



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İNORGANİK/ORGANİK HİBRİT PROTON DEĞİŞİM
MEMBRANLARININ DOĞRUDAN METANOL YAKIT
HÜCRELERİ (DMYH) İÇİN GELİŞTİRİLMESİ**

Mert GÜLCAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Mart, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 28/03/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

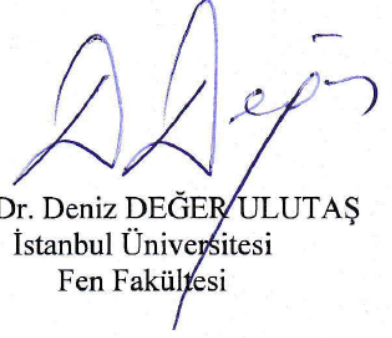
Tez Jürisi:



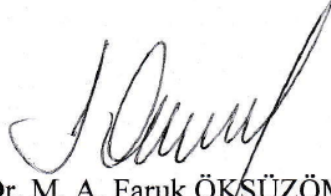
Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



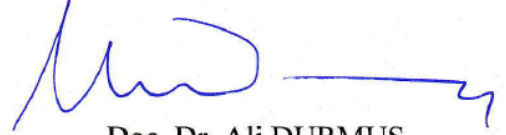
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Deniz DEĞER ULUTAŞ
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, sabırla engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve tez çalışmamda çok fazla emeği olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimi tamamlamam için bana fırsat sunan ve her zaman destekleyen Sayın Murat ÖZADAM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Çalışmalarım süresince her türlü desteği sağlayan Sayın hocam Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK ve Sayın hocam Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e ve Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalı öğretim üyelerine tez çalışmam sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkürümü bir borç bilirim.

Yüksek lisans dönemi boyunca teorik ve pratik anlamda yardım ve paylaşımlarından dolayı Hasan ÖZDEMİR, Vedat SARIBOĞA, Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY'e, yardım isteklerimi hiçbir zaman geri çevirmeyen Öznur YOLAÇAN'a, değerli dostum Tolga GÜMÜŞOĞLU'na ve bu süreçte her zaman yanımda olan en büyük destekçim Tuğçe ÇINAR'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim süresince de desteklerini ve güvenlerini her daim hissettiren ve bu süreçte emek sahibi olan en değerli varlıklarım anneme ve babama sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Mart, 2014

Mert GÜLCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIM	4
2.1. YAKIT HÜCRELERİ	4
2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHÇESİ	5
2.3. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ	8
2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN TÜRLERİ	10
2.4.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH).....	12
2.4.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	14
2.4.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAHY)	17
2.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH).....	18
2.4.5 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	19
2.4.6 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH).....	22
2.5. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ	23
2.6. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ.....	26
2.6.1. Polimer Elektrolit Membran	27
2.6.2. Elektrot-Katalizör Tabakası.....	32
2.6.3. Gaz Difüzyon Tabakaları	34
2.6.4. Çift Kutuplu Plakalar	35
2.7. MEMBRAN-ELEKTROT YIĞINI (MEY)	38

2.7.1. Membran Esaslı Elektrot (Katalizör Kaplı Membranlar)	39
2.7.2. Gaz Difüzyon Katmanı Esaslı Elektrot.....	40
2.7.3. SPEEK	41
3. MALZEME VE YÖNTEM	46
3.1. KULLANILAN MALZEMELER.....	46
3.2. SPEEK HAZIRLAMA	46
3.2.1. PEEK Polimerinin Sülfonasyonu.....	46
3.2.2. sPEEK Membran Hazırlanması	48
3.2.3. Katkılı Kompozit sPEEK Membranların Hazırlanması	49
3.2.4. LbL Kompozit sPEEK Membranların Hazırlanması.....	52
3.3. NAFION MEMBRANIN HAZIRLANMASI.....	53
3.3.1. Nafion Ön İşlem.....	53
3.3.2. LbL Kompozit Nafion Membran Hazırlanması.....	54
3.4. MEY HAZIRLAMA	56
3.4.1. Mikro Gözenekli Tabaka Mürekkebi Hazırlanması	56
3.4.2. Katalizör Mürekkebinin Hazırlanması.....	56
3.4.3. Membran-Elektrot Yığın Hazırlanması (MEY).....	56
3.5. ANALİZLER.....	57
3.5.1. Metanol Geçirgenliği	57
3.5.2. Proton İletkenliği (Empedance) Ölçümü	59
3.5.3. Membran Seçiciliği (Φ)	61
3.5.4. İyon Değişim Kapasitesi (IEC).....	61
3.5.5. Termogravimetrik Analizler (TGA)	62
3.5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	63
3.5.7. Temas Açısı Analizi.....	63
3.5.8. UV-visible Spektroskopi Analizi.....	64
3.5.9. Açık Devre Voltajı (OCV).....	65
4.BULGULAR	67
4.1. METANOL GEÇİRGENLİĞİ VE PROTON İLETKENLİKLERİ	67
4.2. MEMBRAN SEÇİCİLİĞİ (Φ)	70
4.3. İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (IEC)	74
4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)	75
4.5. YÜZEY TEMAS AÇISI	87

4.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ÖLÇÜMLERİ (SEM).....	91
4.7. UV ANALİZLERİ	94
4.8. AÇIK DEVRE POTANSİYELİ (OCV).....	96
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	97
5.1.PROTON İLETKENLİKLERİ (Σ).....	97
5.2.METANOL GEÇİRGENLİĞİ (P_M)	99
5.3.MEMBRAN SEÇİCİLİĞİ (Φ)	101
5.4.İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (IEC)	103
5.5.TGA.....	105
5.6.YÜZEY TEMAS AÇILARI.....	106
5.7. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ÖLÇÜMLERİ (SEM).....	108
5.8.UV ANALİZLERİ	109
5.9. AÇIK DEVRE POTANSİYELİ (OCV).....	109
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ.....	118

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: İlk yakıt hücresi (Grove Hücresi).....	6
Şekil 2.2: Yakıt hücresi şeması.....	9
Şekil 2.3: Yakıt hücresi çeşitlerinin genel gösterimi.	12
Şekil 2.4: Alkali yakıt hücresi çalışma prensibi.	13
Şekil 2.5: Apollo uzay mekiğinde kullanılan 1,5 kW yakıt pili.	14
Şekil 2.6: KOYH'nin çalışma prensibi.....	15
Şekil 2.7: KOYH'nin farklı tipte dizaynları.	16
Şekil 2.8: FAYH'nin çalışma prensibi.....	17
Şekil 2.9: EKYH'nin çalışma prensibi.	18
Şekil 2.10: PEMYH' nin bileşenleri.....	20
Şekil 2.11: PEMYH'nin çalışma prensibi.	21
Şekil 2.12: DMYH'nin çalışma prensibi.	23
Şekil 2.13: DMYH'nin çalışma prensibi.	24
Şekil 2.14: Membran elektrot yığınının yapısı.	26
Şekil 2.15: Membran üzerindeki iletim yolları.....	28
Şekil 2.16: Nafion'un kimyasal yapısı.....	30
Şekil 2.17: Nafion'un şematik gösterimi [33].	30
Şekil 2.18: Nafion'un atomik yapısı.....	31
Şekil 2.19: Üç faz reaksiyon sınırının şematik gösterimi.....	33

Şekil 2.20: Gaz difüzyon tabakasının SEM görüntüleri (a) Karbon kağıt (b) Karbon kumaş.	35
Şekil 2.21: Değişik kanal geometrileri (a) Serpantin kanal (b) Paralel kanal (c) Paralel-Serpantin kanal (d) Devam etmeyen kanal (e) Spiral kanal.	37
Şekil 2.22: MEY’i oluşturan tabakalar.	38
Şekil 2.23: Membran esaslı metot ile hazırlanan MEY.	39
Şekil 2.24: Katalizör tabakasının membrana aktarılmasının şematik gösterimi.	40
Şekil 2.25: LbL yöntemi ile katalizör kaplı membran hazırlanması.	40
Şekil 2.26: Gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan MEY [20].	41
Şekil 2.27: PEEK polimerinin sülfonasyonu ile sPEEK oluşumu.	42
Şekil 2.28: Sülfonasyon süresinin IEC üzerine etkisi [59].	42
Şekil 2.29: Sülfonasyon süresinin sülfonasyon derecesine etkisi [59].	43
Şekil 2.30: Nafion ve sPEEK polimerlerinin yapılarının karşılaştırılması [62].	45
Şekil 3.1: PEEK polimerinin sülfonasyon işlemi.	47
Şekil 3.2: (a) Buzlu su içinde çöktürülmüş sPEEK (b) Öğütülmüş sPEEK.	48
Şekil 3.3: Teflon kalıba dökülmüş SPEEK membran.	49
Şekil 3.4: Elde edilen tungstik asit.	50
Şekil 3.5: %5 tungstik asit katkılı kompozit SPEEK membrane.	51
Şekil 3.6: %1 OMMT katkılı kompozit SPEEK membran.	52
Şekil 3.7: LbL yöntemi ile sPEEK modifikasyonunun şematik gösterimi.	53
Şekil 3.8: LbL hidrojen bağlama yöntemi ile Nafion modifikasyonunun şematik gösterimi.	54
Şekil 3.9: sPEEK membran kullanılarak hazırlanan MEY.	57
Şekil 3.10: Metanol geçirgenlik testinde kullanılan difüzyon hücresi.	58
Şekil 3.11: AC empedans spektroskopisi analiz sistemi.	60

Şekil 3.12: İki nokta yöntemi kullanılarak proton İletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği hücre.	60
Şekil 3.13: Termal analiz cihazı.	62
Şekil 3.14: Taramalı elektron mikroskobu.	63
Şekil 3.15: KSV Attension THETA optik temas açısı ölçüm cihazı.	64
Şekil 3.16: UV-vis spektrofotometresi ve “integrating sphere” parçası.	64
Şekil 3.17: Tek Hücreli PEM yakıt hücresi test istasyonu ve sistem ekipmanları.	65
Şekil 4.1: Saf Nafion TGA grafiği.	75
Şekil 4.2: Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _1 membranın TGA grafiği.	76
Şekil 4.3: Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _2 membranın TGA grafiği.	77
Şekil 4.4: Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _5 membranın TGA grafiği.	77
Şekil 4.5: Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _8 membranın TGA grafiği.	78
Şekil 4.6: Nafion-CMC/SiO ₂ _2 membranın TGA grafiği.	79
Şekil 4.7: Nafion-CMC/SiO ₂ _5 membranın TGA grafiği.	79
Şekil 4.8: Nafion-CMC/SiO ₂ _8 membranın TGA grafiği.	80
Şekil 4.9: sPEEK membranın TGA grafiği.	81
Şekil 4.10: sPEEK_ H ₂ WO ₄ _1 membranın TGA grafiği.	82
Şekil 4.11: sPEEK_ H ₂ WO ₄ _5 membranın TGA grafiği.	82
Şekil 4.12: sPEEK_ OMMT_1 membranın TGA grafiği.	83
Şekil 4.13: sPEEK_ OMMT_5 membranın TGA grafiği.	83
Şekil 4.14: sPEEK_ SiO ₂ _1 membranın TGA grafiği.	84
Şekil 4.15: sPEEK_ SiO ₂ _5 membranın TGA grafiği.	84
Şekil 4.16: sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _1 membranların TGA grafiği.	85
Şekil 4.17: sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _2 membranların TGA grafiği.	86
Şekil 4.18: sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _8 membranların TGA grafiği.	86

Şekil 4.19: (a) Saf sPEEK membranın (b) sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _1 membranın yüzey temas açısı görüntüleri.	88
Şekil 4.20: (a) sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _2 membranın (b) sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _8 membranın yüzey temas açısı görüntüleri.	89
Şekil 4.21: (a) sPEEK_OMMT_1 membranın (b) sPEEK_ H ₂ WO ₄ _1 membranın yüzey temas açısı görüntüleri.	89
Şekil 4.22: (a) sPEEK_ H ₂ WO ₄ _5 membranın (b) sPEEK_ SiO ₂ _1 membranın yüzey temas açısı görüntüleri.	90
Şekil 4.23: sPEEK_ SiO ₂ _5 membranın yüzey temas açısı görüntüsü.	90
Şekil 4.24: (a) sPEEK membranın 500x büyütülmüş SEM görüntüsü (b) sPEEK membranın 40000x büyütülmüş SEM görüntüsü.	91
Şekil 4.25: (a) sPEEK_ H ₂ WO ₄ _5 membranın 500x büyütülmüş SEM görüntüsü (b)sPEEK_H ₂ WO ₄ _5 membranın 5000x büyütülmüş SEM görüntüsü.	92
Şekil 4.26: (a) sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _1 membranın 500x büyütülmüş SEM görüntüsü (b) sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _1 membranın 5000x büyütülmüş SEM görüntüsü.	93
Şekil 4.27: (a) sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _8 membranın 200x büyütülmüş SEM görüntüsü (b) sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _8 membranın 2000x büyütülmüş SEM görüntüsü.	93
Şekil 4.28: sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _8 membranın 20000x büyütülmüş SEM görüntüsü.	94
Şekil 4.29: LbL modifikasyonlu Nafion membranların transmittans grafiği.	95
Şekil 4.30: (a) Nafion_PAH/H ₂ WO ₄ _2 (b) Nafion_PAH/H ₂ WO ₄ _8 membranlarının LbL kaplama işleminden sonraki görüntüleri.	95

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri.	11
Tablo 2.2: MEY bileşenleri ve görevleri.....	27
Tablo 3.1: Hazırlanan membranların kodlanması.	55
Tablo 4.1: Nafion ve sPEEK membran karakterizasyon sonuçları.	72
Tablo 4.2: Nafion membranın LBL kaplama sürelerine göre karakterizasyon sonuçları.	72
Tablo 4.3: Nafion membranın LBL kaplama sürelerine göre karakterizasyon sonuçları.	73
Tablo 4.4: Katkılı sPEEK membranların karakterizasyon sonuçları.	73
Tablo 4.5: LBL modifiye sPEEK membranların karakterizasyon sonuçları.	74
Tablo 4.6: sPEEK membranların yüzey temas açıları.....	88

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Membranın alanı (cm ²)
C_{Ao}	: Metanolün başlangıç konsantrasyonu (M)
C_{B(t)}	: Zamana bağlı olarak B bölmesindeki metanol konsantrasyonu (M)
D	: Membranın kalınlığı (cm)
L	: Membranın kalınlığı (cm)
P	: Geçirgenlik hızı (cm ² .sn ⁻¹)
P_M	: Metanol geçirgenliği
R	: Kütle Direnci (Ω.cm ⁻¹)
V_B	: B bölmesindeki sıvının hacmi (mL)
Σ	: Proton iletkenliği (S.cm ⁻¹)
Φ	: Membran Seçiciliği

Kısaltmalar	Açıklama
AYH	: Alkali yakıt hücresi
CMC	: Karboksimetil selüloz
DC	: Doğru akım
DMAC	: Dimetil asetamid
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMYH	: Doğrudan metanol yakıt hücresi
EKYH	: Erimiş karbonat yakıt hücresi
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücresi
HES	: Hidrojen Ev Enerji İstasyonu
IEC	: İyon değişim kapasitesi
KOYH	: Katı oksit yakıt hücresi
LbL	: Layer by layer – tabakalı kaplama
MEY	: Membran elektrot yığını
OCV	: Açık Devre Voltajı
OMMT	: Organik montmorillonit
PAH	: Polialilamin hidroklorit
PEEK	: Polieter eter keton
PEMYH	: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
sPEEK	: Sülfone polieter eter keton
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNORGANİK/ORGANİK HİBRİT PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLARININ DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ (DMYH) İÇİN GELİŞTİRİLMESİ

Mert GÜLCAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Son yıllarda dünya genelinde artan nüfusa ve enerji ihtiyacına bağlı olarak mevcut petrol esaslı yakıtlarında tükenmeye başlaması bilimsel kurumlar ve araştırma kurumları tarafından alternatif enerji kaynaklarının araştırılması önem verilen bir konu haline gelmiştir. Alternatif enerji kaynaklarının arasında özellikle yüksek enerji yoğunluğu, uzun süreli ve kararlı enerji sağlama özelliği ve kontrol edilebilen güç çıktılarına sahip yakıt hücreleri dikkat çekmektedir. Farklı tipte yakıt hücreleri bulunmakla birlikte polimer esaslı membranları içeren polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) özellikle taşınabilir uygulamalar için önemli bir alternatif güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerini kullanılan yakıt tipine bağlı olarak kendi arasında başlıca ikiye ayırmak mümkündür. Bunlar hidrojen yakıt hücreleri ve sıvı yakıt (metanol) şeklindedir.

Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) yakıt olarak metanol-su karışımının kullanıldığı ve metanolün kimyasal enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine çevrildiği sistemler olarak tanımlanmaktadır. Doğrudan metanol yakıt hücresi uygulamalarında günümüzde dikkat çeken iki problem günümüzde çözüm beklemektedir. Bu problemler, metanolün protona yükseltildiği anot tabakasındaki katalizör çeşitliliğinin sağlanamamış olması ve elektrolit olarak kullanılan membranın metanol karşısındaki yüksek metanol difüzyonudur. Ticari olarak yakıt hücrelerinde sıklıkla kullanılan Nafion türü membranların üstün proton iletkenliklerine karşın yüksek metanol geçirgenlikleri hücre performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu

sebeple, sunulan projede farklı yaklaşımlar ortaya konularak DMYH için üstün metanol bariyer özelliğine ve kabul edilebilir proton iletkenliği değerine sahip polimer esaslı membranların geliştirilmesi ve ticari Nafion ürüne karşı karşılaştırmalı olarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla DMYH uygulamaları için Nafion'a alternatif oluşturabilmesi açısından polieter-eterketon (PEEK) yapısı sülfonasyonu sonucunda sülfone polieter-eterketon (sPEEK) yapısında polimerler hazırlanmıştır. Hem Nafion hem de sPEEK esaslı membranların proton iletkenlik değerini etkilemeksizin metanol geçirgenliği değerini azaltmak için farklı inorganik katkıları polimer matris içerisine ilave edilmiştir. Bu kapsamda, tungstik asit, SiO₂ ve organik montmorillonit (OMMT) kullanılmıştır. Yine yenilikçi bir yaklaşımla hem Nafion hem de sPEEK yapısındaki membranlar destek olarak değerlendirilerek tabakalı kaplama (LbL) yöntemiyle inorganik katkı içeren poli allilamin hidroklorit (PAH) ve karboksimetil selüloz (CMC) ile kaplanmış ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. LbL işlemi tek tabaka üzerinden 1-8 saat aralığında farklı kaplama sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, hazırlanan membranların proton iletkenlikleri, iyon değişim kapasiteleri (IEC), termo gravimetrik analizleri (TGA), metanol geçirgenlikleri, membran seçicilik değerleri incelenmiştir. Ayrıca membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskopi analizi (SEM) analizleri ve yüzey temas açısı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Son olarak, hazırlanan membranlar ticari elektrotlarla membran elektrot yığını (MEY) haline getirilerek açık devre voltaj değerleri (OCV) belirlenerek benzer kalınlıktaki Nafion örneğe göre karşılaştırılmıştır.

Elde edilen tüm karakterizasyon sonuçlarından Nafion membrana alternatif olarak önerilen saf sPEEK ve elde edilen sPEEK esaslı kompozit membranların DMYH uygulamalarında kullanım potansiyelinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte gerek sPEEK membranın kullanımı gerekse de modifikasyonu ile elde edilen kompozit membranların kullanımlarının ticari saf Nafion'a göre üstün ısı dayanımları, kontrol edilebilir iletkenlik ve metanol geçirgenlikleri değeri nedeni ile araştırılmasının yeni tip membranların geliştirilmesinde yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

Mart 2014, 132 Sayfa.

Anahtar kelimeler: DMYH, membran, hibrit.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

**DEVELOPMENT OF INORGANIC/ORGANIC HYBRIDE PROTON
EXCHANGE MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS
(DMFC)**

Mert GÜLCAN

İstanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Over all the world investigation of the alternative energy sources due to the great consumption of fossil fuels depending on increasing population and energy demand has attracted much interest by scientific committees and academia in the last years. Among the alternative energy sources, fuel cells attract great interest due to their high energy density, providing long and stable energy, and controllable power outputs. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) consisting of polymer based membranes are used as an important alternative power source for portable applications. Indeed polymer electrolyte membrane fuel cells can be mainly divided into two parts depending of fuel type which used in fuel cell applications. These are hydrogen fuel cells and liquid fuel (methanol) cells.

Direct methanol fuel cells can be described as the systems which methanol used and the chemical energy of methanol directly converted into electricity. Currently, two main problems need to be solved in direct methanol fuel cells. These problems are lacking of wide variety of catalysts used in anode layer where methanol are oxidized two proton and high methanol diffusion through polymer based membrane used as electrolyte. Commercially available and frequently used polymer electrolyte membrane, namely Nafion, suffers from high methanol diffusivity though it has superior proton conductivity. This high methanol permeation leads to a poor cell performance. That's why the development of polymer based membranes with high methanol barrier properties and acceptable proton conductivity and the comparison of new membranes to commercial Nafion product have been carried out in the proposed project. For this purpose sulfonated poly ether ether ketone (sPEEK) has been prepared by the

sulfonation of poly ether ether ketone (PEEK) in order to develop new membranes as alternative to Nafion. Different types of inorganic additives have been added into both Nafion and sPEEK polymer matrix to decrease methanol permittivity without sacrificing proton conductivity. In this regard tungstic acid and organic montmorillonite (OMMT) have been used. As an innovative approach both Nafion and sPEEK membranes have been used as membrane supports and then polyallylamine hydrochloride (PAH) and carboxymethyl cellulose (CMC) including inorganic additives have been coated on to these supports using LbL technique and the characterizations have been performed. LbL procedure has been applied in a different time interval (1-8 hours) for one layer coating.

For this purpose, proton conductivity, ion-exchange capacity (IEC), thermogravimetric analysis (TGA), methanol permeability, and membrane selectivities of the prepared membranes have been studied. Also, scanning electron microscopy analysis (SEM) and surface contact angle studies were performed for determining the surface properties of the membranes. Finally, membrane electrode assemblies (MEA) obtained from the prepared membranes and commercial electrodes have been designed and open circuit voltage (OCV) of these MEAs were compared with Nafion membrane having similar thickness.

From all characterization results, it was found that pure sPEEK membrane and prepared sPEEK based composite membranes which is suggested as alternative to Nafion, have high potential to use in DMFC applications. Moreover, it is expected that the use of both sPEEK membrane and modified composite membranes will have advantage over commercially pure Nafion regarding their superior thermal resistances, controllable conductivity and methanol permeability. Therefore these results will lead to develop a novel type of membranes for DMFC applications.

March 2014, 132 Pages.

Keywords: DMFC, membrane, hybride.

1. GİRİŞ

İnsanoğlu'nun yaratıldığı günden beri en büyük sorunu enerji olmuştur. Başlangıçta odun kömür gibi yakıtlar enerji kaynağı olarak kullanılırken, sanayi devrimiyle birlikte bunlara petrol ve türevleri eklenmiştir. Teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin hızlanması gün geçtikçe enerjiye olan ihtiyacın orantılı olarak artması anlamına gelmektedir .

Dünyanın enerji gereksiniminin %80'i fosil yakıtlardan (petrol, kömür, doğalgaz, vb.) sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar yeraltından çıkarılmaları, taşınmaları ve özellikle enerjiye dönüştürülmeleri sonrasında çevreye büyük zarar vermektedirler. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli atmosfere salınması küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır [1].

Enerjiye olan ihtiyaç son yıllarda fosil kaynakların hızlı bir şekilde tüketilmesi ve çevreye olan zararları nedeniyle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması büyük önem kazanmıştır. Bununla birlikte, kullanım yöntemleri açısından yapılan çalışmalar da hızla artmıştır. Güneş, rüzgar, jeotermik, nükleer, hidrolik, biyokütle ve hidrojen gibi yenilenebilir, aynı zamanda çevre kirliliğine ve küresel ısınmaya neden olmayan enerji kaynakları, çeşitli enerji dönüşüm yöntemleri ve sistemleri ile değerlendirilmektedir [2].

Bu kapsamda, yakıt hücreleri de güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi enerji kaynaklarının yanı sıra bilimsel ve ticari alanda üzerinde sıklıkla çalışılan önemli bir enerji sistemi haline gelmiştir. Ticarileşme aşamasında olan yakıt hücreleri geleceğin önemli enerji kaynakları arasında gösterilmektedir.

Temel olarak elektrotlar ve bunların arasına sıkıştırılmış elektrolitten oluşan bir yakıt hücresi, yakıtlardaki kimyasal enerjiyi, düşük enerjili minimum hareket içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir prensiple elektrik ve ısı enerjisine dönüştürmektedir. Yakıt hücrelerinin çalışmaları esnasında çevreye zehirli gazlar yaymaması da yakıt hücrelerini çevre ile dost bir enerji sistemi haline getirmektedir. Metan, hidrojen, metanol, etanol, formik asit gibi farklı kimyasalların yakıt olarak yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi de bu sistemleri diğer enerji sistemleri arasında ön plana çıkarmaktadır [3].

Yakıt hücreleri; yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya doğrudan yoldan verilmesine, kullanılan elektrolit veya elektrot cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Bunlar, fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH), alkali yakıt hücresi (AYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) ve doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH), şeklindedir. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri ve alt sınıfı olan doğrudan metanol yakıt hücreleri yüksek verimlilik, düşük sıcaklıkta çalışabilme, sessiz ve mobil özellikleri dolayısıyla literatürde üzerinde en çok çalışılan yakıt hücresi çeşitleridir [4]. Metanolün yakıt olarak kullanıldığı polimer elektrolitli yakıt hücresine doğrudan metanol yakıt hücresi olarak adlandırılmaktadır. Metanolün hidrojene göre daha ucuz bir yakıt olması, taşınması ve depolanmasının kolay olması, metanol kullanımını avantajlı bir hale getirmektedir. Yakıt hücrelerinin katalizör, membran gibi önemli bileşenleri üzerine son yıllarda gerçekleştirilmiş çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Polimer elektrolit yakıt hücreleri günümüzde ticarileşme aşamasına kadar gelmiş, hatta birkaç büyük şirket bu enerji sistemlerini kullanarak prototip cihazlarını üretmeye başlamıştır [5].

