 166, 45-55.
- [87] Gopi, K. H., Bhat, S. D., Sahu, A. K., & Sridhar, P. (2016). Quaternized poly (phenylene oxide) anion exchange membrane for alkaline direct methanol fuel cells in KOH-free media. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(29).
- [88] Wu, Q. X., Pan, Z. F., & An, L. (2018). Recent advances in alkali-doped polybenzimidazole membranes for fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 168-183.
- [89] Shin, M. S., Lim, S., Park, J. H., Kim, H. J., Chae, S., & Park, J. S. (2020). Thermally crosslinked and quaternized polybenzimidazole ionomer binders for solid alkaline fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11773-11783.
- [90] Wang, G., Weng, Y., Chu, D., Xie, D., & Chen, R. (2009). Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly (ether-imide) polymers for potential fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 326(1), 4-8.
- [91] Wang, G., Weng, Y., Zhao, J., Chen, R., & Xie, D. (2009). Preparation of a functional poly (ether imide) membrane for potential alkaline fuel cell applications: chloromethylation. *Journal of applied polymer science*, 112(2), 721-727.

- [92] Virgil, S. C., Jenkins, P. R., Wilson, A. J., & García Romero, M. D. (2001). N-Bromosuccinimide. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.
- [93] Figueiredo, K. C., Alves, T. L., & Borges, C. P. (2009). Poly (vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. *Journal of applied polymer science*, 111(6), 3074-3080.
- [94] DeMerlis, C. C., & Schoneker, D. R. (2003). Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and chemical Toxicology*, 41(3), 319-326.
- [95] Fu, J., Qiao, J., Wang, X., Ma, J., & Okada, T. (2010). Alkali doped poly (vinyl alcohol) for potential fuel cell applications. *Synthetic metals*, 160(1-2), 193-199.
- [96] Zakaria, Z., & Kamarudin, S. K. (2020). A review of quaternized polyvinyl alcohol as an alternative polymeric membrane in DMFCs and DEFCs. *International Journal of Energy Research*, 44(8), 6223-6239.
- [97] Yang, C. C., Wu, G. M., & Lin, S. J. (2006). Alkaline blend polymer electrolytes based on polyvinyl alcohol (PVA)/tetraethyl ammonium chloride (TEAC). *Journal of applied electrochemistry*, 36(6), 655-661.
- [98] Dutta, K. (2020). *Direct Methanol Fuel Cell Technology*. Elsevier.
- [99] Ghassemzadeh, L., Kreuer, K. D., Maier, J., & Müller, K. (2011). Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ¹⁹F NMR spectroscopy. *Journal of power sources*, 196(5), 2490-2497.
- [100] Higa, M., Mehdizadeh, S., Feng, S., Endo, N., & Kakihana, Y. (2020). Cell performance of direct methanol alkaline fuel cell (DMAFC) using anion exchange membranes prepared from PVA-Based block copolymer. *Journal of Membrane Science*, 597, 117618.
- [101] Lue, S. J., Pan, W. H., Chang, C. M., & Liu, Y. L. (2012). High-performance direct methanol alkaline fuel cells using potassium hydroxide-impregnated polyvinyl alcohol/carbon nano-tube electrolytes. *Journal of Power Sources*, 202, 1-10.
- [102] Yang, C. C., Chiu, S. S., Kuo, S. C., & Liou, T. H. (2012). Fabrication of anion-exchange composite membranes for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 199, 37-45.
- [103] Zhou, T., Wang, M., He, X., & Qiao, J. (2019). Poly (vinyl alcohol)/Poly (diallyldimethylammonium chloride) anion-exchange membrane modified with

- multiwalled carbon nanotubes for alkaline fuel cells. *Journal of Materiomics*, 5(2), 286-295.
- [104] Yang, C. C., Chiu, S. J., Lee, K. T., Chien, W. C., Lin, C. T., & Huang, C. A. (2008). Study of poly (vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 184(1), 44-51.
- [105] Arı, G. A., & Özcan, Z. (2016). A novel approach for stable anion exchange membrane: Self-assembled multilayer formation on the membrane via LbL method. *Synthetic Metals*, 220, 269-275.
- [106] Ruiz Gómez, E. E., Mina Hernández, J. H., & Diosa Astaiza, J. E. (2020). Development of a Chitosan/PVA/TiO₂ nanocomposite for application as a solid polymeric electrolyte in fuel cells. *Polymers*, 12(8), 1691.
- [107] Li, Y., Wang, H., Wu, Q., Xu, X., Lu, S., & Xiang, Y. (2017). A poly (vinyl alcohol)-based composite membrane with immobilized phosphotungstic acid molecules for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 224, 369-377.
- [108] Rajesh Kumar, S., Ma, W. T., Lu, H. C., Teng, L. W., Hsu, H. C., Shih, C. M., ... & Lue, S. J. (2017). Surfactant-assisted perovskite nanofillers incorporated in quaternized poly (vinyl alcohol) composite membrane as an effective hydroxide-conducting electrolyte. *Energies*, 10(5), 615.
- [109] Yang, C. C., Lee, Y. J., Chiu, S. J., Lee, K. T., Chien, W. C., Lin, C. T., & Huang, C. A. (2008). Preparation of a PVA/HAP composite polymer membrane for a direct ethanol fuel cell (DEFC). *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(10), 1329-1337.
- [110] Zhang, J., Zhou, T., Qiao, J., Liu, Y., & Zhang, J. (2013). Hydroxyl anion conducting membranes poly (vinyl alcohol)/poly (diallyldimethylammonium chloride) for alkaline fuel cell applications: Effect of molecular weight. *Electrochimica Acta*, 111, 351-358.