Yakıt hücrelerinin uzun ömürlü olmaları, hareketli parça içermemeleri nedeniyle sessiz çalışmaları ve katı atık oluşturmamaları, istenilen kapasitede ve büyüklükte üretilebilir olmaları, dayanıklı ve güvenli olmaları gibi birçok avantajının ve getirisinin yanında

belli başlı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu sistemler için son derece önemli bir role sahip olan katalizör sistemlerinin çok pahalı olması, verimli bir şekilde çalışabilen polimer elektrolit membranlarının sınırlı sayıda üretici tarafından üretilmesi ve bu membranların bazı özelliklerinin hala yetersiz olması polimer elektrolit yakıt hücrelerinin başlıca dezavantajlarıdır. Ayrıca yakıt hücrelerinin dizaynındaki zorluklar ve yakıt olarak hidrojen kullanılması durumunda hidrojenin üretimi ve depolanması da sorun oluşturmaktadır. Doğrudan metanol sistemlerinde metanol yakıtın insan sağlığı açısından zararlı olması ve polimer elektrolit yakıt hücreleri için geliştirilmiş olan en iyi membranın dahi doğrudan metanol sistemlerinde kullanılması için yeterli olmaması bu sistemlerin ticarileşmesindeki zorlukların en önemli nedenlerdendir [6].

Bu amaçla; tez kapsamında DMYH için metanol bariyer özelliği yüksek ve kabul edilebilir proton iletkenliği değerine sahip olan polimer esaslı membranlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Ticari Nafion'a alternatif olarak sülfone polieter-eterketon (sPEEK) yapısında polimerler hazırlanmıştır. Ayrıca metanol bariyer özelliğini arttırmak için Nafion ve sPEEK esaslı membranlara farklı inorganik katkıları ilave edilmiştir. Bir diğer uygulama olarak gerek Nafion gerekse sPEEK yapısındaki membranlar destek olarak değerlendirilerek tabakalı kaplama (LbL) yöntemiyle kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlar ticari Nafion ürününe göre karşılaştırmalı olarak karakterize edilmiştir.

2. GENEL KISIM

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, günümüzde, verimli, ekonomik, sessiz ve çevreyle uyumlu bir enerji üretim teknolojisi olarak giderek daha yaygın hale gelmektedir. Yakıt hücreleri yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmadan hücreye giren yakıtın kimyasal enerjisini, doğrudan elektrik enerjisine ve ısıya çeviren güç elemanlarıdır [7]. Diğer bir ifade ile, yakıt hücreleri, elektro kimyasal süreç sonunda yakıtta depolanmış enerjiyi elektriksel doğru akıma (DC) dönüştüren sistemlerdir. Genel sistem verimliliği açısından %80'lere varan verimliliğe sahip olup, yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Ancak metan, doğal gaz, etanol, metanol gibi diğer yakıt türleri de kullanılmaktadır. Yükseltgeyici olarak da hava veya saf oksijen kullanılmaktadır. Yakıt hücreleri, yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece kesintisiz güç üretimine devam etmektedirler ve yakıt hücrelerini tersinir pillerden ayrılan en önemli özellik de budur [7-8].

Yakıt hücreleri, geleneksel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- Enerji dönüştürücüde hareketli parça olmaması,
- Katı atık ve gürültü problemi olmaması,
- Esnek yakıt ile kullanabilmesi,
- Ölçü/boyut esnekliği,
- Atık ısının geri kazanılması,
- Çevresel kirlilik oranının düşük olması,
- Enerji üretim veriminin oldukça yüksek olması,
- Güç yoğunluğunun yüksek olması,
- Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilmesi,
- Montaj süresinin kısa olması,
- Dayanıklı ve güvenilir bir sistem olması,
- Uzun ömürlü olması,

- Gelişme potansiyelinin oldukça yüksek olması, şeklindedir.

Yakıt hücresinin dezavantajları ise;

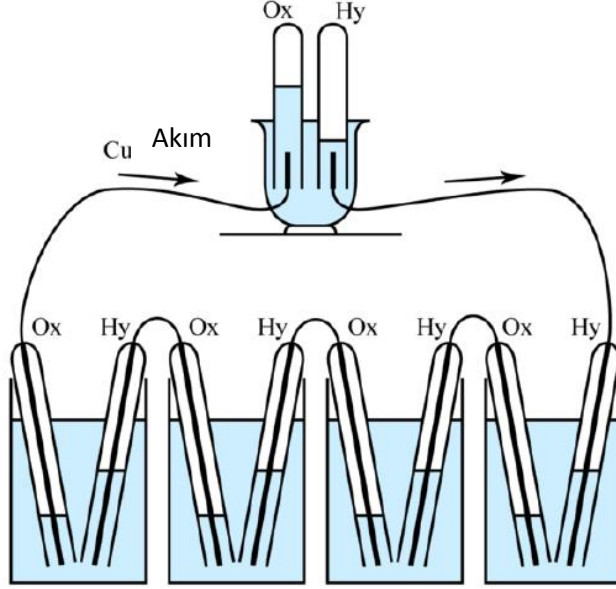
- Diğer sistemlere göre daha pahalı bir sistem olması,
- İleri teknoloji gerektiren bir sistem olması,
- Güç üretim endüstrisi için tanınmış olmayan bir teknoloji olması,
- Teknik problemleri henüz tamamen çözümlenememiş olması,
- Bazı yakıt türleri için (hidrojen, metanol vb.) dağıtım altyapısının bulunmaması,
- Pazara giriş maliyeti yüksekliği şeklindedir.

Yakıt hücresinin uygulama alanları;

- Uzay Çalışmaları / Askeri Uygulamalar
- Ulaşım (Taşıt) Uygulamaları
- Evsel Uygulamalar
- Taşınabilir Güç Kaynağı Uygulamaları
- Sabit Güç Üretim Sistemi / Yüksek Güç Üretim Sistemi Uygulamaları şeklinde sınıflandırılabilir [8-9].

2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHÇESİ

İlk yakıt hücresi çalışmaları 1838'de Sir William Grove tarafından geliştirilmiştir. "Grove Hücresi" olarak adlandırılan hücre (Şekil 2.1), çinko sülfat içerisine çinko elektrot ve nitrik asit içerisine platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve yaklaşık 1,8 volt civarında 12 amperlik akım üretmiştir. Grove, elektrotlardan biri sülfirik asit kabına, diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrodu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım üretilebileceğini keşfetmiştir. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır [10].



Şekil 2.1: İlk yakıt hücresi (Grove Hücresi).

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir [12]. 1893 yılında Friedrich William Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırarak yakıt hücresi kimyasının temelini atmış ve kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır [13]. 1896'da William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt hücrelerine ait ilk çalışmaları gerçekleştirmiş ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır [7].

İsviçreli Emil Baur (1873-1944), yirminci yüzyılın ilk yarısı boyunca farklı tip yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar yapmış, elektrolit olarak eriyik gümüş kullanan yüksek sıcaklık aygıtları ve kil-metal oksit bileşiminden oluşan katı elektrolit içeren sistemler tasarlamıştır [11].

1932'de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1959' da ise 5 kW'lık durağan bir yakıt hücresi geliştirilmiştir. Aynı yıl, Harry Ihrig liderliğindeki

araştırmacılar 15 kW'lık güç üretebilen elektrolit olarak potasyum hidroksit, yakıt olarak da sıkıştırılmış hidrojen ve oksijen kullanılan bir sistem tasarlamışlardır. 1959'un sonlarına doğru Bacon ve arkadaşları bir kaynak makinasını çalıştırabilen 5 kW'lık bir yakıt hücresini ürettikten sonra aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring, 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör üretmişlerdir. Bu buluş, günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinaların başlangıcını olmuşturmuştur [12-14]. 1960'larda Bacon'ın patentleri ABD'nin uzay araştırmaları programında elektrik ve içme suyu sağlamada kullanılmıştır. Uzay aracının tanklarında hidrojen ve oksijen bol miktarda bulunduğu için yakıt bulma sıkıntısı söz konusu da olmamıştır. Takiben, 1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır [15].

1970 yılında K.Kordesch 4 kişilik hidrojen yakıt hücresi ile çalışan hibrit bir otomobil üretmiştir. Bu araçla 3 yıl şehir trafiğinde dolaşmıştır. 1970'lere kadar uzay araştırmalarında en üst gelişmişlik düzeyinde olan alkali yakıt pili sistemleri yerini fosforik asitli yakıt pili sistemlerine bırakmıştır. Bu gelişmenin sonucu olarak da hidrokarbonların yeniden yapılandırılması ve geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Japonya'nın bu konulara ilgisi bu dönemde artmıştır ve araştırmalarını hızlandırılmıştır. Bu dönemlerde 50-100 kW'tan başlayıp 10 Megawatt'a kadar çıkabilen yakıt pillerinin prototipleri üretmiştir [8].

1970'li yıllarda başlayan geniş çaplı çalışmalar, 2000'li yılların sonlarında tahminlerin ne kadar doğru olduğunu göstermiştir. Siemens California'da 200 konutun elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamak üzere 250 kW'lık gaz türbünlü, yakıt hücreli bir kojenerasyon sistemi kurulmuştur. Avrupa merkezli Alstom, Asya merkezli Ebor firmaları ile ortak çalışan Kanada'nın Ballard firması, PEM yakıt pili kullanan 250 kW elektrik, 230 kW ısıl güce sahip jeneratörlerini üretilip satışa sunmuşlardır. Honda araştırma ve geliştirme bölümü doğal gazdan yakıt pilli araçlar için hidrojen üreten, elde edilen elektriğin ve suyun yine üretildiği evde kullanımını sağlayan Hidrojen Ev Enerji

İstasyonu (HES) adlı proje çalışmalarına başlamıştır. Uluslar arası potansiyel yakıt hücresi pazarı (sade sabit cihazlar için) 2030 yılı için 45 milyar Euro olarak öngörülmektedir. Hedef fiyat, tüm sistem için kW başına 1000 Euro'dur [16].

2.3. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Geleneksel elektrik üretim sistemlerinde yakıtın içindeki enerjiyi elektriğe dönüştürmek için ilk olarak yanma reaksiyonu kullanılmaktadır. Yanma reaksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için yakıtın ve oksitleyicinin tam olarak karışması gerekmektedir. Bundan sonra elektrik enerjisi üretilene kadar bir dizi ara işlem gerekli olup, her bir ara işlem enerji kaybına yol açarak verimi düşürmektedir [17]. Yakıt hücresinde ise yakıtın enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi mümkündür. Yakıt ile oksitleyici farklı bölmelerde yer alırlar, alışıla gelmiş üretim sistemlerinden farklı olarak karışmazlar. Birleşmeleri ancak bu bölmeler arasındaki iyon ve elektron aktarımı ile gerçekleşmektedir.

Yakıt hücresi, yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmekte, bunun için dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) elektrik üretmektedir. Bunlar bir elektrolit/elektrot ünitesinde reaksiyona girerler. Genellikle, reaksiyona girecek olanlar hücreye giriş yaparlarken, reaksiyon ürünleri hücreyi terketmektedir. Yakıt hücreleri, gerekli yakıt ve oksitleyici akışı sağlandığı sürece sonsuza dek çalışabilmektedir [3].

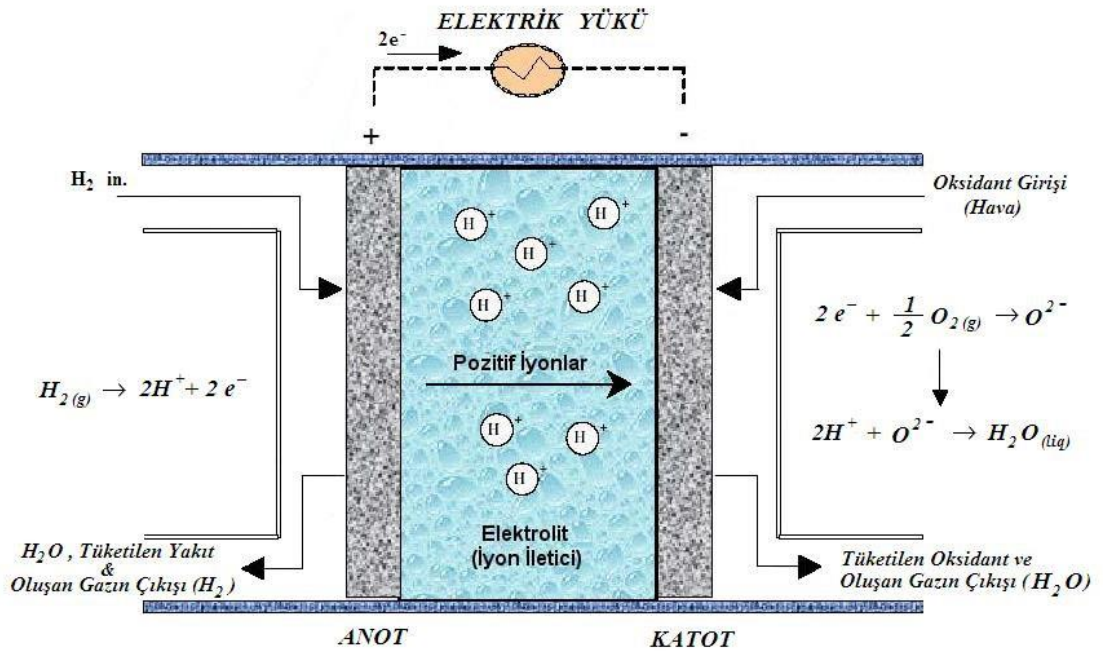
Yakıt hücresinin temel çalışma prensibi su-hidroliz reaksiyonunun ters çevrilmesinden ibarettir. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerjisi alınmaktadır.

Temel olarak bir yakıt pili anot, katot ve bunların arasında bulunan elektrolitten oluşmaktadır (Şekil 2.2). Yakıt anota ve oksitleyici de katota sürekli beslenirken, anotta yükseltgenme ve katotta indirgenme reaksiyonlarıyla elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır.

Anotta oluşan protonlar elektrolit ortamı geçerek katotta oksijenle birleşmektedir. Yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda elektrik enerjisi üretilirken ortaya sadece su çıkarken, hidrojen dışında yakıt olarak metanol kullanılması durumunda suyun yanı sıra CO₂ gazı açığa çıkmaktadır [18].

Genel olarak bir yakıt pili şöyle çalışır;

- 1) Anotta ki elektrokatalizör tabakasında hidrojen molekülü elektron verir ve H⁺ (proton) şekline dönüşür,
- 2) Elektronlar dış hat ile katota doğru ilerler,
- 3) Hidrojen iyonları yakıt hücresinin tipine göre farklılık gösteren elektrolitten geçerek katota ulaşır,
- 4) Katota geçen hidrojen iyonu ve havada bulunan oksijen dış hattan gelen elektronlarla birleşerek su ve elektrik enerjisini oluşturur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Yakıt hücresi şeması.

2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN TÜRLERİ

Yakıt hücrelerini çalışma sıcaklıklarına, kullandıkları yakıt türüne göre ve elektrolit sistemlerine göre ayırmak mümkündür [19-21].

Çalışma sıcaklıklarına göre;

- Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri (25-100°C)
- Orta sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri (100-500°C)
- Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri (500-1000°C)

Çalışma sıcaklığı yakıt hücresinde kullanılacak yakıt ve yakıt tipine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca kullanılan yakıt göre de reaksiyon hızını arttıracak katalizör seçilmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücresinde kimyasal reaksiyon çok yavaş olduğunda, reaksiyonu hızlandırmak ve hücre verimini arttırmak için katalizör olarak, çok pahalı olan platin kullanılır. Bu da pil maliyetini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri için ise bu durum söz konusu değildir. Hücre çalışma sıcaklığı reaksiyonu hızlandırmak için yeterli olduğundan yüksek sıcaklıkta çalışan hücrelerde katalizör olarak daha ucuz malzemeler kullanılabilir.

Yakıt pilleri kullandıkları yakıt ve/veya oksidanta göre;

- Gaz reaktanlı (Hidrojen, amonyak, hava ve oksijen gibi)
- Sıvı yakıtlı (Alkoller, hibrazin, hidrokarbonlar)

Kullandıkları elektrolite göre;

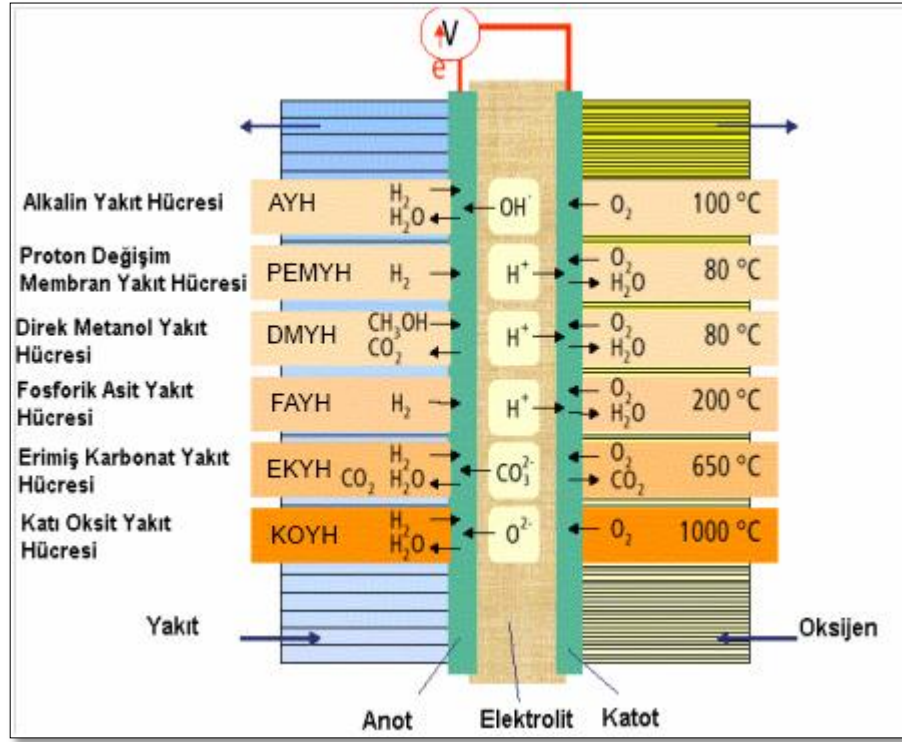
- Alkali yakıt hücresi (AYH),
 - Katı oksit yakıt hücresi (KOYH),
 - Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH),
 - Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH),
 - Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) ve
 - Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)
- sistemleri olarak sınıflandırılabilirler [19-21].

Tablo 2.1’de yakıt hücrelerinin çeşitleri ve özellikleri detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri.

Yakıt Hücresi Tipi	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	Alkali Yakıt Hücresi
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Polimer Elektrolit Membran	Potasyum Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni Paslanmaz Çelik vb.	Karbon	Karbon
Ortalama Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H ₂ Hidrokarbonlar Fosil Yakıtlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂
Çalışma Sıcaklığı	200°C	1000°C	600-700°C	80°C	80°C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

Ayrıca kullanılan elektrolit tipine, anot/katot arası taşınan aktif türe ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak yakıt hücreleri için genel bir gösterim Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3: Yakıt hücresi çeşitlerinin genel gösterimi.

2.4.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

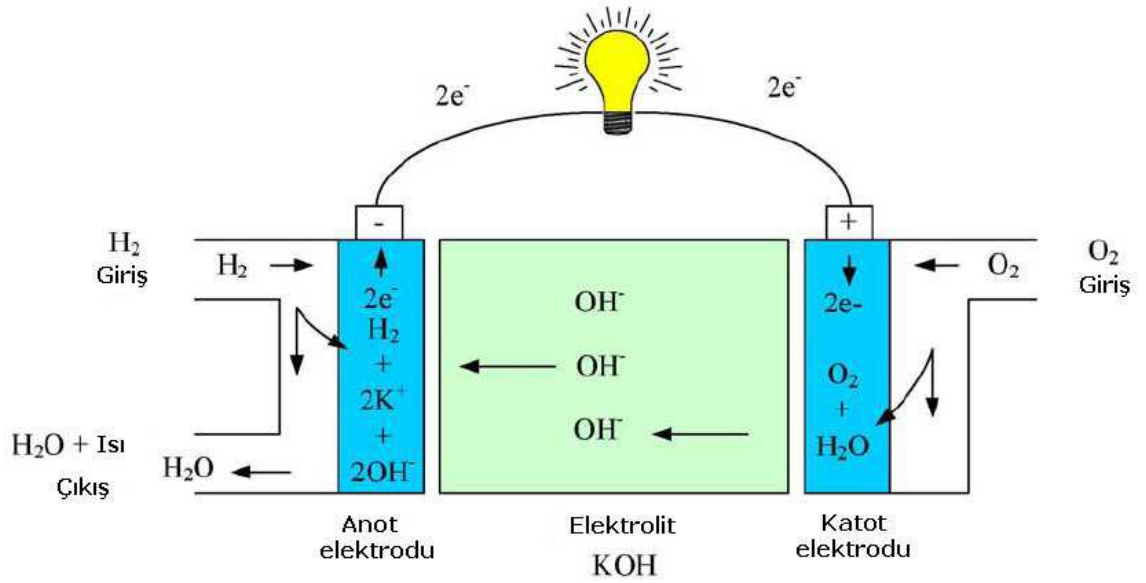
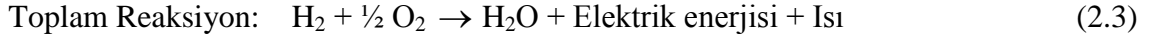
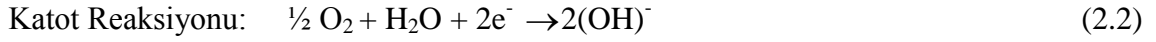
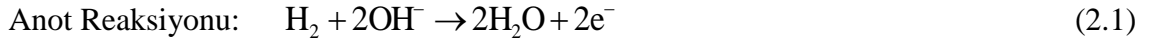
Bu yakıt hücresinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. Alkali yakıt hücrelerinde, elektrolit olarak, 250°C gibi yüksek işletim sıcaklıklarında ağırlıkça %85 KOH, düşük işletim sıcaklıklarında (<120°C) ağırlıkça %35-50 KOH kullanılır. Elektrot olarak kullanılan malzeme genelde Ni, Ag, metal oksit ve soy metal katalizörlü karbon olmaktadır. Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlı olup soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabilmesi AYH'ni ekonomik yapmaktadır. Ancak elektrolitin CO₂ gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesi emisyon oranından dolayı sorun yaratmaktadır [22-24].

Alkali yakıt hücresinde hidroksil iyonları (OH⁻) katottan anoda doğru ilerlerken anotta hidrojen gazı OH⁻ iyonlarıyla reaksiyona girer. Bu reaksiyonla su oluşurken elektronlar da açığa çıkmaktadır. Anotta açığa çıkan bu elektronlar harici bir devreye elektrik

enerjisi sağladıktan sonra katoda dönmektedirler. Burada elektronlar oksijen ve suyla reaksiyon gösterir ve böylece elektrolit içinde çözünen daha çok hidroksil iyonu üretilir. Bu hidroksil iyonları elektrolit üzerinden difüzyonu ile tekrar anoda aktarılır ve reaksiyon bu şekilde devam etmektedir. Alkali yakıt hücresinin çalışma prensibi Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

Alkali yakıt hücresinde çalışma sıcaklığı genelde 20-250 °C arasında olup, Apollo Uzay mekiğindeki alkali yakıt hücresi (Şekil 2.5) 250°C de çalıştırılmıştır.

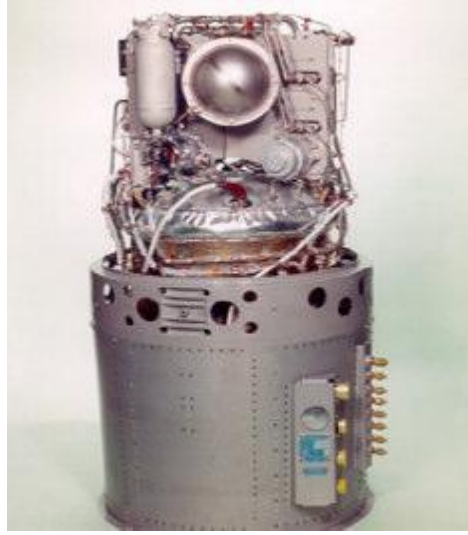
AYH'nin anot ve katot reaksiyonları denklem 2.1-2.3'de gösterilmiştir [23]:



Şekil 2.4: Alkali yakıt hücresi çalışma prensibi.

Alkali yakıt hücre sistemleri, uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve denizaltılar da kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde uzun çalışma ömrüne ulaşılabilmektedir.

Kullanılan pahalı katalizörlerden, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir [25].



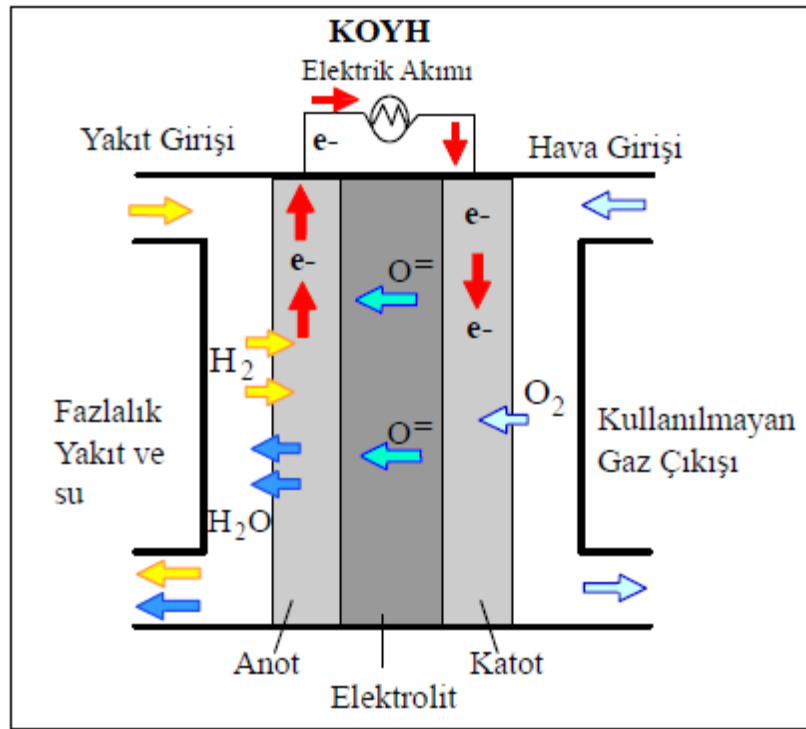
Şekil 2.5: Apollo uzay mekiginde kullanılan 1,5 kW yakıt pili.

2.4.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

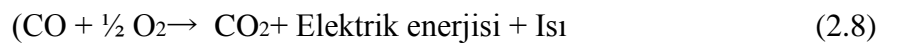
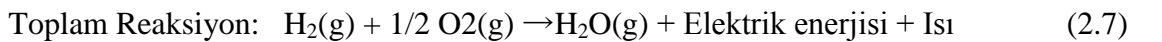
KOYH'ler, katı haldeki yakıt hücreleridir. Hücre malzemelerinin çoğu özel seramik ve nikelten oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığı 1000 °C civarında olup, bu yüksek sıcaklık seviyesinde çalışılması soy metal katalizör kullanım zorunluluğunu ortadan kaldırarak maliyetleri azaltmaktadır.

KOYH'ler kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de ısının kullanılabilceği hücre tipleridir. 1000 °C'de elde edilecek buhar ile bir buhar türbini çevrimine kombine olarak birleştirebilir. Böylece toplam sistem verimi %50-55 mertebesine ulaşabilmektedir. Kojeneratif uygulamalar halinde ise verim % 80-85 seviyelerine ulaşabilmektedir.

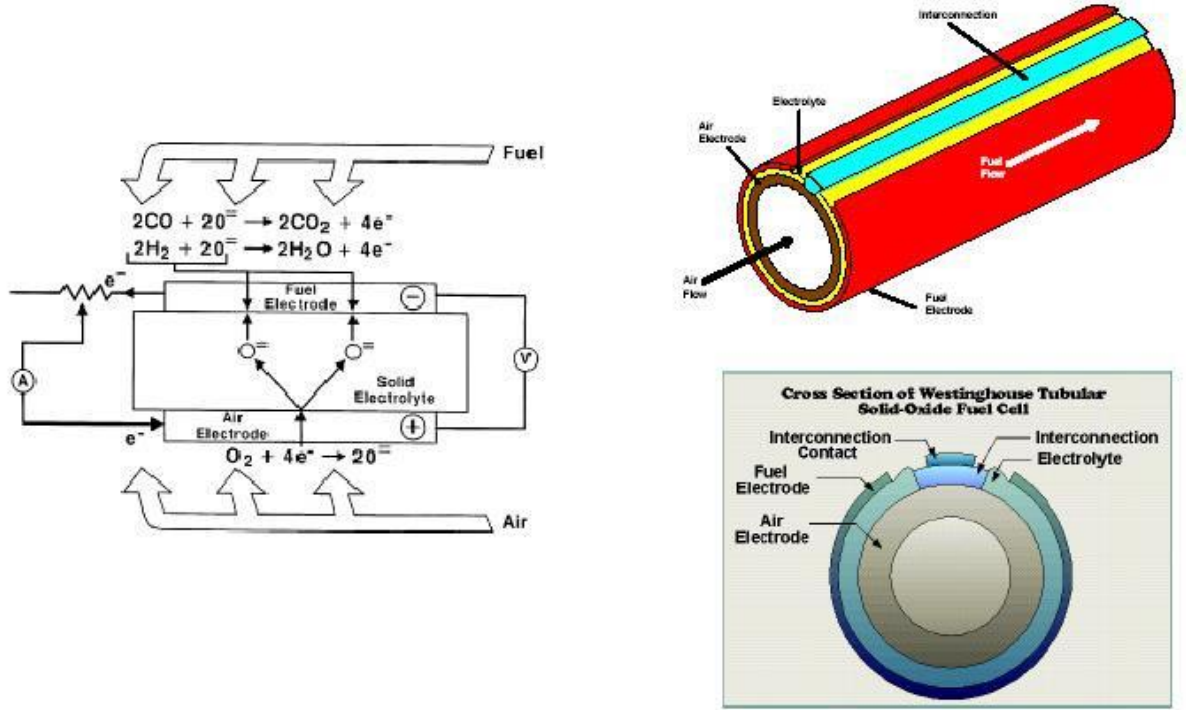
Katı oksitli yakıt pillerinde elektrolit olarak gözeneksiz metal oksitler, %8-10 (mol) Y_2O_3 içeren ZrO_2 kullanılmaktadır. Elektrot olarak ise diğer yakıt pillerinde olduğu gibi gözenekli gaz difüzyon elektrotları kullanılmaktadır. Anot ve katot olarak önceleri gözenekli Pt kullanılmaktayken son dönemlerde anot olarak Ni- ZrO_2 (Y_2O_3 içeren) veya Co- ZrO_2 , katot olarak ise Sr yüklenmiş $LaMnO_3$ kullanılmaktadır. Yakıt olarak CO ile birleşmiş halde hidrojen kullanılmakta ve reaksiyon ürünü olarak da su buharı ve CO_2 açığa çıkmaktadır (Şekil 2.6) [22-23].



Şekil 2.6: KOYH'nin çalışma prensibi.



KOYP'nin değişik formlarda dizaynları mevcuttur, bunlar; borusal, düzlemsel ve monolitik dizaynlardır. Bu dizaynlar Şekil 2.7'de sunulmuştur.



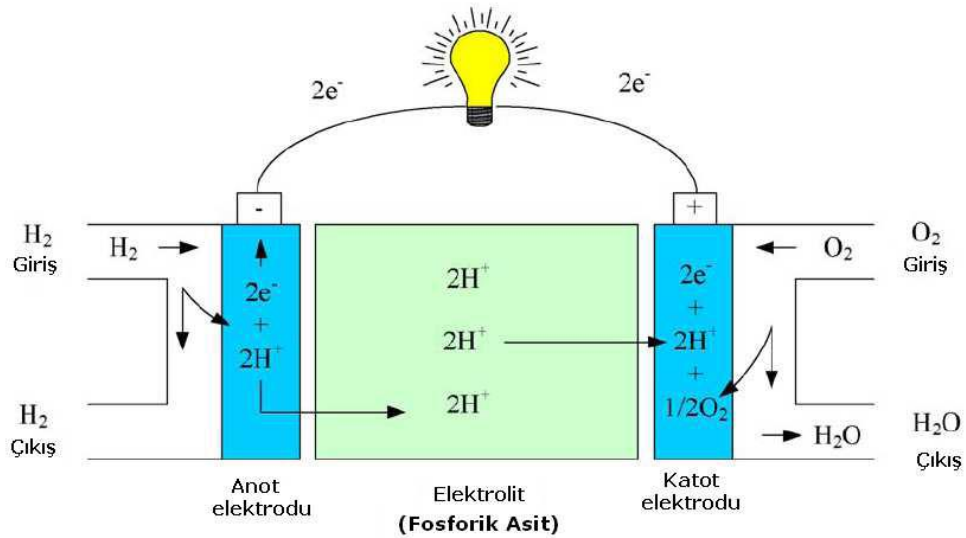
Şekil 2.7: KOYH'nin farklı tipte dizaynları.

Katı oksit yakıt hücreleri genelde büyük güç üretimi yapan sabit santrallerde kurulur. Uygulamaya bağlı olarak yüksek sıcaklıktan dolayı açığa çıkan ısı kojenerasyonda kullanılmaya uygundur. Bununla birlikte yakıt hücrelerinden çıkan ısının buhar türbinlerinde kullanılması da mümkündür. Katı oksit yakıt pilleri konusundaki çalışmalarını sürdüren Siemens-Westinghouse 2002 yılı itibariyle toplam 1 MW kapasiteli yakıt hücresi ve kojenerasyon tesisini kullanıma açmıştır. Küçük ve büyük ölçekte enerji üretimi için geliştirilen katı oksit yakıt hücresi ile ilgili BMW, hidrojen/benzin yakıtı ile beslenen katı oksit yakıt hücreli aracı prototip olarak üretmiş olup, bu konudaki Ar-Ge çalışmalarına devam etmektedir [26].

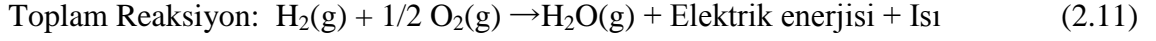
2.4.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAHY)

Bu yakıt hücresi tipinde elektrolit olarak %100 derişik fosforik asit kullanılmaktadır. Elektrolit, teflon kaplı bir silikon karpit matriks içinde ve platin bir katalizör ihtiva eden gözenekli karbon elektrotlar arasında bulunmaktadır. Fosforik asit yakıt hücrelerinin (FAYH) çalışma sıcaklıkları 150-200°C civarındadır. Bundan düşük sıcaklıklarda, fosforik asitin (H_3PO_4) iyonik iletkenliği düşmekte ve anottaki Pt'den dolayı gerçekleşen CO zehirlenmesi daha fazla görülmektedir. Bu düzenekte fosforik asitin seçilmesinin temeli, 100-220°C aralığında fosforik asidin diğer asitlere göre daha iyi performans göstermesidir. Diğer bir özelliği de konsantre edilmiş fosforik asit su buharı basıncını düşürmekte ve hücre içindeki su kontrolünü kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple, fosforik asit yakıt hücrelerinin güç verimi %40 ile %50 arasında değişmektedir.

Fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma prensibine göre; anotta, hidrojen molekülleri elektron ve protonlarına ayrılarak açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, fosforik asit elektrolit üzerinden geçerek katota ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek su ve devrenin tamamlanması ile elektriği oluşturmaktadır. Şekil 2.8'de FAYH'nin çalışma prensibine ait şematik gösterim sunulmuştur.



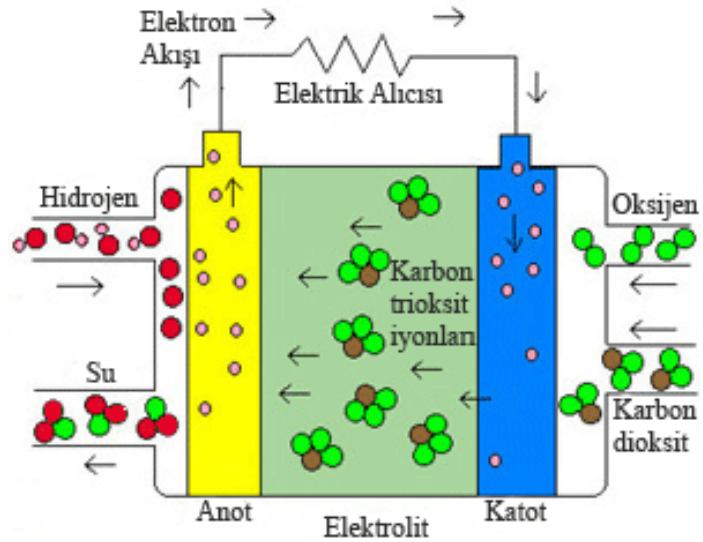
Şekil 2.8: FAYH'nin çalışma prensibi.



FAYH'ler genel kullanıma en yakın pillerdir. Apartmanlarda, ticari ürünlerde ve kamu kurumlarında elektrik ihtiyacını karşılamak için kullanılmakta ve buradan çıkan atık ısı da değerlendirilip; su ve binaların ısıtması ile iklimlendirmede değerlendirilmektedir.

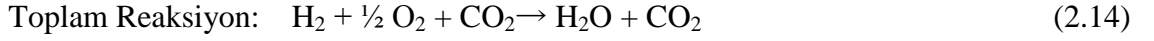
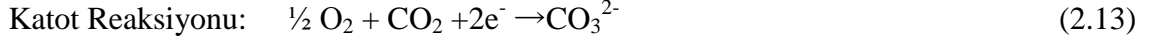
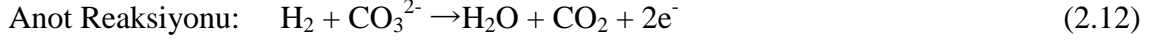
2.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Bir erimiş karbonat yakıt hücresinde (EKYP) karbonat tuzları elektroliti oluşturmaktadır. Bu tip bir yakıt hücresinde elektroliti; lityum, sodyum ve potasyum karbonatların kombinasyonundan oluşmaktadır. 650°C 'ye kadar ısıtılan tuzlar eriyerek ve karbonat iyonları (CO_3) katottan anoda doğru geçmektedir. Takiben anotta hidrojen iyonlarla tepkimeye girerek su, karbondioksit ve elektron üretmektedir. Elektronlar dış devredeki bir alıcı tarafından kullanılıp katoda geri döner. Burada havadaki oksijen ve karbondioksit, elektronlar ile reaksiyona girerek tekrar elektroliti dolduran ve akımı yakıt pili boyunca taşıyan CO_3 iyonlarını oluşturmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: EKYH'nin çalışma prensibi.

Bu pilde oluşan reaksiyonların elektrokimyasal denklemleri şöyledir:



Alkalin, fosforik asit ve polimer elektrolit zarlı yakıt hücrelerinden farklı olarak, EKYH'ler daha yüksek enerji yoğunluklu yakıtlardan hidrojen elde etmek için bir harici reformer kullanımını gerektirmez. EKYH'lerin çalıştığı yüksek sıcaklıklar nedeniyle, bu yakıtlar yakıt hücresinin kendi içinde dahili reformasyon denilen bir işlem aracılığıyla gerçekleşmekte, bu aynı zamanda maliyeti de düşürmektedir. Bunlar aynı zamanda karbonmonoksit kirlenmesine karşı diğer düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerine göre daha az zayıftır, bu da kömüre dayalı yakıtları bu yakıt hücreleri için daha çekici hale getirmektedir. EKYH'ler platinden daha az pahalı olan nikelden yapılmış katalizörlerle iyi şekilde çalışmakta ve %60'a kadar verim sergilemektedirler. Bu verim sıcaklık yeniden üretim için kullanıldığında %80'lere kadar çıkabilir.

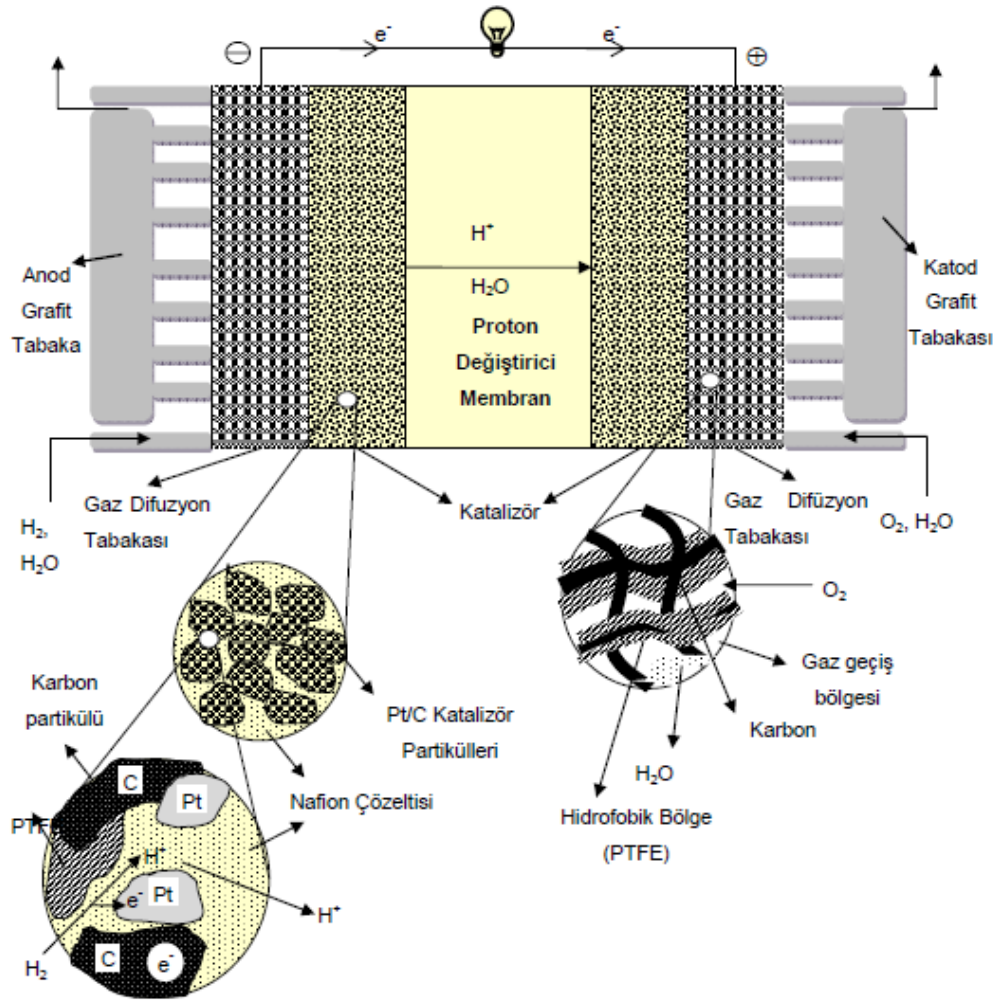
Eriyik karbonat yakıt hücreleri (EKYH) günümüzde doğal gaz ve kömüre dayalı elektrik santralleri için, elektrik üretimi, endüstriyel ve askeri uygulamalar için geliştirilmektedir [27-28].

2.4.5 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin temel yapısını, iki adet platin içeren elektrot arasına sıkıştırılmış elektrolit tabakası oluşturmaktadır. Diğer yakıt hücresi türlerine göre daha fazla güç yoğunluğu, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahiptir.

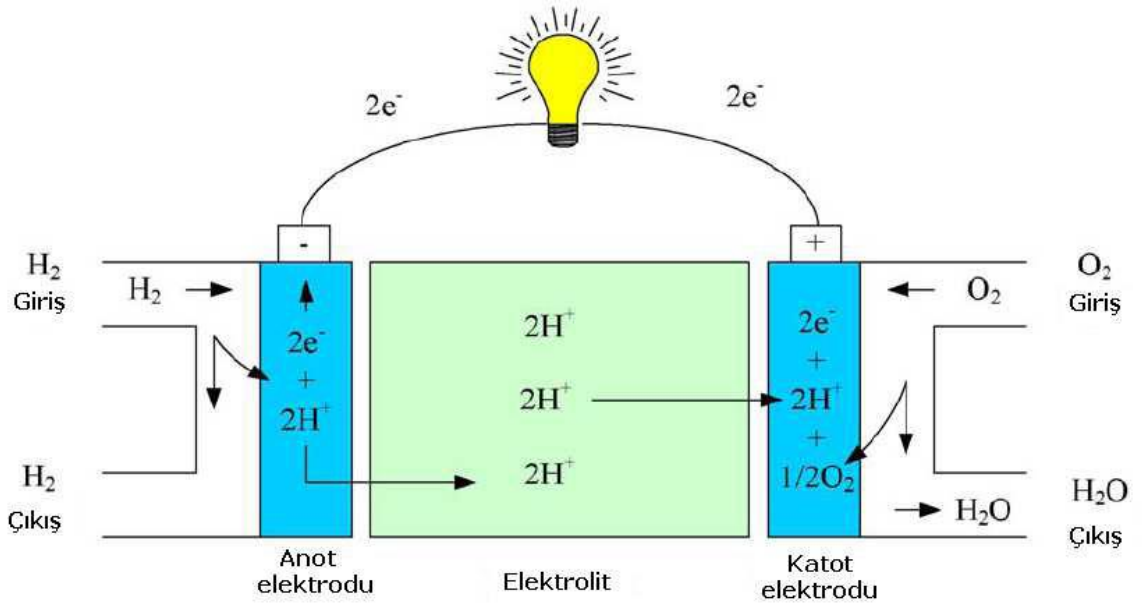
Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde elektrolit olarak ince polimer bir zar kullanılmaktadır. Mikron düzeyinde kalınlığa sahip olan bu membran, proton iletken bir özellik taşımaktadır. Çalışma sıcaklıkları 100°C'nin altında olup genellikle 60-80°C aralığında değişmektedir.

PEMYH’de elektrot kısmı gözenekli yapıya sahip olup destek malzemesi olarak karbon ve hidrojen elektronlarını koparmak için platin kullanılmaktadır. Elektrot, oldukça gözenekli bir yapıda olup yakıt olan gazlar (H_2 ve O_2 /Hava) elektrottan difüzyon ile katalizöre ulaşmaktadır. Platin ve karbonun her ikisi de iyi iletkenlik özelliğine sahip olup elektronlar dış devre boyunca hareket edebilir. Platin parçacıklarının boyutlarının yaklaşık 2 nanometre çapında oluşu, kullanılan platinin toplam yüzey alanının geniş olmasına neden olur. Platinin toplam kütesinin küçük olduğu durumda bile, küçük parçacık sayısının oldukça fazla olması nedeni ile toplam yüzey alanı çok geniştir. Bu geniş platin yüzey alanı elektrot reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlamaktadır. Şekil 2.10’da Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin bileşenleri gösterilmiştir.



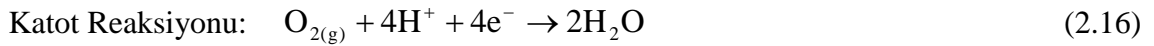
Şekil 2.10: PEMYH' nin bileşenleri.

Şekil 2.11’de gösterildiği gibi Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde hidrojen anot kısmına gönderilerek burada katalizör yardımıyla hidrojen iyonlarına (protonlara) ayrılmakta ve elektronlar serbest bırakılmaktadır. Elektronlar dış çevrim vasıtasıyla katot tarafına geçerken, protonlar membran üzerinden katot tarafına geçerler, burada hidrojen atomları ile birleşerek elektrik, su ve az miktarda ısı açığa çıkarak çevrim tamamlanmaktadır [18].



Şekil 2.11: PEMYH'nin çalışma prensibi.

PEM yakıt hücrelerinde anod ve katot reaksiyonları şu şeklide gerçekleşmektedir [23]:



PEM yakıt hücresinin avantajları; yüksek güç yoğunluğu, hücre içinde serbest korozif sıvının bulunmaması, basit hücre imali, büyük basınç değişikliklerine dayanım, malzeme korozyonu problemi ve uzun çalışma ömürleri şeklindedir. Ayrıca PEM yakıt

hücreleri düşük sıcaklıkta çalıştığı için kısa ısınma süresi nedeniyle hızlı başlangıca sahiptirler ve daha az aşınma vardır. Sistemin dayanıklılığı daha fazladır.

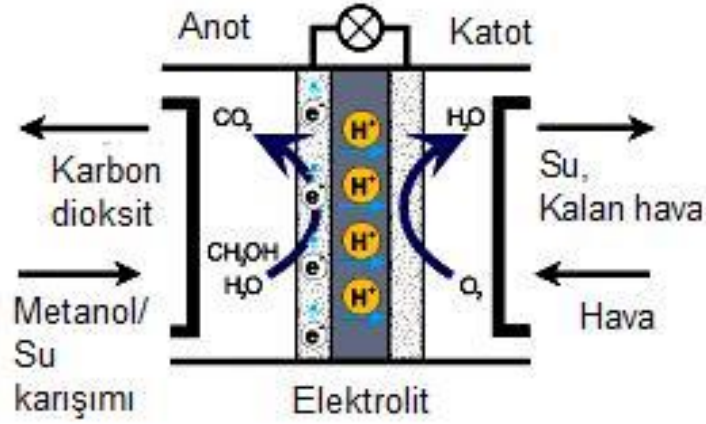
PEM yakıt hücresinin dezavantajları ise; verimli bir çalışma için membrandaki su kontrolünün önemi, düşük CO toleransı, su yönetiminin zor olması, elektrolit ve kullanılan katalizörlerin pahalı olması şeklindedir.

PEM yakıt pillerinin verimi yaklaşık %50'lere ulaşabilmektedir. Bu tip yakıt hücreleri özellikle taşıt uygulamaları ve bazı durağan uygulamalarda tercih edilmektedir. Günümüzde, PEM yakıt hücreleri otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmekte ve denemelerde kullanılmaktadır.

2.4.6 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

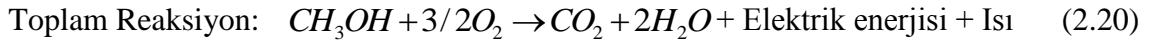
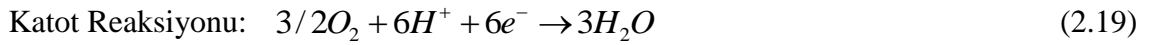
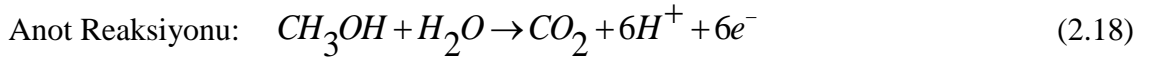
DMYH, PEM yakıt hücrelerinin bir çeşidi olup, bu tip yakıt hücresinde yakıt olarak hidrojen yerine metanol kullanılmaktadır. Doğrudan metanol yakıt hücreleri yakıt olarak kullanılan hidrojenin depolanma problemini çözmek amacıyla geliştirilmişlerdir. Ayrıca metanolden hidrojen elde edilerek, hidrojen temelli enerji sistemleri için hidrojeni ayrıştıran reformer gerekliliğini de ortadan kaldırmıştır.

Doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı aralığı 50-120°C aralığında olup bu sıcaklıkta metanol anotta katalitik olarak parçalanarak proton, elektron ve karbondioksit meydana getirmektedir. Anot reaksiyonunda oluşan H^+ iyonları katı polimer elektrolit membran boyunca katoda geçer. Oluşan elektronlar ise iletken bir tel vasıta ile bir dış devre boyunca anottan katot tarafına doğru aktarılırlar. Katoda gelen H^+ , e^- ve havadan sağlanan O_2 katalitik olarak ve uygun miktarlarda reaksiyona girerek suyu oluşturmaktadır (Şekil 2.12). Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.12: DMYH'nin çalışma prensibi.

Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

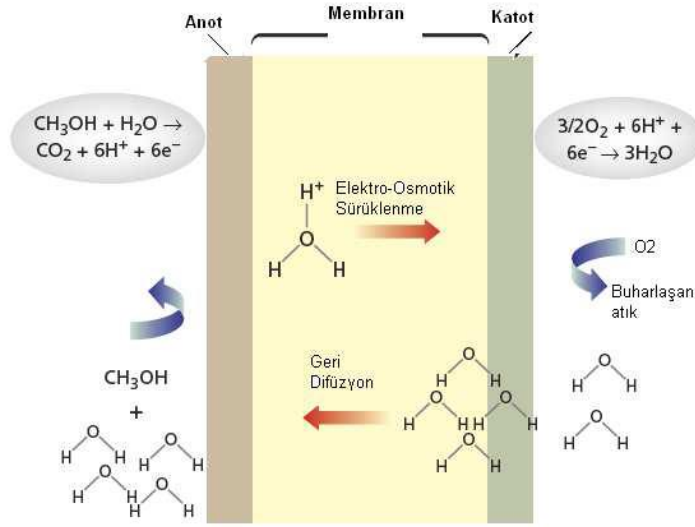


Günümüzde, pratikte elde edilen verim %45 civarında iken, hedeflenen verim %55 civarındadır. Otomotiv, bilgisayar ve cep telefonları alanında kullanılmak üzere araştırmaları sürmektedir [28-30].

2.5. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

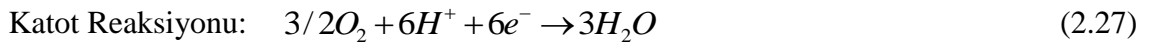
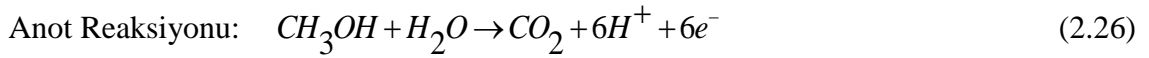
Doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışma mantığı PEM yakıt pillerine çok benzerdir. En büyük farklılıkları kullanılan yakıttır. Hidrojen yerine, metanol ve su karışımı doğrudan yakıt olarak kullanılırlar. Aktif yakıt hücresinin anot kısmından belli bir debi ve sıcaklıkla beslenen metanol ve su karışımı, anot elektrot kısmında metanolün yükseltgenme reaksiyonuyla protonlar, elektronlar, metanol yan ürünleri (CH_2O_2 , H_2CO) ve karbondioksit gazı oluşturur. Meydana gelen protonlar, proton elektrolit zardan geçerek katoda ilerlemekte ve katot üzerinde belli bir debi ile beslenen havadan

sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Metanolün anottan katoda geçmesi, katot elektrotta hem elektrokimyasal hem de kimyasal reaksiyonla CO_2 , CH_3OH , CH_2O_2 , H_2CO ürünleri oluşturmasına neden olur. Anotta, meydana gelen elektronlar akım toplayıcılar aracılığıyla iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilim oluşmasını ve elektrik üretilmesine sağlamaktadır [31].



Şekil 2.13: DMYH'nin çalışma prensibi.

Denklem 2.26-2-28' de hücrede gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir.



Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde, anotta gerçekleşen metanolün yükseltgenmesi birçok karmaşık ara reaksiyon adımlarını içerir. Metanolün önce 2e^- vererek formaldehite, formaldehitin sonra 2e^- vererek formik aside, son olarak da formik asidin 2e^- vererek karbondioksit'e dönüştüğü görülmüştür.

Metanolün formaldehite dönüşümü;



Formaldehitin formik aside dönüşümü;



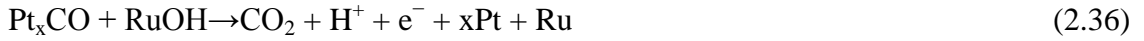
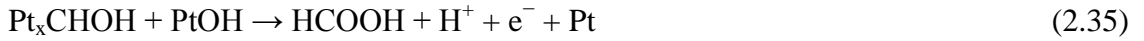
Formik asidin karbondioksite dönüşümü;



Eğer anot kısmında Pt/Ru katalizörü kullanılırsa reaksiyon basamakları şu şekilde ilerler [32]:



PtCOH ve PtCO bileşenleri platin zehiridir. Araştırmalar sonucunda Rutenyum varlığının platinin zehirlenmesini önlediği anlaşılmıştır [33].

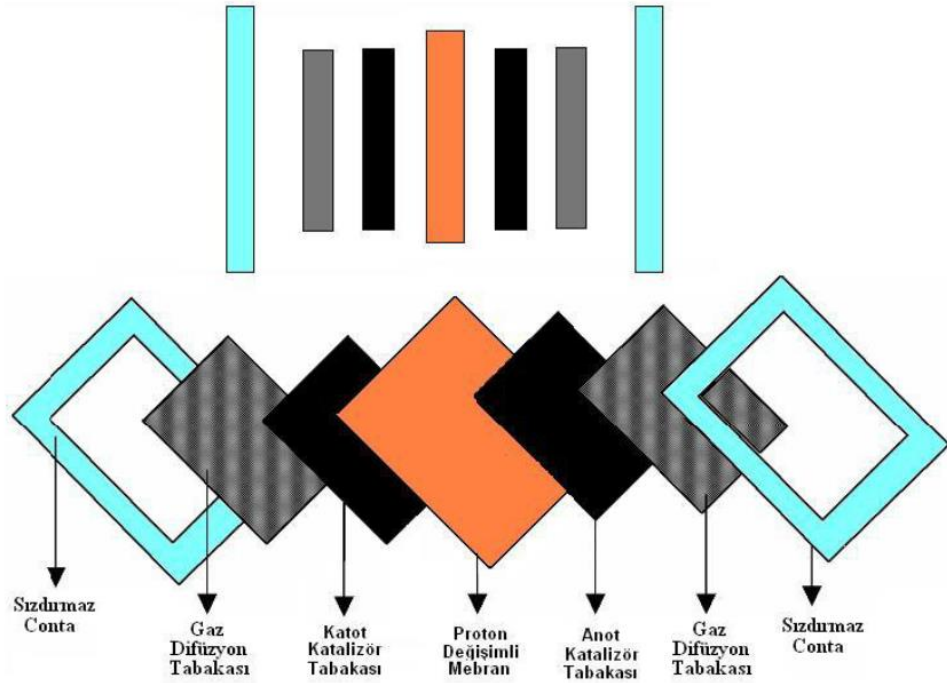


Katot kısmında tipik yakıt pili reaksiyonu ile hidrojen oksijenle birleşir ve su oluşturur.



2.6. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ

Doğrudan metanol yakıt hücresi elemanları elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği membran elektrot yığını (MEY) ile çift kutuplu plakalardan meydana gelmektedir. Membran elektrot yığını (MEY) Şekil 2.14’de gösterildiği üzere sırasıyla sızdırmaz conta, gaz difüzyon tabakası, anot katalizör tabakası, proton değişimli membran, katot katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası ve sızdırmaz contadan oluşmaktadır [34]. Bir DMYH’nin performansını önemli oranda etkilemektedir.



Şekil 2.14: Membran elektrot yığınının yapısı.

Ayrıca Tablo 2.2’de MEY’i oluşturan bileşenlerin görevleri sunulmuştur.

Tablo 2.2: MEY bileşenleri ve görevleri.

MEY BİLEŞENLERİ	GÖREVLERİ
Anot Contası	Yakıtın ve yan ürünlerin anottan sızmasını engellemek
Anot Gaz Difüzyon Tabakası	Yakıtın anot katalizörü üzerine düzgün dağılması Akım iletimi
Anot Katalizörü	Anot reaksiyon için katalizör görevi Membrana proton iletimi Elektron geçişi Su aktarımı Isı aktarımı
Proton Değişimli Membran	Proton iletimi Suyun taşınması Elektronik Yalıtım
Katod Katalizörü	Katod reaksiyonu için katalizör görevi Reaksiyon alanına oksijen taşınması Membrandan reaksiyon alanına proton iletimi Elektron iletimi Suyun uzaklaştırılması Isı oluşumu ve uzaklaştırılması
Katod Gaz Difüzyon Tabakası	Havanın katod katalizörü üzerine düzgün dağılması Akım iletimi
Katod Contası	Havanın ve yan ürünlerin Katottan sızmasını engellemek

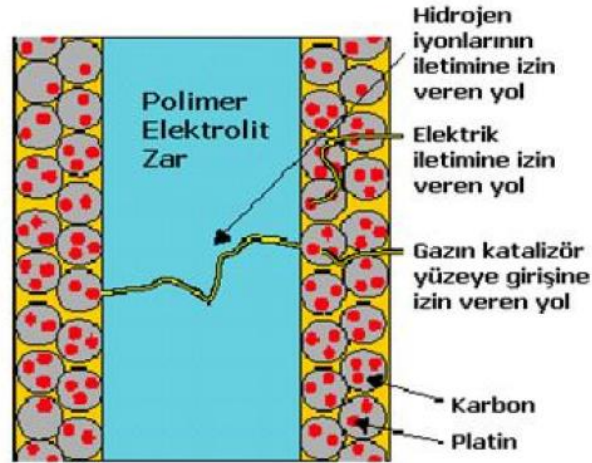
2.6.1. Polimer Elektrolit Membran

Polimer elektrolit membran, anot ve katod katalizör tabakaları arasında bulunmaktadır. Membranın yakıt hücresindeki görevi, protonu anot bölgesinden katod bölgesine yüksek etkinlikte iletebilmektir. Hidrojen, elektrokatalizör tabakasında proton ve elektrona ayrıldıktan sonra membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katod bölgesine ilerlemesini sağlamaktadır. Başka bir deyişle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenden elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda ilerlemesinden sorumludur [35].

İyon değiştiren membranları diğer membranlardan ayıran karakteristik özellik polimer yapılarının içinde proton iletkenliğini sağlayan iyonik grupların bulunmasıdır.

Bünyesinde negatif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar katyon değiştiren membranlar, pozitif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar ise anyon değiştiren membranlar olarak adlandırılmaktadır. Membranın sahip olması istenen yüksek iletkenlik, iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özellikleri ile sağlanmaktadır. Bu yakıt hücresi tipinde kullanılan polimer esaslı membran iyonik iletken olmasına rağmen elektronları geçirmez. Diğer bir ifadeyle elektronik olarak yalıtkandır. Membrandan geçmeyen elektronlar, harici bir devre yardımıyla hücrenin katot tarafına alınmakta ve devrelerini tamamlamaktadırlar [36].

Verimli yakıt pili işletimi için uygun su yönetimi ve membranın proton ve su aktarım özellikleri kritik noktalardır. Membranın kuruması proton iletkenliğini düşürmektedir. Polimer zarların yüksek verimlilikte çalışabilmesi için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda zarın tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı görülmüştür. Suyun fazlası ise elektrot gözeneklerinde su taşmasına sebep olmaktadır. Bu durumda gaz difüzyon tabakaları su ile dolarak hidrojen ve oksijenin katalizör tabakasına ulaşmasını engellemektedir [37].



Şekil 2.15: Membran üzerindeki iletim yolları.

Şekil 2.15’de bir membran üzerindeki hidrojen iyonları iletim yolları, elektron iletim yolları ve gaz iletim yolları gösterilmiştir [38].

DMFC’de kullanılan membranların;

- Yüksek proton iletkenliğine sahip olması,
- Su, yakıt (metanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
- Mekanik dayanımının yüksek olması,
- Uzun süreli kullanımda ısıl ve kimyasal direncinin yüksek olması ve
- Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması, gerekmektedir.

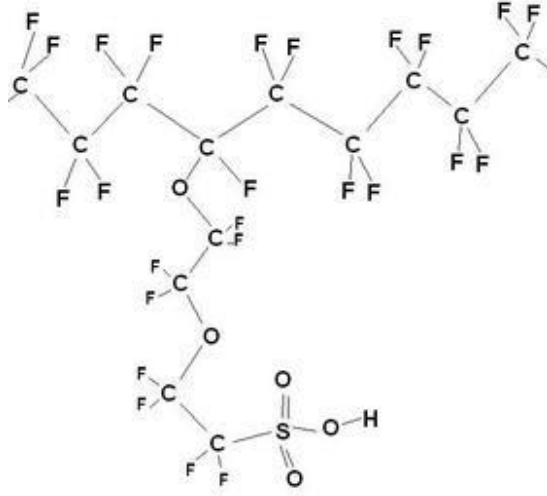
Günümüzde polimer elektrolit membran çeşitleri içinden en çok kullanılan ve beklenen özellikleri karşılayan membran çeşidi Nafion’dur. Nafion 1960’larda DuPont çalışanı Walther Grot tarafından sentezlenmiş olup floropolimer-kopolimer esaslı sülfolanmış tetrafloretillen perfloropolimer türüdür. Nafion’un polimer omurgası hidrofobik özelliğe sahip teflon esaslıdır. Teflonun sülfolanması sonucu hidrofilik ve asit özelliğe sahip hale gelmektedir. Oluşan malzeme farklı fazlardan oluşmuşken, seyreltik asit özelliğine sahip kısımlar kuvvetli hidrofobik özelliğe sahip olmaktadır. Hidrofilik özelliği sayesinde Nafion yüksek miktarda su absorbe edebilmektedir. Sulu bölgelerde H^+ iyonları SO_3^- iyonları üzerinde taşınarak hareket edebilmektedirler [39].

Nafion’un teflon esaslı polimer omurgası ile sülfonik asit grubunun kombinasyonuyla şu özellikler ön plana çıkmaktadır:

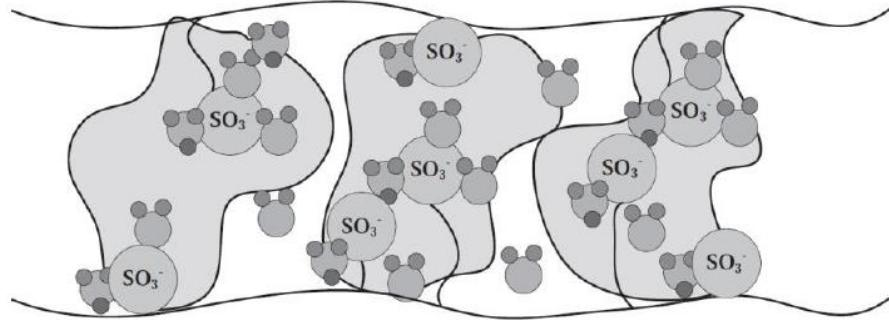
- Nafion iyon iletken bir malzemedir. Katyon değişim polimeri olarak kullanılabilir.
- Teflon ana omurgası kopolimer yapısının ucundaki sülfonik asit grupları Nafion’u proton iletken bir polimer haline getirmektedir.
- Nafion suya karşı çok seçici ve geçirgendir. Yapıdaki sülfonik asit grupları hidrofilikliğini arttırarak Nafion’a iyi bir su absorplama özelliği kazandırmaktadır. Sülfonik asit grupları arasındaki etkileşim su moleküllerinin membran boyunca hızla hareket etmesini sağlamaktadır.
- Nafion’da ana omurgasının teflon yapısında kimyasal saldırılara karşı dayanıklılık göstermesini sağlamaktadır. DuPont firmasına göre sadece alkali

metaller (özellikle sodyum) normal basınç ve sıcaklıklarda Nafion'a etki edebilmektedir.

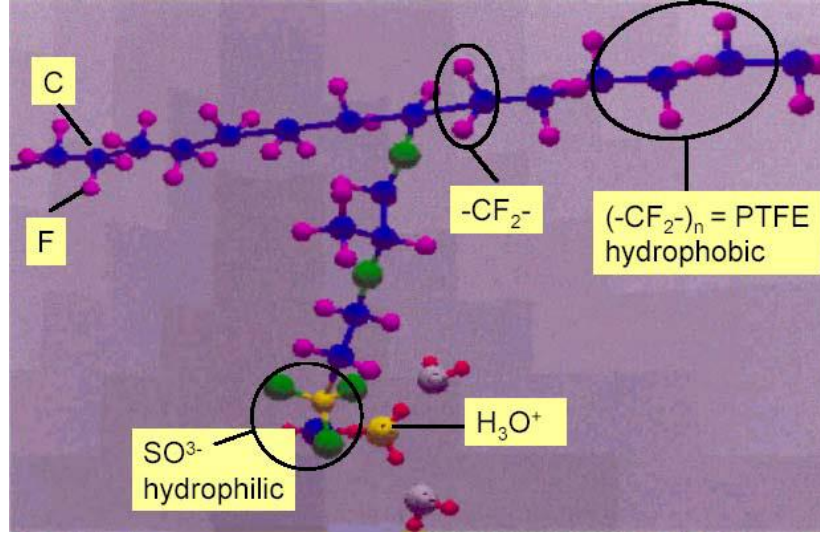
Şekil 2.16-2.18'de sırasıyla Nafion'un kimyasal yapısı, şematik gösterimi ve atomik yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.16: Nafion'un kimyasal yapısı.



Şekil 2.17: Nafion'un şematik gösterimi [33].



Şekil 2.18: Nafion'un atomik yapısı.

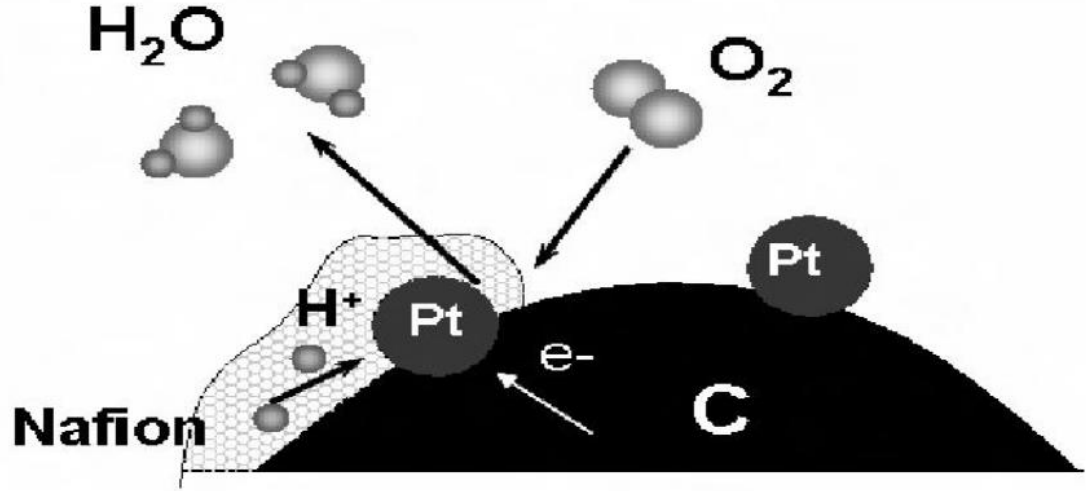
Doğrudan metanol yakıt hücresinde en büyük sıkıntı anottan katoda metanol geçirgenliğinin yüksek olması sebebi ile daha kalın membran olan Nafion® 117 (175 mikron) tercih edilmektedir. Ancak, daha kalın membran kullanılması protonun anottan katoda iletimini zorlaştırmakta ve hücre direncini artırmaktadır.

Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan akademik çalışmaların başında polimer zarların geliştirilmesi yer almaktadır. Nafion membranının yüksek maliyeti, anottan katoda yüksek rutenyum taşınımı ve metanol geçirgenliği gibi dezavantajları yüzünden doğrudan metanol yakıt hücresi uygulamalarında alternatif membran çalışmalarına gidilmiştir. Yapılan çalışmalarda; yüksek sıcaklığa, üstün proton transferine, fiziksel koşullara dayanıklı, metanolü az geçiren ve ekonomik membran üretilmesi hedeflenmektedir. Bu tez kapsamında da hem Nafion membrana alternatif olabilecek membranlar sentezlenmiş hem de ayrıca ticari Nafion modifiye edilerek membran özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmıştır.

2.6.2. Elektrot-Katalizör Tabakası

Elektrokatalizör tabakası, membran ile destek katmanı arasında kalan tabakadır. Bu katman elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği kısımdır ve yaklaşık 5–50 µm kalınlığındadır ve 2–4 nm çapında Pt içermektedir [40].

DMYH'lerde katalizör olarak çeşitli çözücüler ve Nafion çözeltisi ile mürekkep haline getirilmiş Pt ve Pt'nin ikili, üçlü metal karışımları kullanılmaktadır. Anot ve katot katalizörleri farklılık göstermektedir. Metanol ile birlikte beslenen suyun Pt (0,6V) üzerinde disosiyasyonu, saf Pt üzerinde metanol oksidasyonunu zorlaştırmaktadır. Bu problem, Pt yanına Ru konulduğunda azalmaktadır. Çünkü su daha düşük potansiyelli Rutenyumu (0,2V) tercih etmektedir. Katalizör tabakası metal içeriğinin yanında Nafion çözeltisi de içermektedir. Nafion, protonların membrana aktarımı için iyi bir iletken olmasına karşın Nafion fazlalığı metal katalizörün aktif alanını azaltacağı için miktarın iyi belirlenmesi gerekmektedir. Reaktant gazların, elektrolitin ve katalizörün üç faz teması elektrokimyasal reaksiyonun verimli bir biçimde gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadır [41]. Buna 3 faz reaksiyon sınırı denmektedir. Yakıt hücresinde performansın artması iyi bir üç faz reaksiyon sınırının oluşturulmasına bağlıdır [42]. Elektronlar, Pt katalizörüne destek olan elektrik iletken malzeme aracılığıyla iletilirken protonlar ise iyonomer aracılığıyla membran boyunca taşınırlar. Bu yüzden, katalizör destek tabakasının yanı sıra iyonomer ile temas halinde olmalı ve üç faz temasının sağlamalıdır. Aynı zamanda elektrodun gazların reaksiyon alanına taşınması ve oluşan suyun uzaklaştırılması için gözenekli yapıda olması gerekmektedir. Aksi takdirde gazların iletimine karşı ekstra bir direnç oluşur ve elektrotta su baskını oluşabilmektedir. Şekil 2.19'da üç faz sınırının şematik bir gösterimi sunulmuştur.



Şekil 2.19: Üç faz reaksiyon sınırının şematik gösterimi.

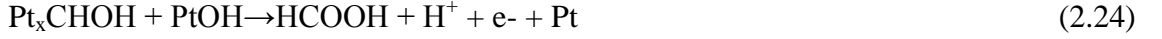
DMYH'lerde öncelikle PEM yakıt pillerinde olduğu gibi platin katalizör kullanılmaktadır. Fakat uzun zamandır çift metal katalizörlerinin daha iyi bir performans verdiği bilinmektedir. Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda eşit oranlarda platin ve rutenyum karışımı katalizör olarak kullanılmaktadır. Farklı metal çiftlerini içeren katalizörlerin denenmesine rağmen 50-50 Pt/Ru kombinasyonunun daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [44].

Katalizörün bu şekilde kullanımı yakıt pilinde anotta oksidasyon verimini artırıp, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesini ve verimi artmasını sağlamaktadır. Ayrıca katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli ve maliyetin düşürülmesi için az miktarda kullanılabilir olması beklenmektedir.

Anot tarafında kullanılan Pt-Ru katalizör reaksiyonu şu şekilde gerçekleşir [32].



PtCOH ve PtCO bileşenleri platin zehiridir. Rutenyumun kullanılmasının Pt zehirini önlediği görülmüştür.



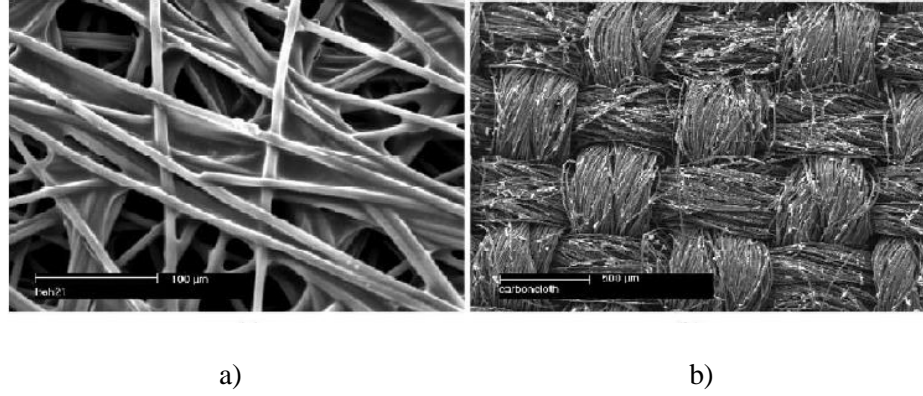
Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi yakıt hücresinin performansını ve verimini doğrudan etkilemektedir [43]. Katot yüzeyinde performansı arttıran katalizör ise Platin katalizördür. Yükleme miktarı, membrandan difüzlener metanol sebebi ile hidrojen yakıt hücresine göre neredeyse 10 kat fazladır. Çünkü katota difüzlener metanol oksijenle birleşerek CO₂'e kadar yükseltgenebilmekte ve bu durum karma potansiyele neden olmaktadır.

Katotta kullanılacak katalizörünün yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisi, anot katalizörü ile karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır. Katot katalizöründen beklenen özellikler; metanol geçisi nedeniyle oluşan oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi, proton oksidasyonunu arttırması, yüksek performansta düşük maliyete sahip olması şeklindedir.

2.6.3. Gaz Difüzyon Tabakaları

Gaz difüzyon tabakaları membran elektrot yığınının iki tarafında bulunmakta ve kalınlığı 100-300µ aralığında değişmektedir. Gözenekli bir gaz difüzyon tabakasının temel işlevi, gazları katalizör yüzeyine homojen olarak dağıtmak, katot katalizöründe oluşan suyun uzaklaştırılmasını sağlamak ve iyonomerin aktif rol alabilmesi için anot katalizörünün nem tutmasını sağlamaktır. Gaz difüzyon tabakaları, anot katalizöründe oluşan elektronun çift kutuplu tabakaya ve yine aynı elektronun katot tarafında katalizör tabakasına iletilmesini sağlamaktadırlar. Bu nedenle gaz difüzyon tabakalarının iyi

elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir [45]. Bununla birlikte, gaz difüzyon tabakasının malzemesinin gözenekli olması membran elektrot yığnında yer alan katalizöre her bir reaktantın etkin difüzyonunu sağlamaktadır [46]. En çok kullanılan gaz difüzyon tabakası malzemeleri karbon kumaş ve karbon kağıttır [47]. Şekil 2.20’de görüldüğü gibi karbon kumaş ayrı ayrı karbon lifleri örülmesiyle üretilmekteyken karbon kumaşa alternatif olan karbon kağıt ise rastgele bağlanmış karbon liflerden oluşmaktadır [48].



Şekil 2.20: Gaz difüzyon tabakasının SEM görüntüleri (a) Karbon kağıt (b) Karbon kumaş.

Genellikle gaz difüzyon tabakaları ortamın su sevmezliğini artırmak için PTFE (Teflon) ile kaplanmaktadır. Bu, elektrotta su yönetimine yardım ederek, elektrolit boyunca su baskınlarını engellemektedir. Gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanan mikrogözenekli tabaka ise anot ve katot kısımlarında su sevmeyen yapının oluşmasını sağlamaktadır. Böylece suyun difüzyon tabakasından giriş ve çıkışına etki edilerek, iyi bir elektriksel iletkenlik sağlanmış olur. Bu tabaka, karbon veya grafit parçalarından, bağlayıcı olarak da PTFE’den oluşmaktadır. Mikro gözenekli tabaka gaz difüzyon tabakası üzerine spreyleme, şerit döküm, elek baskı ve fırça ile uygulanabilmektedir [49-50].

2.6.4. Çift Kutuplu Plakalar

Çift kutuplu plakaların bir yüzeyi hücrenin anot tabakası iken diğer yüzeyi katot tabakasını oluşturmaktadır. Her iki yüzeyde de yakıt ve oksijen için akış kanalları bulunmaktadır. Çift kutuplu plaka bir membran elektrot grubunun anot akış kanalı olarak görev yaparken komşu membran elektrot grubunun katot akış kanalı olmaktadır.

Bu nedenle çift kutuplu plakanın bir tarafında yakıt bir tarafında ise oksitleyici bulunduğundan çift kutuplu plakanın hem indirgen hem de yükseltgen ortamda çalışabilmesi gerekmektedir. Çift kutuplu plaka aynı zamanda membran elektrot gruplarının seri bağlanması ve akımın toplanması görevini de yerine getirmektedir. Bu nedenle çift kutuplu plakaların çok iyi iletken olmaları gerekmektedir. Çift kutuplu tabakalar aynı zamanda hücre için iskelet görevi görmektedirler. Bu yüzden dayanıklı, sert fakat hafif olmaları arzu edilmektedir. Çift kutuplu plakaların akış kanallarını içermesi istendiğinden plakalar işlenebilir olmalıdırlar.

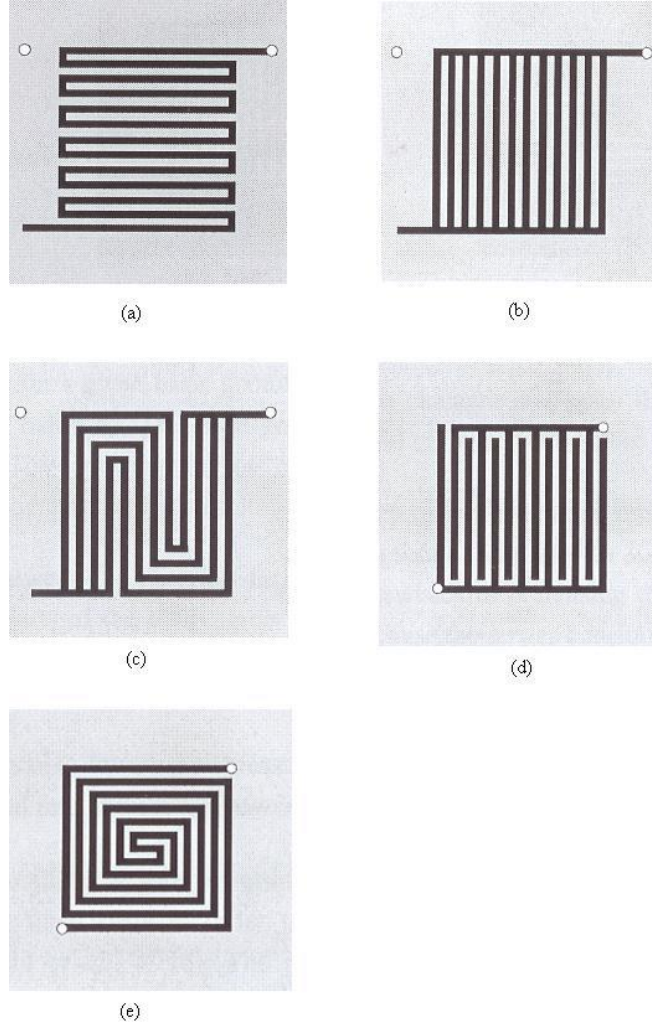
Çift kutuplu plakaların temel görevleri;

1. Oksijen ve yakıtın aktive alanlara düzgün bir şekilde dağılmasını sağlamak,
2. Aktif alanlardan ısının atılmasını sağlamak,
3. Membran elektrot grubunun seri bağlanmasını sağlamak,
4. Hücreden hücreye akımın iletilmesini sağlamak ve
5. Gaz ve yakıtın sızıntısının önlenmesini sağlamak şeklindedir.

Çift kutuplu tabaka olarak ilk defa grafit tabakalar kullanılmıştır. Yapılan araştırmalar farklı maddelerin kullanımını araştırırken, grafit, metalik, grafit-kompozit tabakalar şu anda sıklıkla kullanılanlardır.

Çift kutuplu plakaların yüzeylerinde yakıt ve oksitleyicinin elektokatalizör tabakası boyunca düzgün dağılmasını sağlamak için akış kanalları bulunmaktadır. Kanal geometrisi kullanılan sisteme ve ihtiyaca göre anot ve katotta farklı akış kanalları olabilir. Çift kutuplu plakaların akış alanı geometrilerinin seçimi ve optimizasyonları yakıt hücresinin performansını oldukça etkilemektedir. Temel geometri seçimine ilave olarak kanal boyutları ve kanallar arasındaki akış ilişkisi dikkatlice ayarlanmalıdır. Aksi takdirde rastgele seçimler beklenen hücre verimi ve performans artışını sağlamak yerine tam tersi etki meydana getirebilmektedir. Çift kutuplu plakalarda en çok kullanılan kanal tipleri Şekil 2.21'de gösterilmiştir. Şekil 2.21 (a)'da gösterilen basit kanal tipinde, gaz akışı için tek yönlü bir akış alanı açılması nedeniyle kanal içinde

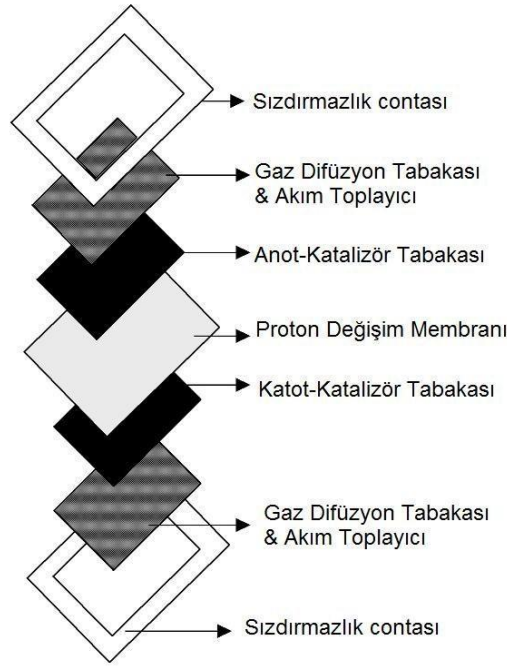
hiçbir şekilde sıvı yığılması ve ölü bölgeler oluşmamaktadır. Bu nedenle egzoz hızlıca hücre dışına atılabilmektedir. Şekil 2.21 (b)'de gösterilen paralel dizimli kanallar veya Şekil 2.21 (c)'de gösterilen paralel dizimli serpantin kanallar tekil kanaldan daha düşük basınç kaybı sağlayabilme avantajına sahiptirler. Şekil 2.21 (d)'de gösterilen devam etmeyen kanal tipi difüzyon bölgesinde artan gaz difüzyonunun problemine bir çözüm olarak geliştirilmiştir. Şekil 2.21 (e)'de gösterilen spiral kanal geometrisi de basit serpantin yapıdan elde edilen başarıdan daha düzgün oksijen ve su yönetimi sağlamaktadır [51-52].



Şekil 2.21: Değişik kanal geometrileri (a) Serpantin kanal (b) Paralel kanal (c) Paralel-Serpantin kanal (d) Devam etmeyen kanal (e) Spiral kanal.

2.7. MEMBRAN-ELEKTROT YIĞINI (MEY)

Bir membran-elektrot yığını (MEY) Şekil 2.22’ de gösterildiği gibi, proton değişim membranı, anot katalizör tabakası, katot katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakaları ve sızdırmazlık contaları kısımlarını içeren yedi tabakadan oluşmaktadır. MEY’i oluşturan her bir tabakanın yakıt hücresinin performansı üzerinde önemli bir rolü bulunmaktadır [53].



Şekil 2.22: MEY’i oluşturan tabakalar.

Yakıt hücresinin performansı başlıca MEY’in kalitesine bağlı olarak değiştiğinden membran-elektrot yığını PEM yakıt hücresinin kalbi olarak tanımlanabilmektedir. MEY’in performansı, kullanılan membranın ve gaz difüzyon tabakasının kalınlığı, kalitesi ve tipine bağlı olarak değişmektedir. MEY yapısında maliyeti düşürmenin yolu kullanılan platin katalizör miktarının performans kaybına neden olmadan azaltılmasıdır. Katalizörün membran veya gaz difüzyon tabakası yüzeyinde daha iyi dağıtılması, üç faz sınırının artırılması ve reaksiyon alanlarındaki direncin azaltılmasıyla hücre performansının artırılması gerçekleştirilmektedir. 1960’lı yıllarda Gemini uzay programı

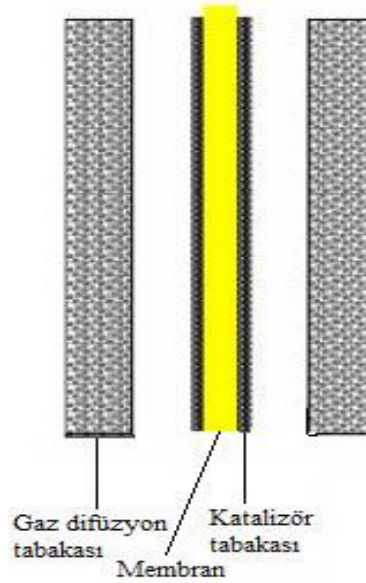
için yapılmış ve membran alanı için 4 mg/cm^2 mg platin kullanılmıştır. Günümüz teknolojisinde bu değer $0,5 \text{ mg/cm}^2$ 'ye kadar indirilmiştir [54].

MEY yapısı hazırlanan katalizör mürekkebinin tatbik edildiği yer olarak ikiye ayrılır:

- Membran esaslı elektrot
- Gaz difüzyon katmanı esaslı elektrot

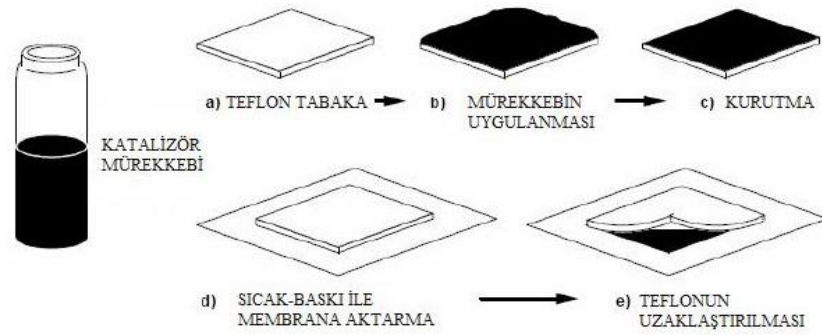
2.7.1. Membran Esaslı Elektrot (Katalizör Kaplı Membranlar)

Bu yöntem ile anot ve katot elektrotlar membran yüzeyinde oluşturulmaktadır. Katalizör mürekkebi püskürtme veya fırça ile membran yüzeyine aktarılmaktadır. Şekil 2.23' de membran esaslı metot ile hazırlanan MEY sunulmuştur.



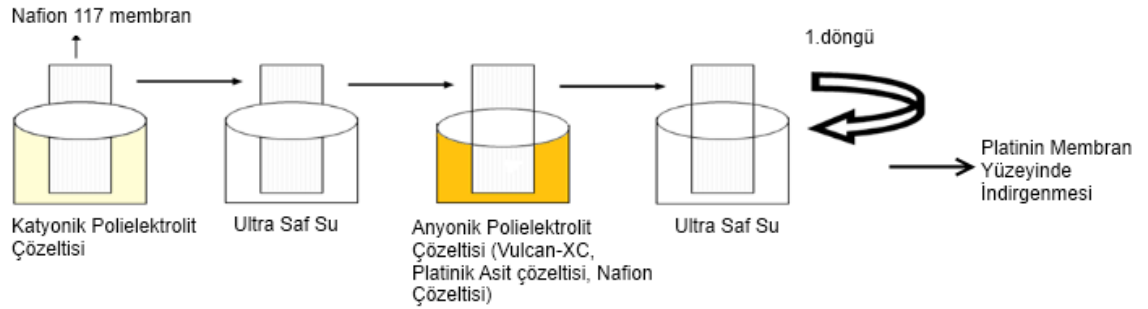
Şekil 2.23: Membran esaslı metot ile hazırlanan MEY.

Başka bir membrana katalizör yükleme yöntemi ise sıyırma metodudur [55]. Bu yöntemde pürüzsüz ve düzgün bir teflon veya poliimid tabaka üzerine püskürtme veya elek baskı yöntemiyle katalizör mürekkebi uygulanmaktadır. Daha sonra kurutulan levha üzerinden sıcak baskı uygulanarak katalizör membrana transfer edilmektedir. Katalizör yüklenmiş membranın iki tarafına gaz difüzyon tabakası yerleştirilerek sıcak baskı altında MEY hazırlanmaktadır. Şekil 2.24'de katalizör tabakalarını membrana aktarma süreci şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.24: Katalizör tabakasının membrana aktarılmasının şematik gösterimi.

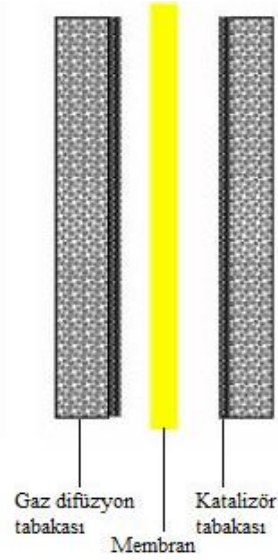
Katalizör kaplı membranların hazırlanmasına yönelik önemli bir çalışma grubumuz tarafından yapılmış olup katalizörün membran yüzeyine tabakalı kaplama (LbL, Layer-by-Layer) yöntemi ile yüklenmesi esas alınmıştır. Bu çalışmanın şematik gösterimi Şekil 2.25’de sunulmuştur.



Şekil 2.25: LbL yöntemi ile katalizör kaplı membran hazırlanması.

2.7.2. Gaz Difüzyon Katmanı Esaslı Elektrot

Bu yöntemde katalizör mürekkebi doğrudan gaz difüzyon tabakası üzerine uygulanmaktadır (Şekil 2.26). Bu şekilde elektrot daha kolay bir şekilde hazırlanabilmektedir. Bu yöntemde katalizör mürekkebi püskürtme veya fırça ile sürme ile gaz difüzyon tabakasına yüklenebilmektedir [56-58]. Katalizör yüklenmiş gaz difüzyon tabakaları arasına polimer elektrolit konularak sıcak baskı altında MEY hazırlanmaktadır.



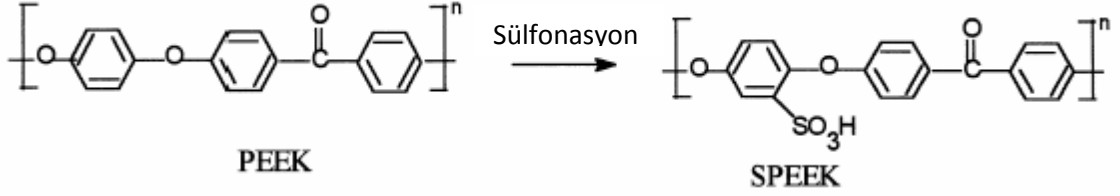
Şekil 2.26: Gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan MEY [20].

2.7.3. SPEEK

Poliaromatik hidrokarbon bir polimer olan polieter eter keton (PEEK) üstün kimyasal, mekanik ve ısıl dayanıma sahip, yarı kristalin, termoplastik bir polimerdir. Bunun yanında ucuz maliyetleri ve sülfolama sonucu geliştirilebilen iyonik iletkenlikleri sebebiyle DMYH uygulamaları için iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Sülfone polieter eter keton (sPEEK) bir çok polimer arasında yeterli ısıl ve kimyasal kararlılıkları, uygun mekanik güçleri ve geliştirilebilir proton iletkenlikleri açısından DMYH için önemli derecede umut vaat etmektedir. Sülfolanmış polieter eter keton polimeri başlangıçta suyun elektrolizi için tasarlanmış ve ilk olarak 1997 yılında yakıt hücresi uygulaması için test edilmiştir.

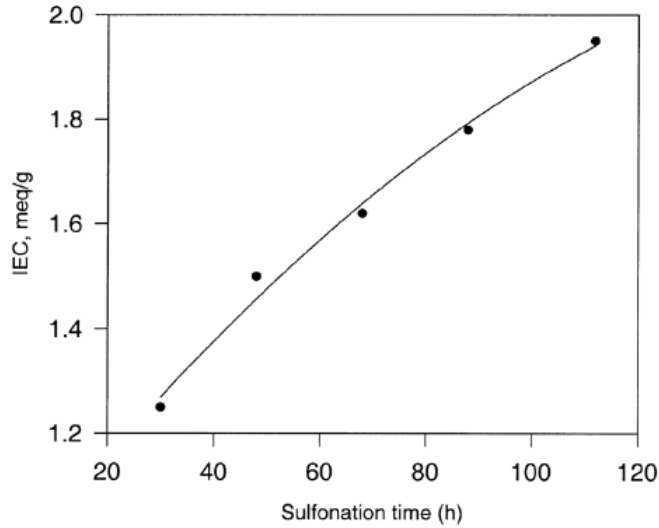
PEEK polimerinin proton iletkenliği sülfonasyon ile kontrol edilebilmektedir (Şekil 2.27). Sülfolanmış PEEK polimeri ya önceden sülfolanmış monomerlerin polimerizasyon reaksiyonu ile ya da post-sülfonasyon ile elde edilebilmektedir. Post-sülfonasyon, sülfonik asit grubunun polimer zincirine bağlandığı bir elektrofilik yer değiştirme reaksiyonudur. Bu uygulama halka üzerinde mevcut olan sübstitüentlere

bağlıdır. Elektron veren süstitüentler reaksiyonu kolaylaştırırken elektron alan süstitüentler reaksiyonu zorlaştırmaktadır.



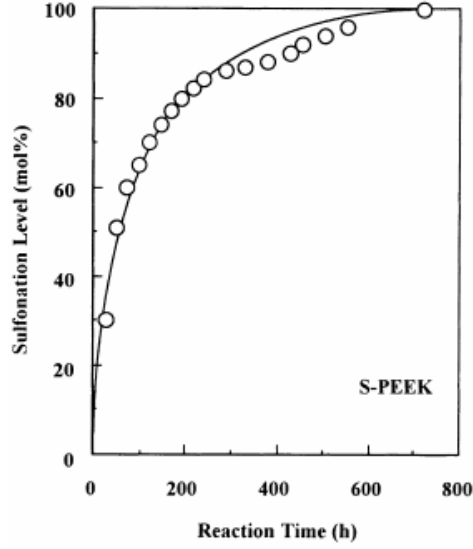
Şekil 2.27: PEEK polimerinin sülfonasyonu ile sPEEK oluşumu.

Tekrar eden ünitedeki sülfonik asit gruplarının sayısı Sülfonasyon Derecesi olarak tanımlanmaktadır. Bir polimerin sülfonasyon derecesi titrasyon (iyon değişim kapasitesi), H-NMR (Proton Nükleer Magnetik Rezonans) spektroskopisi ya da element analizi ile bulunabilir. İyon değişim kapasitesi (IEC) sPEEK içindeki değiştirilebilir karşıt iyonların bir ölçüsü olup Şekil 2.28’ de görüleceği gibi artan reaksiyon zamanı ile birlikte IEC değerlerinde artış gözlenmektedir.



Şekil 2.28: Sülfonasyon süresinin IEC üzerine etkisi [59].

Sülfonasyon derecesi, sülfonasyon ajanının miktarı ve konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklığın kontrolü ile ayarlanabilmektedir. IEC ile benzer şekilde reaksiyon süresi artışı ile sülfonasyon derecesi de artmaktadır. (Şekil 2.29)



Şekil 2.29: Sülfonasyon süresinin sülfonasyon derecesine etkisi [59].

PEEK polimeri konsantre sülfürik asit ve klorosülfonik asit ile kolayca sülfone edilebilir. Sülfonasyon ajanı olarak konsantre sülfürik asit kullanıldığında, PEEK polimerinin sülfonasyon sınırının reaksiyon süresi ve sıcaklığının ayarlanması ile %30-100 aralığında sülfonasyon derecesi sınırında olması sağlanabilir.

Sülfonasyonun ana amacı, polimerin yapısına hidrofilik sülfonik asit grupları katarak polimerin su tutma özelliğini geliştirmektir. PEEK yapısında sülfonik asit gruplarının varlığı proton transferine imkan tanırken, su varlığında proton iletkenliğini artırır [60].

Sülfonik asit grupları nedeni ile kümelenmiş iyonomerler daha fazla su absorplarlar. Bu nedenle proton transferini kolaylaştıran iyonca zengin bölgelerin varlığında yüksek su absorpsiyonları önem kazanmaktadır. Sülfonasyon yapıdaki sülfonik asit içeriğini arttırmakla kalmaz aynı zamanda kolay proton transferi için su aracılı yollar da oluşturur.

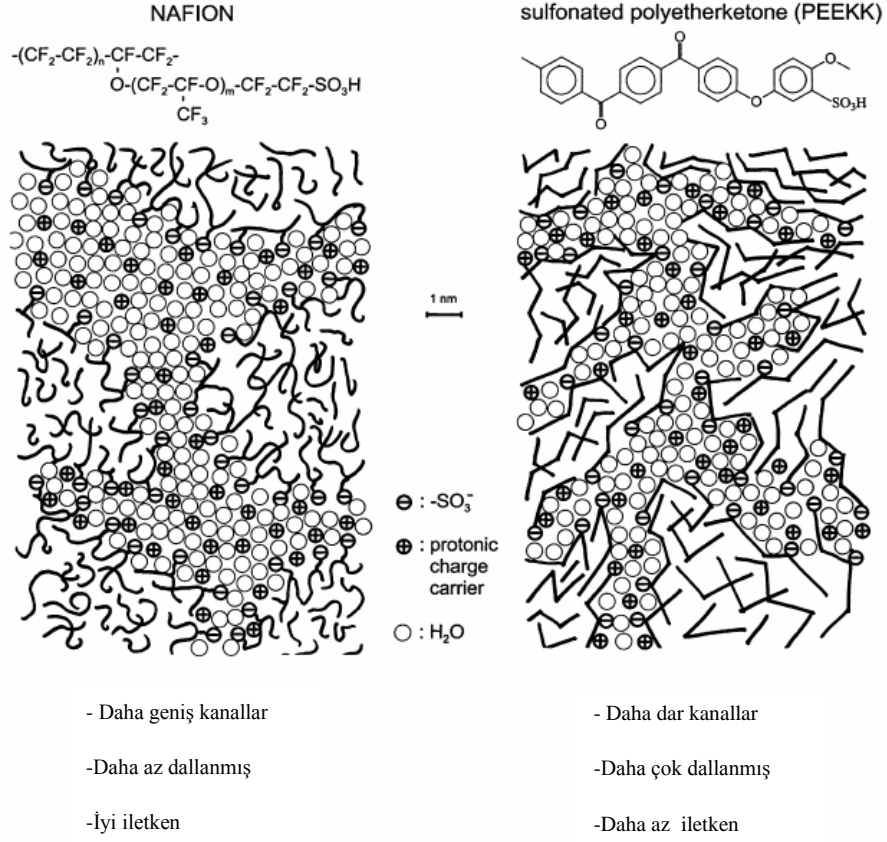
Sülfonik asit gruplarının içeriği membranın kimyasal ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilediği için sülfonasyon reaksiyonu beraberinde sülfonasyon derecesi son derece önemlidir. Bu özellikler artan sülfonasyon derecesi ile birlikte azalma eğilimindedirler.

Sülfonasyon polimerin kimyasal karakterini değiştirken, kristalliği azaltır ve bunun sonucu olarak çözünebilirliğini etkiler. %30 sülfonasyon derecesinde oda sıcaklığında sPEEK polimer sadece sülfürik asit ve klorosülfonik asit gibi güçlü asitler ile çözünebilmektedir. Ancak sülfonasyon derecesi %40'a ulaştığında dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamid (DMF) ve dimetil asetamid (DMAC) gibi çözücülerde çözünebilir. Sülfonasyon derecesi %70'i geçtiğinde ise sıcak suda çözünebilir duruma gelir. Bu sülfonasyon derecesinin üstü yakıt hücreleri uygulamaları için uygun değildir. [59-60].

sPEEK polimerinin camsı geçiş sıcaklığı sülfonasyon derecesi ile artarken, termal gravimetrik analizlerden artan sülfonasyon derecesi ile ısıl bozulma eğiliminin arttığı tespit edilmiştir [59].

Nafion[®] 117'nin proton iletkenliği oda sıcaklığında nemli ortamda 0,1 S/cm iken (Gebel, 1993), bu malzemenin sabit iletkenliği 0,06 S/cm'dir [61]. Nafion membranının hidrojenli yakıt hücrelerinde 50°C'de kararlılığı 4000 saatten fazladır. Sülfonik asit grubu içeren aromatik polimerler arasında en çok kullanılan ve üzerinde çalışılan polimer sülfone poli (eter eter keton) dur. Nafion'a yakın proton iletkenliği ve Nafion'un çok üzerinde olan ısıl kararlılığı ile sPEEK membranları gelecek vaatmektedir. Ancak yakıt pilindeki kimyasal kararlılığları, bir başka deyişle kullanım süreleri (3000 saat) Nafion'a göre daha düşüktür. Bu nedenle, kimyasal kararlılığı yüksek polimerlerle karıştırılarak ya da inorganik malzemelerle takviye edilerek kimyasal kararlılığı arttırılmaya çalışılmaktadır [62].

şekil 2.30'da Nafion ve sPEEK polimerlerinin yapılarının karşılaştırılması sunulmuştur.



Şekil 2.30: Nafion ve sPEEK polimerlerinin yapılarının karşılaştırılması [62].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Nafion [®] 117 Membran (175 µm)	Dupont
PEEK	Polysciences Inc
H ₂ O ₂ çözeltisi (%30)	Riedel De Haen
H ₂ SO ₄ (%95-97)	Riedel De Haen
HCl (%37)	Sigma Aldrich
Metanol	Riedel DeHaen
Ultra saf su	Millipore
Kuru Hava (%99.9)	Linde
Azot (%99.9)	Linde
İzopropil Alkol	Riedel De Haen
NaCl	Sigma Aldrich
NaOH	Sigma Aldrich
Na ₂ WO ₄	Sigma Aldrich
OMMT 15A	Nanoclay
DMAC	Merck
SiO ₂	Alfa Aesar
CMC	Denizli Kimya
PAH	Sigma Aldrich

3.2. SPEEK HAZIRLAMA

3.2.1. PEEK Polimerinin Sülfonasyonu

Pellet şeklindeki 5gr PEEK polimeri 100°C’de 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutulmuştur. Kurutulan 5 gr PEEK polimeri oda sıcaklığında 3 boyunlu reaktör içinde 250 ml 95-98% H₂SO₄ içinde manyetik karıştırıcıda uygun sülfonasyon derecesini yakalamak için 48 saat boyunca sülfonasyon işlemi uygulanarak polimerin tamamının

özünerek sülfonasyonun tamamlanması sağlanmıştır [63]. şekil 3.1'de PEEK polimerinin sülfonasyonuna ait düzenek gösterilmiştir.



şekil 3.1: PEEK polimerinin sülfonasyon işlemi.

Reaksiyon sonrasında, H_2SO_4 içinde tamamen çözünen polimer çözeltilisi şekil 3.2'de görüleceği gibi buzlu su içine yavaş yavaş ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çökelti, bir gece boyunca bekletildikten sonra vakum altında süzülerek destile su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Süzölen çökelti, vakum etüvünde 12 saat boyunca $90^\circ C$ 'de kurutulmuştur ve kullanılmadan önce öğütölmüştür [63]. şekil 3.1 ve şekil 3.2'de sPEEK üretimine ait gösterimler verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.2: (a) Buzlu su içinde çöktürülmüş sPEEK (b) Öğütülmüş sPEEK.

3.2.2. sPEEK Membran Hazırlanması

Öğütülen sPEEK'den 0,5 gr alınarak 5ml DMAC içinde %10'luk sPEEK çözeltisi hazırlamak için manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. sPEEK'in tamamen çözünmesinden sonra Şekil 3.3'de görüleceği gibi çözelti teflon kalıba dökülmüştür. Hava kabarcıklarının çözelti içinden uzaklaşması amacı ile teflon kalıptaki sPEEK çözelti bir gece oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra teflon kalıp içindeki çözelti vakum etüvü içinde 90°C'de 12 saat boyunca bekletilmiştir. Oluşan membran teflon kalıp içinden kaldırılarak sPEEK yapılı membranlar elde edilmiştir. Şekil 3.3'de sPEEK yapılı membranın resmi gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Teflon kalıba dökülmüş SPEEK membran.

3.2.3. Katkılı Kompozit sPEEK Membranların Hazırlanması

3.2.3.1. Tungstik Asit Katkılı Kompozit sPEEK Membran Hazırlanması

Tungstik asit katkıli kompozit sPEEK membranların hazırlanması için sodyum tungstat (Na_2WO_4)'tan tungstik asit eldesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirilmiştir.



Bu amaçla; 5 gr sodyum tungstat (Na_2WO_4) ve 20 gr %36,5'lik HCl 70°C'de 5 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen çözelti vakum altında süzülerek destile su ile defalarca yıkandıktan sonra 60°C'de kurutularak tungstik asit elde edilmiştir. Şekil 3.4' de elde edilen tungstik asitin gösterimi sunulmuştur.



Şekil 3.4: Elde edilen tungstik asit.

%1 tungstik asit katkıli kompozit sPEEK membran hazırlanması için 0,05 gr tungstik asit 5 ml DMAC içinde atılarak ultrasonik karıştırıcıda 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu karışıma 0,5 gr sPEEK eklenerek manyetik karıştırıcıda kuvvetli bir şekilde bir gün süreyle karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan kompozit çözelti teflon kalıba dökülerek bir gece boyunca bekletilmiş takiben vakum etüvünde 90°C’de 12 saat kurutulduktan sonra teflon kalıptan kaldırılarak %1 tungstik asit katkıli sPEEK membran hazırlanmıştır.

%5 tungstik asit katkıli kompozit sPEEK membran hazırlanması için 0,25 gr tungstik asit 5 ml DMAC içinde atılarak ultrasonik karıştırıcıda 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu karışıma 0,5 gr sPEEK çökelti eklenerek manyetik karıştırıcıda kuvvetli bir şekilde bir gün süreyle karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti teflon kalıba dökülerek bir gece boyunca bekletilmiş ve vakum etüvünde 90°C’de 12 saat kurutulduktan sonra teflon kalıptan kaldırılarak %5 tungstik asit katkıli sPEEK membran elde edilmiştir. Şekil 3.5’de %5 tungstik asit katkıli kompozit sPEEK membranın resmi sunulmuştur.



Şekil 3.5: %5 tungstik asit katkılı kompozit sPEEK membran.

3.2.3.2. Organik Montmorillonit (OMMT) Katkılı Kompozit sPEEK Membran Hazırlanması

OMMT katkılı sPEEK membran hazırlanması için OMMT 15A önce vakum etüvünde 100°C’de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Takiben %1 OMMT katkılı sPEEK membran hazırlanması için 0,05 gr OMMT 5 ml DMAC içinde ultrasonik karıştırıcıda 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu karışıma, 0,5 gr sPEEK eklenerek manyetik karıştırıcıda kuvvetli bir şekilde bir gün süreyle karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti şekil 3.6’da gösterildiği üzere teflon kalıba dökülerek bir gece bekletilmiş sonrasında vakum etüvünde 90°C’de 12 saat kurutulduktan sonra teflon kalıptan kaldırılarak %1 OMMT katkılı kompozit sPEEK membran elde edilmiştir

%5 OMMT katkılı kompozit sPEEK membran hazırlanması içinde 0,25 gr OMMT kullanılarak aynı işlemler uygulanmıştır ancak kurutma işlemi sonrası OMMT ile hazırlanan membran çok kırılgan olduğu için teflon kalıptan düzgün bir şekilde kaldırılamamıştır.



Şekil 3.6: %1 OMMT katkılı kompozit SPEEK membran.

3.2.3.3. SiO₂ Katkılı kompozit sPEEK Membran Hazırlanması

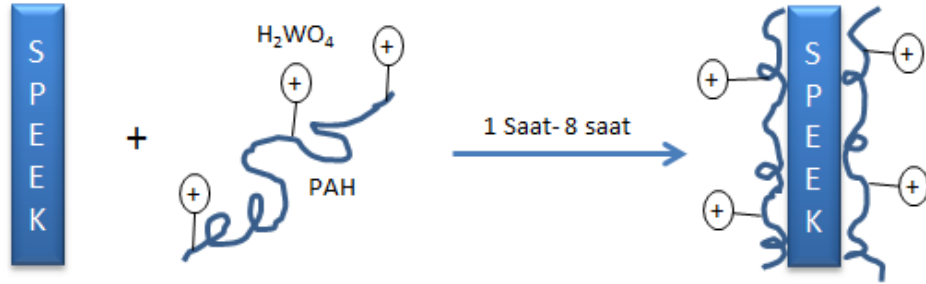
SiO₂ katkılı kompozit SPEEK membranların hazırlanması için önce pellet haldeki SiO₂ öğütülerek toz haline getirilmiştir. Takiben %1 SiO₂ katkılı kompozit SPEEK membran hazırlamak için 0,05 gr SiO₂, %5 SiO₂ katkılı kompozit SPEEK membran hazırlamak için 0,25 gr SiO₂ 5'er ml DMAC içinde 1 saat ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra her ikisinde 0,5 gr SPEEK ilave edilerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında kuvvetli bir şekilde 1 gün süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler teflon kalıplara dökülerek 1 gece boyunca oda şartlarında bekletilmiştir. Teflon kalıptaki çözeltiler vakum etüvünde 90°C'de 12 saat kurutulduktan sonra teflon kalıptan kaldırılarak %1 SiO₂ katkılı kompozit SPEEK membran ve %5 SiO₂ katkılı kompozit SPEEK membran elde edilmiştir.

3.2.4. LbL Kompozit SPEEK Membranların Hazırlanması

Polielektrolit çözeltileri hazırlanırken, kaynaklarda belirtilen [64-65] 10⁻¹-10⁻³ monomol aralığı tercih edilmiş ve polialilamin hidroklorit (PAH) çözeltisi 10⁻² monomol hazırlanmıştır. Monomol olarak ifade edilen konsantrasyon değeri, tekrarlayan

monomer zincirinin molekül ağırlığını ifade etmektedir. Polielektrolit çözeltinin pH ayarları için hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Polielektrolit çözeltinin pH değeri 5,5 olarak ayarlanmıştır. Bu şartar altında 10^{-2} monomol PAH çözeltisi hazırlanmış ve LbL tabakalı kompozit membranların geliştirilmesinde kullanılmıştır.

100 ml PAH çözeltisine 0,1 mol tungstik asit (H_2WO_4) ilave edilerek 2 saat manyetik karıştırıcıda ve 1 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan polielektrolit çözeltiye, saf sPEEK membranlar 1 saat, 2 saat ve 8 saat sürelerinde daldırılmıştır. Daldırma işlemi sonunda yıkanan membranlar 1 saat destile su içinde bekletilmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şekil 3.7’de sPEEK membran üzerine LbL tekniği ile polielektrolit tabakasının oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.7: LbL yöntemi ile sPEEK modifikasyonunun şematik gösterimi.

3.3. NAFION MEMBRANIN HAZIRLANMASI

3.3.1. Nafion Ön İşlem

Nafion membranın kullanılmadan önce aktive edilmesi ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla ön işlem gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla; 4 cm×4 cm boyutlarında kesilen Nafion®117 membran 30 dk boyunca 80°C sıcaklıktaki ağırlıkça %5’lik hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisinde bekletilmiş, takiben yine aynı sıcaklıktaki deiyonize su içerisinde 30 dk muamele edilmiştir. Daha sonra membran %8’lik sülfirik asit (H_2SO_4) çözeltisinde aynı sıcaklıkta tekrar 30dk boyunca işlem görmüştür. Son olarak membran

deiyonize su içerisinde 80°C’de 30 dk bekletilen membran, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

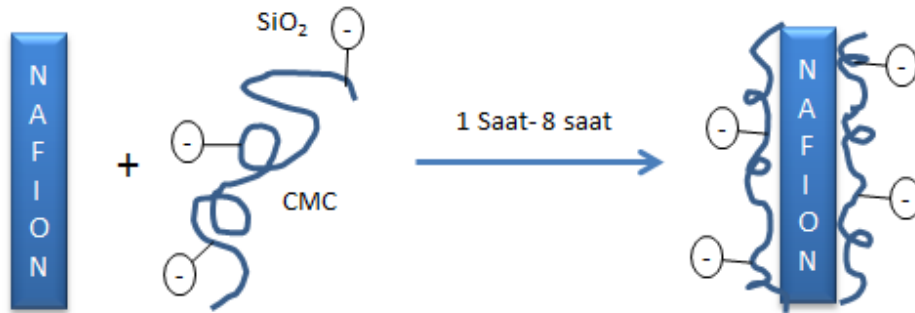
3.3.2. LbL Kompozit Nafion Membran Hazırlanması

3.3.2.1. Polielektrolit Olarak PAH ve Tungstik Asit Çözeltisinin Kullanıldığı Kompozit Membranlar

Bölüm 3.2.4.’de anlatıldığı gibi hazırlanan PAH ve Tungstik asitten oluşan polielektrolit çözelti kullanılarak ön işlem uygulanmış Nafion®117 membranlar 1 saat, 2 saat, 5 saat ve 8 saat boyunca bu çözeltiliye daldırılmıştır. Hazırlanan tek tabakalı LbL kompozit Nafion membranlar destile su ile yıkandıktan sonra 1 saat destile su içinde bekletilmiştir ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.3.2.2. Polielektrolit Olarak CMC ve SiO₂ Çözeltisinin Kullanıldığı Membranlar

1 gr CMC 100 gr suda çözünerek hazırlanan %1’lik 100 ml CMC içerisine 0,1 mol SiO₂ ilave edilerek 1 saat ultrasonik karıştırıcıda 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve polielektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan polielektrolit çözeltisine ön işlem uygulanmış Nafion®117 membran 2 saat, 5 saat ve 8 saat süre ile daldırılarak bekletilmiş ve kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan tek tabakalı LbL kompozit Nafion membranlar destile su ile yıkandıktan sonra 1 saat destile su içinde bekletilmiştir ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şekil 3.8’de LbL hidrojen bağlama (LbL hydrogen bonding) yöntemiyle CMC ve SiO₂ karışımından oluşan polielektrolit çözelti ile kompozit membran üretilmesinin şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 3.8: LbL hidrojen bağlama yöntemi ile Nafion modifikasyonunun şematik gösterimi.

Tablo 3.1’de tez kapsamında hazırlanan sPEEK, kompozit sPEEK ve kompozit Nafion membranların kodlaması gösteren tablosu gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Hazırlanan membranların kodlanması.

Hazırlanan Membran	Membran Kodu
sPEEK	sPEEK
PAH ve Tungstik asit çözeltisinde 1 saat bekletilmiş sPEEK membran	sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _1
PAH ve Tungstik asit çözeltisinde 2 saat bekletilmiş sPEEK membran	sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _2
PAH ve Tungstik asit çözeltisinde 8 saat bekletilmiş sPEEK membran	sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _8
%1 OMMT katkılı sPEEK membran	sPEEK_OMMT_1
%1 tungstik asit katkılı sPEEK membran	sPEEK_ H ₂ WO ₄ _1
%5 tungstik asit katkılı sPEEK membran	sPEEK_ H ₂ WO ₄ _5
%1 SiO ₂ katkılı sPEEK membran	sPEEK_ SiO ₂ _1
%5 SiO ₂ katkılı sPEEK membran	sPEEK_ SiO ₂ _5
Nafion®117	Nafion
PAH ve Tungstik asit çözeltisinde 1 saat bekletilmiş Nafion membran	Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _1
PAH ve Tungstik asit çözeltisinde 2 saat bekletilmiş Nafion membran	Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _2
PAH ve Tungstik asit çözeltisinde 5 saat bekletilmiş Nafion membran	Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _5
PAH ve Tungstik asit çözeltisinde 8 saat bekletilmiş Nafion membran	Nafion-PAH/H ₂ WO ₄ _8
CMC ve SiO ₂ çözeltisinde 2 saat bekletilmiş Nafion membran	Nafion-CMC/SiO ₂ _2
CMC ve SiO ₂ çözeltisinde 5 saat bekletilmiş Nafion membran	Nafion-CMC/SiO ₂ _5
CMC ve SiO ₂ çözeltisinde 8 saat bekletilmiş Nafion membran	Nafion-CMC/SiO ₂ _8

3.4. MEY HAZIRLAMA

3.4.1. Mikro Gözenekli Tabaka Mürekkebi Hazırlanması

Gaz difüzyon tabakalarının hidrofobik özelliğini ve gaz dağıtım özelliğini geliştirmek amacıyla önce gaz difüzyon tabakası üzerine mikro gözenekli tabaka uygulanmıştır. Bu amaçla, Vulcan XC, teflon çözeltisi ve izopropil alkol belirli oranlarda kullanılarak mikro gözenekli tabaka mürekkebi hazırlanmıştır. Karışımın yarım saat boyunca ultrasonik banyoda ve yarım saat manyetik karıştırıcıda homojen dağılması sağlanmıştır. $0,5-2 \text{ mg.cm}^{-2}$ karbon ve %15-35 teflon içeriklerine sahip olacak gaz difüzyon tabakaları için mürekkebin içeriklerinin oranları belirlenmiştir.

3.4.2. Katalizör Mürekkebinin Hazırlanması

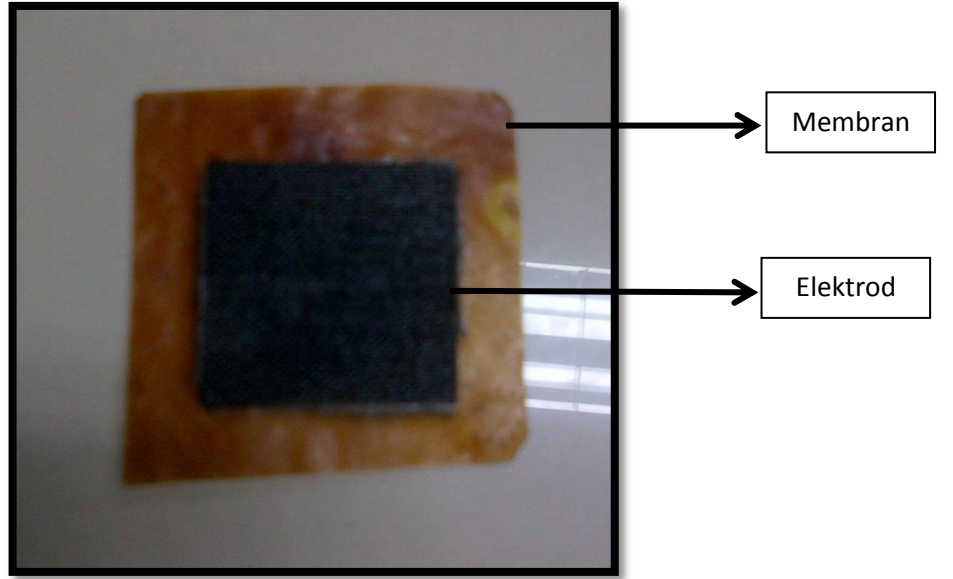
Anot tarafı katalizör tabakası için kumaş karbon destek üzerine platin-rutenyum yüklenmiş katalizörler, %5'lik Nafion çözeltisi ve izopropil alkol kullanılarak katalizör mürekkepleri hazırlanmıştır. Katalizörün 3 mg/cm^2 oranında karbon destek üzerine (2,4cm x 2,4cm) dağılması için platin-rutenyum/karbon oranı %20 olan katalizörden 86,4 gr kullanılmıştır. Öncelikle Nafion çözeltisi ve katalizör karıştırılarak bir saat ultrasound banyoda dispersiyon sağlanmıştır. Daha sonra izopropil alkol de karışıma katılarak bir saat manyetik karıştırma ile dispersiyona devam edilmiştir. Katot tarafı için ise hazır platin-karbon yüklenmiş gaz difüzyon destek tabakası kullanılmıştır.

3.4.3. Membran-Elektrot Yığın Hazırlanması (MEY)

Tez çalışmasında hazırlanan membranlardan; Nafion, CMC ve SiO_2 polielektrolit çözeltisinde 8 saat bekleyen LbL kompozit Nafion, saf sPEEK, PAH ve tungstik asit polielektrolit çözeltisinde 2 saat bekletilmiş LbL kompozit sPEEK ve %5 tungstik asit katkılı kompozit sPEEK membranlardan MEY hazırlanmıştır.

MEY'lerin hazırlanmasında öncelikli olarak mikro gözenekli tabaka oluşturulmuştur. Mikro gözenekli tabaka mürekkebi resim fırçası vasıtasıyla gaz difüzyon tabakası üzerine ısıtıcı üzerinde süreki kurutma yapılarak tatbik edilmiştir. Mikro gözenekli tabaka yüklenmiş gaz difüzyon tabakaları 350°C 'de yarım saat boyunca sinterlenmiştir.

Takiben mikro gözenekli tabaka yüklenmiş gaz difüzyon tabakalarının üzerine Pt-Ru/C kullanılarak hazırlanmış olan katalizör mürekkebi yine ısıtıcı üzerinde sürekli kurutma yapılarak fırça ile sürme yöntemi ile yüklenmesi yapılmıştır. Membran elektrot yığınları, 4 cm × 4 cm boyutlarında kesilen membranlar üzerine katalizör yüklenerek hazırlanmış gaz difüzyon tabakaları sıcak pres altında 210°C’de 250 Psi basınç ve 3 dk baskı süresi ile basılarak hazırlanmıştır [66]. Şekil 3.9’da SPEEK membran kullanılarak hazırlanan MEY sunulmuştur.



Şekil 3.9: sPEEK membran kullanılarak hazırlanan MEY.

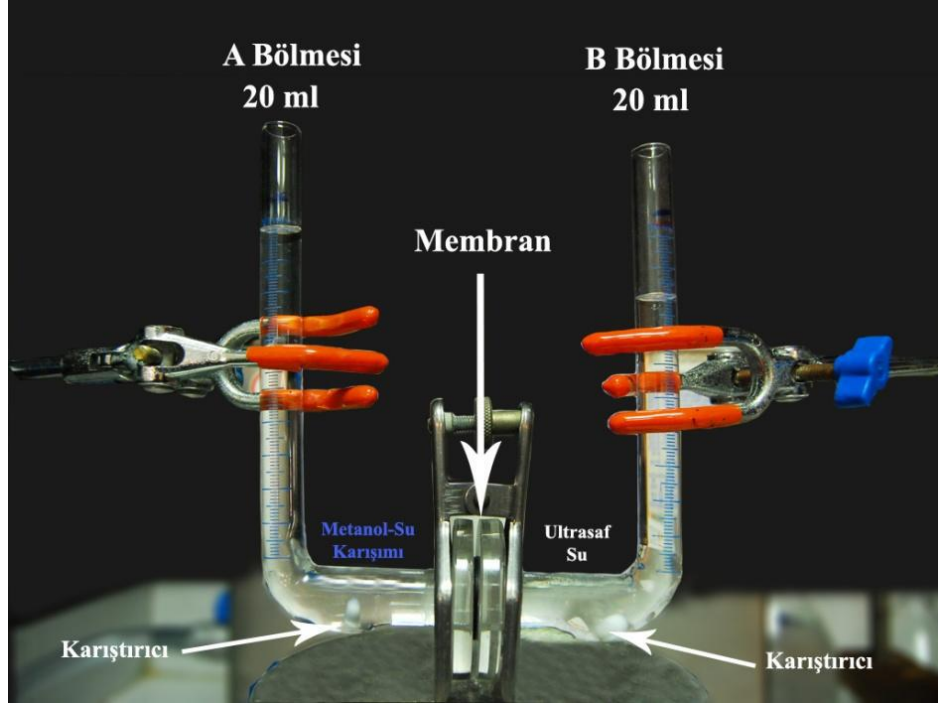
3.5. ANALİZLER

Tez kapsamında hazırlanan membranların karakterizasyonu ve performans testleri için aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

3.5.1. Metanol Geçirgenliği

Metanol geçirgenlik testleri Şekil 3.10’da gösterilen “U” şeklindeki özel olarak tasarlanmış difüzyon hücresi kullanılarak, kaynaklarda [67,68] belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde iki bölme içeren difüzyon hücresinin B bölümü ultra saf su ile A bölümü ise aynı hacimdeki 10 M metanol çözeltisi ile doldurulmuştur. Analizi yapılacak membran, bu iki bölme arasına yerleştirilmiş ve sızdırmazlık

sağlamak amacıyla cam bölmeler arasında o-ring konularak sistem sıkıca birleştirilmiştir. Difüzyon hücresinin her iki bölümündeki sıvılar deneme boyunca karıştırılarak olası bir konsantrasyon polarizasyonunun önlenmesine çalışılmıştır.



Şekil 3.10: Metanol geçirgenlik testinde kullanılan difüzyon hücresi.

Metanol bölgesinden ultra saf su bölgesine difüzlendi metanol miktarı yani su bölgesindeki metanol konsantrasyonu zamanın bir fonksiyonu olarak denklem 3.2’de verilen eşitlik ile ifade edilmektedir [69].

$$C_{B(t)} = A \times P \times C_{A_0} \frac{(t - t_0)}{V_B \times L}$$

(3.2)

Bu denklemde;

C_{A_0} : Metanolün başlangıç konsantrasyonu (M),

$C_{B(t)}$: Zamana bağlı olarak B bölgesindeki metanol konsantrasyonu (M),

V_B : B bölgesindeki sıvının hacmi (mL),

A : Membranın alanı (cm²),

L : Membranın kalınlığı (cm),

P : Geçirgenlik hızı ($\text{cm}^2.\text{sn}^{-1}$).

Ultra saf su bölmesindeki metanol konsantrasyonu ($C_{B(t)}$) zamana bağlı olarak Zeissler marka kırılma indisi cihazıyla tayin edilmiştir. Bunun için öncelikle konsantrasyonları belli metanol çözeltilerinin kırılma indisi değerleri tayin edilmiş ve bu değerler kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak, belirli zaman aralıklarında B bölmesinden şırınga ile çekilen 1 mL hacmideki sıvıların kırılma indisi değerlerine karşılık gelen konsantrasyon değerleri tayin edilmiştir. Takiben, $C_{B(t)}$ ve zaman arasında çizilen grafiğin eğiminden metanol geçirgenlik hızları hesaplanmıştır.

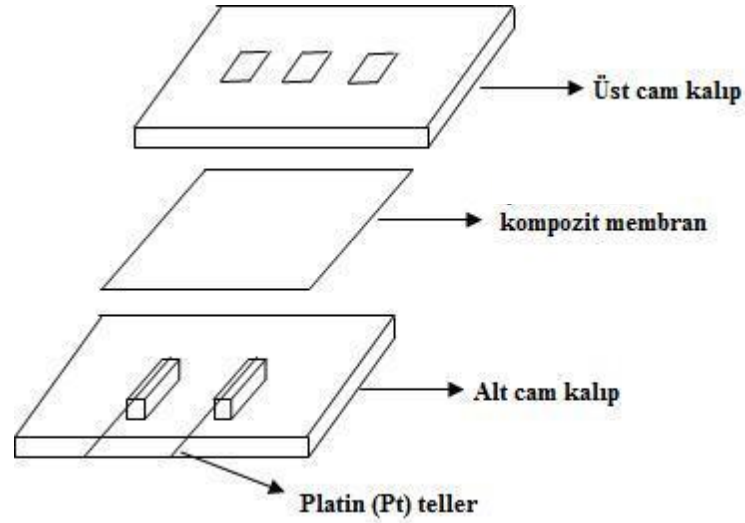
3.5.2. Proton İletkenliği (Empedance) Ölçümü

Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan membranlarda aranılan en önemli özelliğin yüksek proton iletkenliği olmasından dolayı hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik testleri gerçekleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri, AC Empedans Spektroskopisi ile membranın kalınlığı yönünde iki nokta (two probe) ölçüm tekniği ile yapılmıştır.

Hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik ölçümleri şekil 3.11' de görülen Solartron 1260 Frekans Analizörü (Frequency Response Analyzer-FRA) ve Solartron 1296 Dielektrik Arayüz (Dielectric Interface) kullanılarak 20 MHz -1 Hz frekans aralığında, 10 mV akım altında, oda sıcaklığında ve ultra saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir. İki nokta yöntemi kullanılarak proton iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği hücreye ait basit bir gösterim şekil 3.12' de sunulmuştur.



Şekil 3.11: AC empedans spektroskopisi analiz sistemi.



Şekil 3.12: İki nokta yöntemi kullanılarak proton iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği hücre.

Empedans spektroskopisi analizi sonucunda elde edilen veriler Z-view programı kullanılarak işlenmiş ve Nyquist eğrileri çizdirilerek membran boyunca gösterilen elektriksel direnç değerleri tespit edilmiştir.

Takiben, direnç verileri kullanılarak proton iletkenlik değerleri aşağıda verilen eşitlikten faydalanılarak hesaplanmıştır [70].

$$\sigma = \frac{L}{R \times A \times d} \quad (3.3)$$

Bu denklemde;

σ : Proton iletkenliği (S.cm⁻¹)

L : Pt elektrotlar arasındaki mesafe (cm)

d : Membranın kalınlığı (cm)

A : Membran yüzey alanı (cm²)

R : Kütle Direnci (Ω.cm⁻¹)

3.5.3. Membran Seçiciliği (Φ)

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde membranın kullanılabilirliğinin anlaşılması için membran seçiciliği değeri (Φ) önemli bir göstergedir. Φ değeri proton iletkenliğinin metanol geçirgenliğine oranı olarak hesaplanır. Bu oranın artması ile membranın DMYH uygulamasında yüksek oranda performans ve güç çıktısı vermesi beklenir.

Tez kapsamında hazırlanan membranların, bölüm 3.5.2.'de anlatıldığı şekilde bulunan proton iletkenliği değerleri, bölüm 3.5.1.'de anlatıldığı şekilde ölçülen metanol geçirgenliği değerlerine oranlanarak membran seçiciliği değerleri tespit edilmiştir.

3.5.4. İyon Değişim Kapasitesi (IEC)

Tez çalışması kapsamında hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion membranın iyon değişim kapasiteleri (IEC) tespit edilmiştir. Bunun için öncelikle tüm membranlar vakum etüvünde 65 °C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Takiben yaklaşık 0,1 gr kompozit membran yaklaşık 50 mL doymuş NaCl çözeltisine daldırılarak 48 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmiş ve membran yapısındaki protonların tuzdaki Na iyonları ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonrası, 0,01 N'lik NaOH çözeltisi

ile fenolftalein indikatörlüğü varlığında titrasyon işlemi uygulanmış ve aşağıda verilen eşitlikten iyon değişim kapasitesi (IEC) değerleri hesaplanmıştır [71].

$$IEC = \frac{V \times M}{m_{\text{örnek}}} \quad (3.4)$$

Bu denklemde;

V: Harcanan titrant (NaOH) hacmi,

M: Titrantın (NaOH) molar konsantrasyonu,

$m_{\text{örnek}}$: Membran örneğinin gr cinsinden ağırlığı.

3.5.5. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion membranların ısıl kararlılıkları şekil 3.13’de görülen, Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazı ile tayin edilmiştir.



Şekil 3.13: Termal analiz cihazı.

TGA analizlerinde önce hazırlanan tüm membranlar vakum etüvünde 65°C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Hazırlanan tüm membranların TGA analizleri kuru hava akımı altında, 25°C-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak ısıtma hızı ile TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Hazırlanan kompozit membranların yüzey ve kesit görüntüleri FEI Quanta FEG 450 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmış ve ilgili cihaza ait gösterim şekil 3.14'de sunulmuştur. Analiz öncesi numuneler altın ile kaplanmıştır. Malzemelerin yüzeylerinin, yüksek oranda büyütmelemlerle morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır.



Şekil 3.14: Taramalı elektron mikroskobu.

3.5.7. Temas Açısı Analizi

Hazırlanan kompozit membranların yüzey hidrofobitesini inceleme amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Analiz için KSV Attension THETA marka optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı kullanılmıştır. Yüzey temas açısı cihazına ait resim şekil 3.15'de sunulmuştur. Yüzey temas açısı ölçümlerinde pendant drop tekniği kullanılarak 5 mikrolitre su vasıtasıyla örnek üzerinde en az 3 noktadan ölçüm alınarak

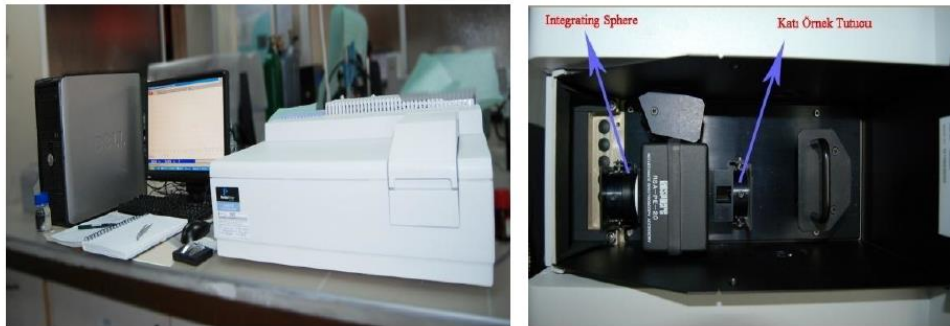
analizler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.6’da sunulan değerler sağ ve sol temas açılarını göstermektedir.



Şekil 3.15: KSV Attension THETA optik temas açısı ölçüm cihazı.

3.5.8. UV-visible Spektroskopi Analizi

UV-visible spektroskopisi LbL kompozit Nafion membranların hazırlanmasında, polielektrolit tabakaların Nafion membran yüzeyine kaplanmasını takip etmek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 3.16’da analizlerde kullanılan Perkin Elmer Lambda 35 marka UV-visible spektroskopisi ve doğrudan katıdan ölçüm yapılmasını sağlayan “integrating sphere” parçası görülmektedir. Analizi yapılacak kompozit membranlar, 200-800 nm dalga boyu aralığında incelenmiş ve belirli dalga boyu aralıklarında gösterdikleri absorbans değerleri tayin edilerek kaplama gelişimi takip edilmiştir.

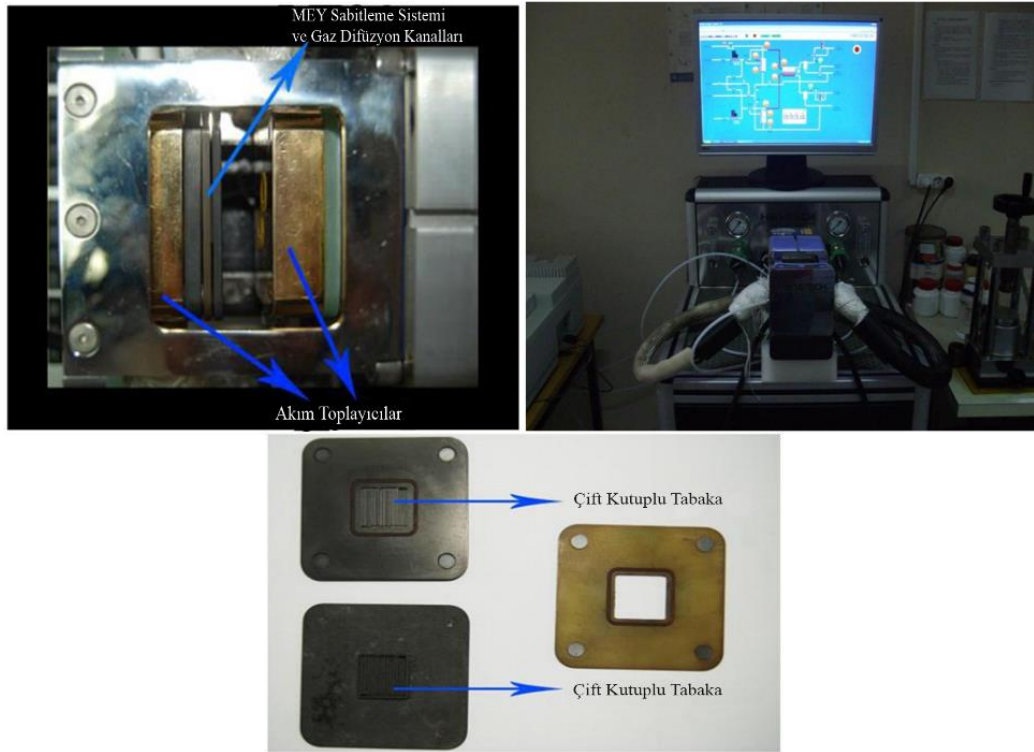


Şekil 3.16: UV-vis spektrofotometresi ve “integrating sphere” parçası.

3.5.9. Açık Devre Voltajı (OCV)

Yakıt hücresinden akım çekilmeksizin, anot ve katot arasındaki elektriksel potansiyel farkına açık devre voltajı (open circuit voltage (OCV)) denir. OCV, anot ve katotta ayrı ayrı meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların oluşturdukları potansiyel farkının herhangi bir tersinmez durum olmadan (akım çekilmeyen, direnç uygulanmayan ve hiçbir kaybın olmadığı durum için) ulaşabilen maksimum volt değeridir.

Tez çalışmaları kapsamında tamamı otomatik ve yakıt olarak hem hidrojen hem de metanol kullanılan HENATECH marka PEMYH tek hücre istasyonu kullanılmıştır. Kullanılan tek hücre sistemine ait resimler Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17: Tek Hücreli PEM yakıt hücresi test istasyonu ve sistem ekipmanları.

Bölüm 3.4.’de belirtildiği gibi hazırlanan membran elektrot yığınlarının (MEY) hücre performansına ait denemeler gerçekleştirilip açık devre potansiyeli değerleri tespit edilmesi için HENATECH marka PEMYH tek hücre istasyonu kullanılmıştır. Ölçüm

koşullarının belirlenmesi için daha önce grubumuzun yaptığı optimizasyon çalışmalarında belirlenen şartlar kullanılmıştır [66]. Standart hücre koşullarında tez kapsamında hazırlanan farklı membranların OCV değerleri ölçülmüştür.

Cihaz çalışmaya başlamadan önce anot ve katot ısıtma hatlarından yabancı gazların uzaklaşması için azot gazı geçirilmiştir. Daha önce yapılan optimizasyon sonuçlarına göre anot kısmına metanol besleme debisi 10 ml.dk^{-1} , kuru hava besleme debisi 300 ml.dk^{-1} , hücre basıncı 3 bar ve hücre sıcaklığı 55°C olarak ayarlanmıştır. Doğrudan metanol yakıt hücresi ön denemesi için yapılan çalışmada yakıt besleme anından itibaren yaklaşık 3 saat sonra sistem dengeye geldikten sonra ölçümler alınmıştır.

4.BULGULAR

Tez çalışmaları kapsamında kabul edilebilir proton iletkenliği seviyesinde gelişmiş metanol bariyer özelliğine sahip membranlar üretilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamdaki çalışmaları genel hatlarıyla ticari Nafion esaslı membranın inorganik katkı maddeleri ve LbL yöntemiyle modifikasyonu şeklinde özetleyebiliriz. Yine Nafion'a alternatif elektrolit olarak sPEEK esaslı membran, sPEEK membrana inorganik katkılı kompozit membran ve LbL yöntemiyle modifikasyonu olarak tanımlayabiliriz. Her iki yöntemde de hazırlanan membranların karakterizasyonları için sırasıyla Empedans analiz spektroskopisi tekniği ile proton iletkenlikleri, kendi geliştirdiğimiz bir sitemle metanol geçirgenliği, termal gravimetrik analiz cihazı ile ısıl analizi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey morfolojisi, yüzey temas açısı ölçümü ile yüzey hidrofilitesi ve UV analizleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak hazırlanan membranların iyon değişim kapasiteleri ve açık devre voltajı (OCV, open circuit voltage) değerleri incelenmiştir. Takip eden bölümde yukarıda verilen membran türlerinin karakterizasyonu sistematik biçimde tartışılmıştır.

4.1. METANOL GEÇİRGENLİĞİ VE PROTON İLETKENLİKLERİ

Doğrudan metanol yakıt hücresi için daha kalın (175 mikron) olması sebebiyle Nafion® 117 ticari membranı kullanılmıştır. Bu membranın proton iletkenliği 67,1 mS/cm ve metanol geçirgenliği $5,11 \times 10^{-5}$ cm²/sn olarak tayin edilmiştir. Bu değer gerek grubumuzun daha önce gerçekleştirdiği çalışmalar gerekse de literatürde verilen değerlerle uyumlu gözükmektedir. Değerler tablo 4.1'de sunulmuştur.

Bu kapsamda Nafion'un yüksek metanol geçisi nedeni ile göstermiş olduğu düşük hücre performansını arttırmak için inorganik katkıların Nafion yapısına ilavesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tabakalı kaplama (LbL) yöntemi kullanılarak bir katyonik polielektrolit içerisinde inorganik dolgu maddesi dağıtılarak iyonik etkileşimlerle ince bir film halinde Nafion membran yüzeyine kaplanmıştır.

Çalışmalarda katyonik elektrolit olarak poliallilamin hidroklorit (PAH) kullanılmış, ayrıca LbL hidrojen bağlama yöntemi için CMC kullanılmıştır. İnorganik katkı maddesi olarak ise tungstik asit ve SiO₂ kullanılarak hazırlanan membranın proton iletimi, metanol geçirgenliği ve membran seçicilik değerlerine etkileri incelenmiştir.

Bir seri çalışmada; Nafion üzerine tungstik asit içeren ince film kaplanması için PAH ve Tungstik asiti içeren katyonik polielektrolit çözeltisi farklı sürelerde Nafion[®] 117 destek üzerine kaplanmıştır. Kaplama süresi olarak 1 saat, 2 saat, 5 saat ve 8 saat daldırma zamanları kullanılmıştır. Yüzeyinde tungstik asit içeren kompozit Nafion membranların metanol geçirgenliği değerlendirildiğinde saf Nafion[®] 117 membrana göre metanol geçirgenliği değerlerinin belirgin şekilde düştüğü gözlenmiştir. Nafion[®] 117'nin 1 saat boyunca PAH ve tungstik asit karışımından oluşan katyonik polielektrolit çözeltisinde bekletilmesiyle hazırlanan kompozit membranın metanol geçirgenliği hızı $4,17 \times 10^{-5}$ cm²/s iken 8 saat bekletilmesi durumunda metanol geçirgenliği hızının değeri $3,58 \times 10^{-5}$ cm²/s değerine düşmüştür. Söz konusu kompozit membranların iletkenlikleri incelendiğinde beklenildiği üzere artan tabaka kalınlığına bağlı olarak (daldırma süresinin artmasına bağlı olarak tabaka kalınlığının arttığı düşünülmektedir) proton iletim değerlerinin düştüğü ve 8 saat daldırma sonucunda hazırlanan kompozit yapılı ürünün 37,4 mS/cm proton iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Tablo 4.2'de ilgili sonuçlar gösterilmiştir.

Diğer bir seri çalışmada; tungstik asit yerine inorganik malzeme olarak SiO₂ kullanılmış ve SiO₂'nin polielektrolit çözeltisinde iyi dağılmasını sağlama amacı ile daha yüksek vizkoziteye sahip CMC tercih edilmiştir. CMC ile Nafion arasında hidrojen bağı oluşumuyla bir kaplanma meydana gelmektedir. SiO₂ içeren CMC'nin Nafion üzerine 2 saat süreyle kaplanması durumunda metanol geçirgenliği değerinde düşüş olmuş ancak iletkenlik değeri de önemli oranda düşmüştür. Önemli parametrelerden biri olan daldırma süresinin 2 saatten 8 saate çıkarılması ile hazırlanan Nafion'un metanol bariyer özelliğinin saf Nafion'a göre geliştiği ancak buna karşın iletkenlik değerinin önemli oranda düştüğü tespit edilmiştir. Tablo 4.3'de ilgili sonuçlar sunulmuştur.

Ticari Nafion membranının maliyetinin yüksek olması, 100°C üzerinde dehidrate olarak yüksek sıcaklıklarda yakıt hücrelerinde kullanımının mümkün olmaması, metanol ile etkileşime girerek boyutsal değişime uğraması gibi nedenlerden dolayı Nafion'a alternatif olarak araştırılmakta olan sPEEK yapısında membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

sPEEK yapısında polimer hazırlamak için ticari olarak temin edilen PEEK bölüm 3.2.1.'de anlatıldığı şekliyle sülfonasyona tabi tutulmuş ve hazırlanan sPEEK yapısındaki ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu ürünlerin karakterizasyonunda IEC ve TGA analizleri yapılarak yapıya ilave edilen sülfonik asit gruplarının miktarı ve varlığı tespit edilmiş, sülfonasyon sonucunda PEEK omurgası üzerinde sülfonik asit gruplarının başarı ile yerleştirildiği saptanmıştır. Bu kapsamda sPEEK membranın iletkenliği 43,2 mS/cm, metanol geçirgenliği ise $2,23 \times 10^{-5}$ cm²/sn olarak tespit edilmiştir.

Nafion membrana alternatif olarak sunulan sPEEK'in membran seçicilik değerini geliştirmek amacı ile iki yöntem kullanılarak inorganik katkılı kompozit sPEEK membranlar hazırlanmıştır. Birinci yöntemde sPEEK membran içerisine doğrudan %1 tungstik asit, %5 tungstik asit, %1 SiO₂, %5 SiO₂, %1 OMMT ve %5 OMMT ilavesi ile inorganik katkılı membranlar elde edilmiştir. %5 OMMT kullanımı durumunda hazırlanan kompozit sPEEK membranın son derece kırılgan olması durumu nedeni ile %1 OMMT katkılı kompozit sPEEK film hazırlanmış ve metanol geçirgenliğinin $4,20 \times 10^{-5}$ cm²/sn olduğu hesaplanmıştır. Buna karşın iletkenlik değeri ise önemli oranda düşerek 18,3 mS/cm olarak belirlenmiştir. OMMT'nin yanı sıra SiO₂ katkılı sPEEK filmlerinde iletkenlik değerleri belirgin biçimde azalmıştır. %1 oranında SiO₂'nin sPEEK içinde dağıtılması ile hazırlanan membranın proton iletkenliği 13,5 mS/cm iken %5 SiO₂ katkılı kompozit sPEEK membranın proton iletkenliği 15,1 mS/cm olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, saf sPEEK filmin proton iletkenlik değerine göre (43,2 mS/cm) iletkenlik değerinin üçte biri oranında düştüğünü göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar üzerine proton iletiminde gözlenen düşüşün tolere edilmesi amacı ile proton

iletimi de sağlayabilecek tungstik asit kullanılmış ve %5 tungstik asit içeren kompozit sPEEK ürünün proton iletkenliğinin 36,5 mS/cm olduğu tespit edilmiştir. Tungstik asit ile birlikte sPEEK yapısına göre proton iletimi değerinde gözlenen düşüş yavaşlamasına karşın metanol geçirgenliği değeri $2,23 \times 10^{-5}$ cm²/sn seviyesinden $3,55 \times 10^{-5}$ cm²/sn seviyesine yükselmiştir.

Diğer bir seri çalışmada yüksek proton iletkenliği veren tungstik asitin sPEEK üzerine LbL yöntemi ile kaplanması için PAH ve Tungstik asitten oluşan bir çözelti karışımı kullanılarak sPEEK esaslı kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu membranların hazırlanmasında daldırma süresi olarak 1-8 saat aralığı tercih edilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan membranlar için elde edilen iletkenlik değerleri 18 mS/cm ile 36,5 mS/cm arasında değişmektedir. Metanol geçirgenlik değerleri incelendiğinde saf sPEEK'e göre biraz düşük veya benzer metanol geçirgenliği değerleri hesaplanmıştır. Saf sPEEK'in metanol geçirgenliği $2,23 \times 10^{-5}$ cm²/sn iken saf sPEEK' in 1 saat boyunca PAH ve tungstik asit karışımında bekletilmesi ile hazırlanan kompozit membranın metanol geçirgenliği $1,84 \times 10^{-5}$ cm²/sn değerine düşmüştür. İlginç olarak sPEEK'in PAH ve tungstik asit içinde bekleme süresinin uzunluğuna bağlı olarak metanol geçirgenliği değeri $2,4 \times 10^{-5}$ cm²/sn seviyesine yükselmiştir.

4.2. MEMBRAN SEÇİCİLİĞİ (Φ)

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde elektrolitin kullanılabilirliğinin bir ölçüsü olan membran seçiciliği (proton iletkenliği/metanol geçirgenliği) değeri saf Nafion için hesaplanarak $1,31 \times 10^3$ S.sn/cm³ olarak belirlenmiştir.

Tez çalışmasında Nafion® 117 üzerine tungstik asit içeren ince film kaplanması için PAH ve tungstik asiti içeren katyonik polielektrolit çözeltisi 1 saat, 2 saat, 5 saat ve 8 saat daldırma sürelerinde Nafion® 117 destek üzerine kaplanmıştır. Nafion esaslı LbL kompozit membranların membran seçicilik değerleri değerlendirildiğinde Nafion membran için bulunan değere göre membran seçiciliğinin $1,31 \times 10^3$ S.sn/cm³ iken 8 saat

sonunda membran seçicilik değerinin düştüğü ve $1,04 \times 10^3$ S.sn/cm³ seviyesine gerilediği bulunmuştur.

Diğer bir seri çalışmada, tungstik asit yerine SiO₂ ve PAH yerine de daha yüksek viskoziteye sahip CMC kullanılarak hazırlanan polielektrolit çözeltiye farklı sürelerde saf Nafion'un daldırılmasıyla LbL kompozit membranlar üretilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda SiO₂ içeren CMC'nin Nafion üzerine 2 saat süreyle kaplanması durumunda metanol geçirgenliği hemen hemen aynı kalmış ancak iletkenlik değeri önemli oranda düşmüştür. Bu sebeple, membran seçicilik değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Daldırma süresinin 2 saatten 8 saate çıkarılması ile hazırlanan kompozit membranların metanol bariyer özelliğinin saf Nafion'a göre geliştiği ancak buna karşın iletkenlik değerinin önemli oranda düştüğü tespit edilmiştir. Sonuç olarak, daha uzun süreli tabakalı kaplama yapılan kompozit membranın membran seçicilik değerinin düştüğü ve bunun da proton iletkenlik değerindeki düşüşten kaynaklandığı görülmüştür.

Nafion'a alternatif olarak hazırlanan sPEEK membranın iletkenliği 43,2 mS/cm, metanol geçirgenliği ise $2,23 \times 10^{-5}$ cm²/sn olarak tespit edilmiştir. Böylelikle membran seçicilik değeri $1,94 \times 10^3$ S.sn/cm³ olarak bulunmuş ve ilgili sonuçlar Tablo 4.1'de sunulmuştur. Membran seçicilik değerini arttırmak için sPEEK membran içerisine doğrudan %1 tungstik asit, %5 tungstik asit, %1 SiO₂, %5 SiO₂, %1 OMMT ve %5 OMMT ilavesi ile hazırlanan membranların seçicilikleri incelenmiştir. %1 OMMT katkılı sPEEK esaslı membranın metanol geçirgenliğinin $4,20 \times 10^{-5}$ cm²/sn olduğu hesaplanmıştır. İletkenlik değeri ise önemli oranda düşerek 18,3 mS/cm olarak belirlenmiştir. OMMT'nin yanı sıra SiO₂ katkılı kompozit sPEEK filmlerin de iletkenlik değerleri belirgin biçimde azalmıştır. %1 oranında SiO₂'nin sPEEK içinde dağıtılması ile hazırlanan membranın proton iletkenliği 13,5 mS/cm iken %5 SiO₂ katkılı sPEEK membranın proton iletkenliği 15,1 mS/cm olarak hesaplanmıştır. Saf sPEEK membrana göre proton iletkenliğinde 3'te bir oranda gözlenen bu düşüş membran seçiciliğinde de düşüşe neden olmuştur. %1 ve %5 tungstik asit ilavesi ile birlikte sPEEK yapısına göre proton iletimi değerinde gözlenen düşüş yavaşlamasına karşın metanol geçirgenliği

değerinin $2,23 \times 10^{-5}$ cm²/sn seviyesinden $3,55 \times 10^{-5}$ cm²/sn seviyesine yükselmiş bu da hazırlanan membranın seçicilik değerini olumsuz yönde etkilemiştir. İlgili sonuçlar Tablo 4.4’de gösterilmiştir.

PAH ve tungstik asit içeren bir çözeltiye daldırılarak LbL yöntemi ile kaplanan sPEEK esaslı kompozit membranların membran seçicilik değerleri incelendiğinde $9,78 \times 10^2$ S.sn/cm³ ile $1,71 \times 10^3$ S.sn/cm³ arasında değiştiği belirlenmiştir. $1,71 \times 10^3$ S.sn/cm³ değeri ile PAH ve tungstik asit çözeltisine 2 saat süreyle daldırılarak hazırlanan sPEEK esaslı kompozit membran Nafion’a alternatif olması açısından umut vericidir. İlgili sonuçlar Tablo 4.5’de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Nafion ve sPEEK membran karakterizasyon sonuçları.

Membran	Proton İletkenliği (mS/cm)	Metanol Geçirgenliği (cm ² /sn)	Membran Seçiciliği (S.sn/cm ³)
NAFİON® 117	67,1	$5,11 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^3$
sPEEK	43,2	$2,23 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^3$

Tablo 4.2: Nafion membranının LBL kaplama sürelerine göre karakterizasyon sonuçları.

PAH VE Tungstik Asite Daldırma Süresi	Proton İletkenliği (mS/cm)	Metanol Geçirgenliği (cm ² /sn)	Membran Seçiciliği (S.sn/cm ³)
NAFİON® 117	67,1	$5,11 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^3$
1 saat	42,8	$4,17 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^3$
2 saat	40,9	$4,06 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^3$
5 saat	40,7	$3,70 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^3$
8 saat	37,4	$3,58 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^3$

Tablo 4.3: Nafion membranın LBL kaplama sürelerine göre karakterizasyon sonuçları.

SiO₂ VE CMC İçine Daldırma Süresi	Proton İletkenliği (mS/cm)	Metanol Geçirgenliği (cm²/sn)	Membran Seçiciliği (S.sn/cm³)
NAFİON® 117	67,1	$5,11 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^3$
2 saat	25,3	$3,71 \times 10^{-5}$	$6,84 \times 10^2$
5 saat	20,5	$3,83 \times 10^{-5}$	$5,37 \times 10^2$
8 saat	15,9	$3,41 \times 10^{-5}$	$4,67 \times 10^2$

Tablo 4.4: Katkılı sPEEK membranların karakterizasyon sonuçları.

Membran	Proton İletkenliği (mS/cm)	Metanol Geçirgenliği (cm²/sn)	Membran Seçiciliği (S.sn/cm³)
sPEEK	43,2	$2,23 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^3$
%1 OMMT Katkılı	18,3	$4,20 \times 10^{-5}$	$4,35 \times 10^2$
%1 SiO ₂ Katkılı	13,5	$2,02 \times 10^{-5}$	$6,68 \times 10^2$
%5 SiO ₂ Katkılı	15,1	$3,25 \times 10^{-5}$	$4,67 \times 10^2$
%1 Tungstik Asit Katkılı	18,6	Tayin edilmedi	Tayin edilmedi
%5 Tungstik Asit Katkılı	36,5	$3,55 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^3$

Tablo 4.5: LBL modifiye sPEEK membranların karakterizasyon sonuçları.

PAH VE Tungstik Asite Daldırma Süresi	Proton İletkenliği (mS/cm)	Metanol Geçirgenliği (cm ² /sn)	Membran Seçiciliği (S.sn/cm ³)
sPEEK	43,2	2,23 x 10 ⁻⁵	1,94 x 10 ³
1 saat	18,0	1,84 x 10 ⁻⁵	9,78 x 10 ²
2 saat	31,7	1,86 x 10 ⁻⁵	1,71 x 10 ³
8 saat	36,5	2,40 x 10 ⁻⁵	1,53 x 10 ³

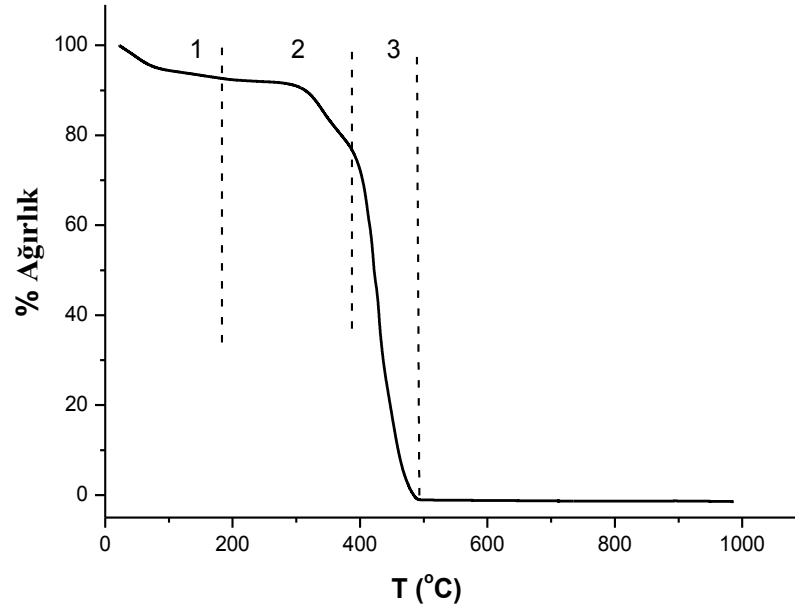
4.3.İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (IEC)

Tez kapsamında hazırlanan kompozit Nafion membran, sPEEK membran ve sPEEK esaslı kompozit membranların iyon değişim kapasiteleri (IEC) ölçülmüştür. Ticari Nafion'un IEC değeri 0,93 mek/gram olarak hesaplanırken PAH ve tungstik asit kullanılarak hazırlanan polielektrolit çözeltiye daldırılarak LbL yöntemiyle hazırlanan Nafion esaslı kompozit membranların IEC değerlerinin 0,64-0,65 mek/gram aralığına düştüğü belirlenmiştir. Bir başka seri çalışmada, polielektrolit çözelti olarak kullanılan CMC ve SiO₂ çözeltisine daldırılarak LbL yöntemiyle üretilen Nafion esaslı kompozit membranların iyon değişim kapasitesinin önemli bir biçimde düştüğü ve 8 saat bekleme sonucunda 0,1 mek/gr seviyesine gerilediği saptanmıştır.

Tez çalışmasında Nafion'a alternatif olarak hazırlanan sPEEK membranın IEC değeri 0,81 mek/gr olarak hesaplanmıştır. Gerek sPEEK gerekse de LbL modifiye ve inorganik katkılı sPEEK'in IEC değerleri karşılaştırıldığında birbirine yakın sonuçlar verdiği ve 0,81-1,3 mek/gr aralığında iyon değişim kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlarda; 1 saat süre ile PAH ve tungstik asitte daldırma ile hazırlanan sPEEK esaslı kompozit membranın IEC değeri 0,86 mek/gr iken daldırma süresinin 8 saate uzatılması hazırlanan kompozit membranın iyon değişim kapasitesi 1,3 mek/gr seviyesine yükselmiştir. IEC değerinde gözlenen bu artış hem metanol geçirgenliği hemde iletkenlik sonuçları ile örtüşmektedir.

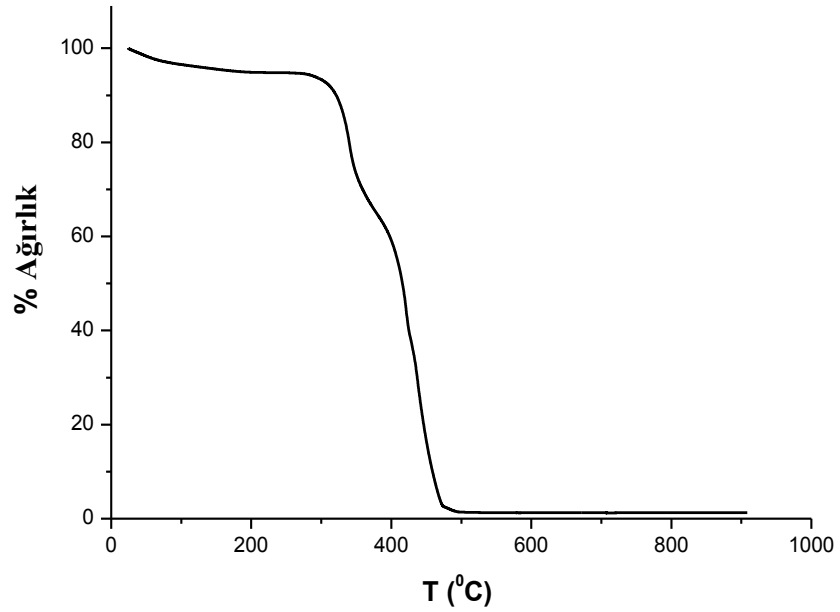
4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Saf Nafion'un hava akımı altında gerçekleştirilen TGA analizi ile ısıl ve oksidatif dayanımı incelenmiştir. Hazırlanan Nafion membranın TGA analizi benzer şekilde literatüre benzerlik göstermektedir [71]. Şekil 4.1'de verilen grafikten saf Nafion'un bozunma karakteristiğinin üç kademede meydana geldiği belirlenmiştir. Birinci kademede Nafion'un absorplamış olduğu nemin yapıdan uzaklaşması nedeni ile ağırlık kaybı gözlemlenmekte ve bu ağırlık kaybı yaklaşık 180°C'ye kadar devam etmekte takibinde sabitlenmektedir. Saf Nafion'un TGA grafiğinde gösterilen ikinci bozunma yapısındaki sülfonik asit gruplarının bozunarak yapıdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Sülfonik asit grupları 230°C-240°C aralığında yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü ve sonuncu ağırlık kaybı ise Nafion yapısındaki PTFE yapısının bozunmasından kaynaklanmakta ve yaklaşık 400°C civarında meydana gelmektedir. Şekil 4.1'de görülen bir başka sonuçta, Nafion'un havada bozunması 483°C civarında tamamlanmakta ve tüm ürün dekompoze olmaktadır.

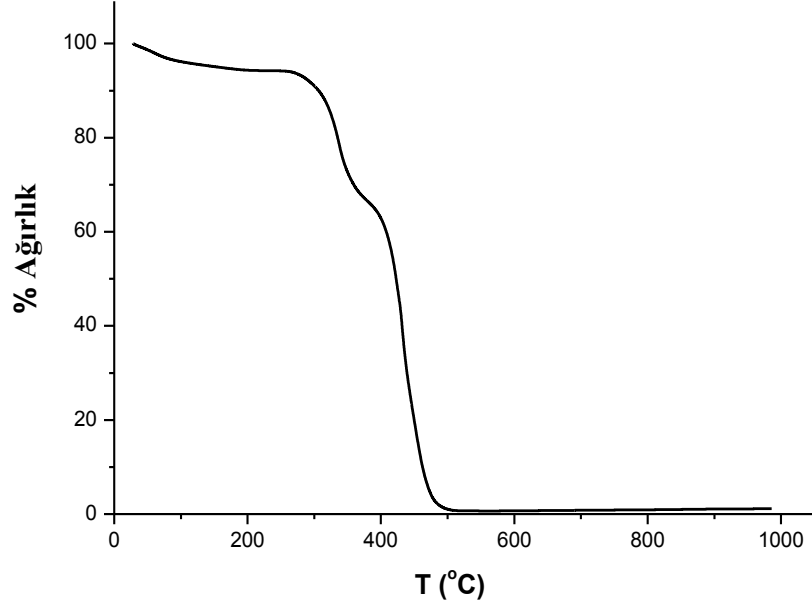


Şekil 4.1: Saf Nafion TGA grafiği.

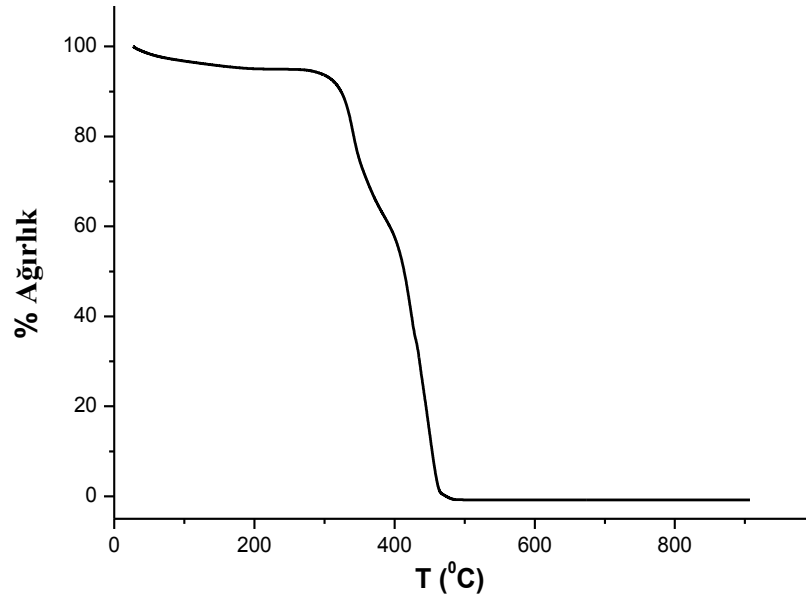
Nafion yapısına inorganik katkıların ilavesi amacı ile hazırlanan LbL kompozit membranların ısıl oksidatif dayanım grafikleri Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de sunulmuştur. Hazırlanan tüm kompozit Nafion membranların ısıl oksidatif dayanımlarının saf Nafion'a benzediği ve üç basamakta ısıl bozunmanın meydana geldiği tespit edilmiştir. Nafion kompozit membranın hazırlanması sırasında 1 saat süreyle PAH ve tungstik asit çözeltisine daldırılarak hazırlanan kompozit ürünün yaklaşık 280°C civarında sülfonik asit gurubunun bozunması nedeni ile yapısal bozunma meydana gelmiş ve 480 °C civarında bu bozunma sonlanmıştır (Şekil 4.2). Nafion'un daha uzun süreli olarak PAH ve tungstik asit karışımına daldırılması ile hazırlanan kompozit membranlarının da benzer sıcaklıklarda bozunma gösterdikleri ve saf Nafion'a göre belirgin bir farklanma olmadığı tespit edilmiştir.



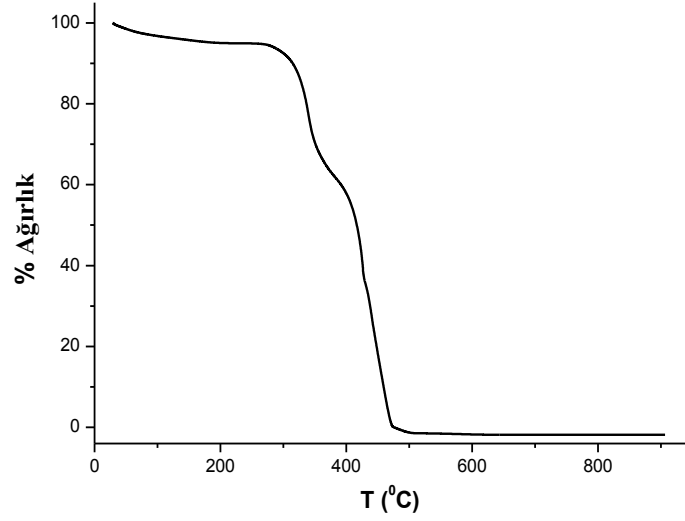
Şekil 4.2: Nafion-PAH/H₂WO₄_1 membranının TGA grafiği.



Şekil 4.3: Nafion-PAH/H₂WO₄_2 membranının TGA grafiği.

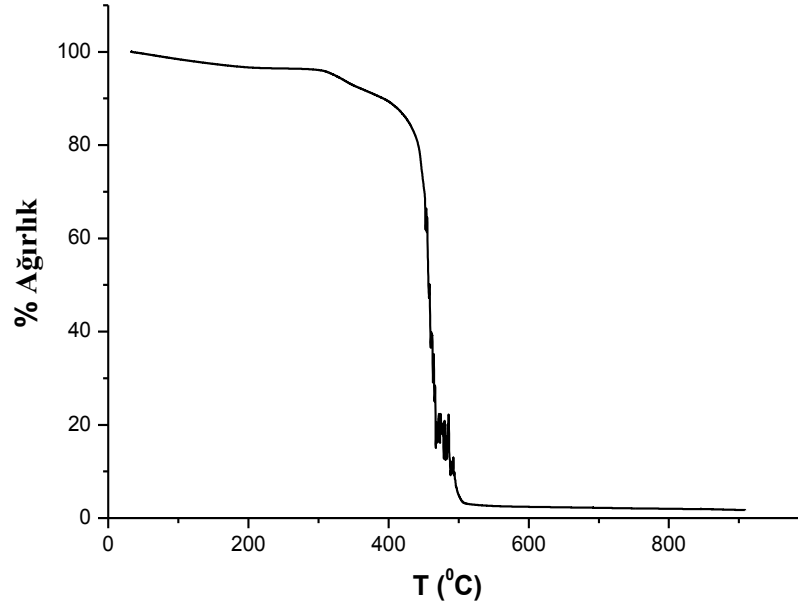


Şekil 4.4: Nafion-PAH/H₂WO₄_5 membranının TGA grafiği.

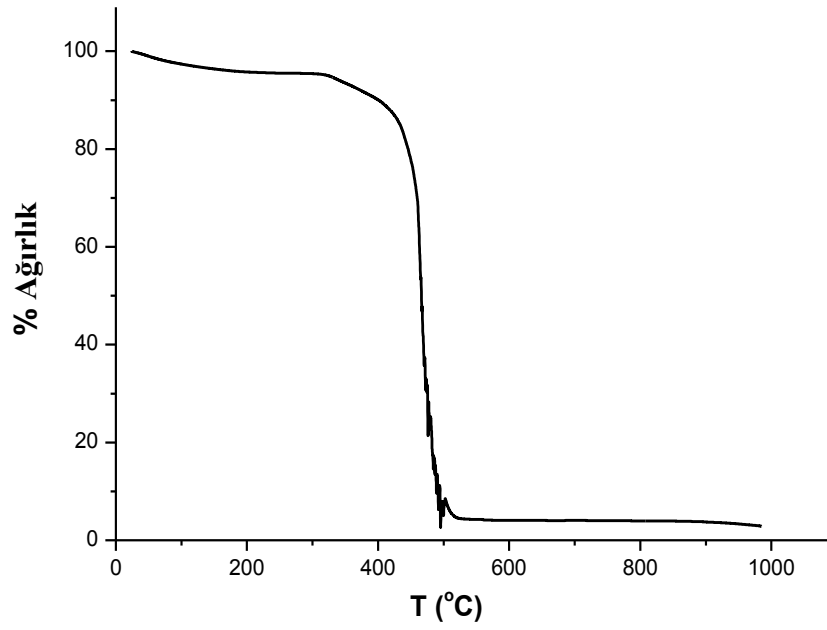


Şekil 4.5: Nafion-PAH/H₂WO₄_8 membranının TGA grafiği.

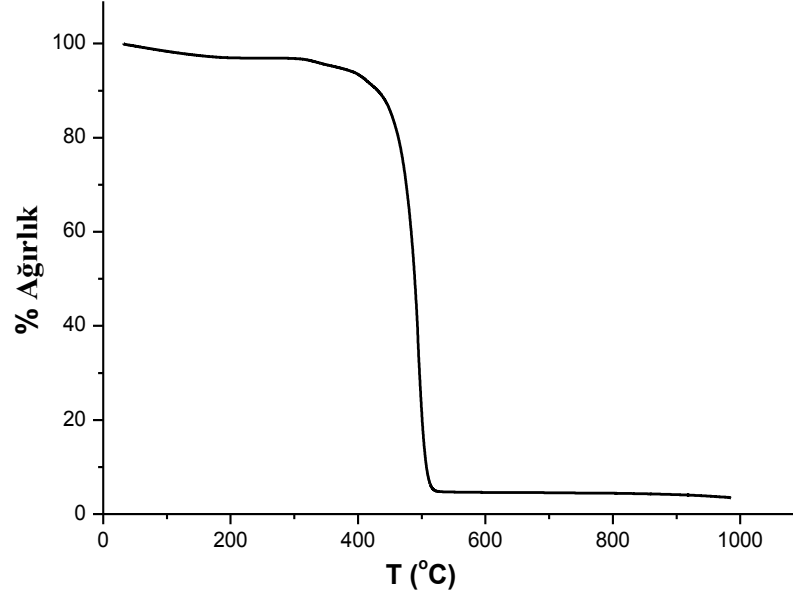
Pozitif yüklü elektrolit olarak PAH yerine CMC ve inorganik katkı maddesi olarak SiO₂ kullanılarak hazırlanan Nafion esaslı kompozit membranların ısıl dayanımları saf Nafion gibi üç kademe üzerinden meydana geldiği tespit edilmiştir. Gerek saf Nafion gerekse de PAH ve tungstik asit katkılı kompozit membranlara göre su absorpsiyonundan ileri gelen ağırlık kaybının bu tip kompozit membranlarda daha az olduğu ve genel olarak %5 civarında ağırlık kaybının meydana geldiği Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gözlenmektedir. Bununla birlikte, saf Nafion ve Nafion esaslı diğer kompozit membranlara göre ikinci bölge ağırlık kaybının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı ve 320°C civarında meydana geldiği saptanmıştır. CMC ve SiO₂ içeren karışımdan hazırlanan kompozit membranın oksidatif bozunmasının ise saf Nafion’a göre biraz daha yüksek sıcaklıklarda ve 520°C-530°C aralığında meydana geldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.6: Nafion-CMC/SiO₂_2 membranın TGA grafiği.

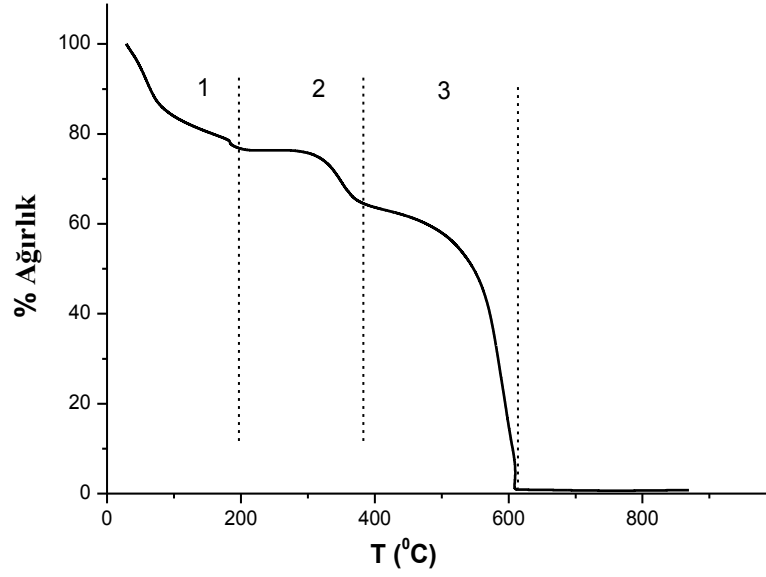


Şekil 4.7: Nafion-CMC/SiO₂_5 membranın TGA grafiği.



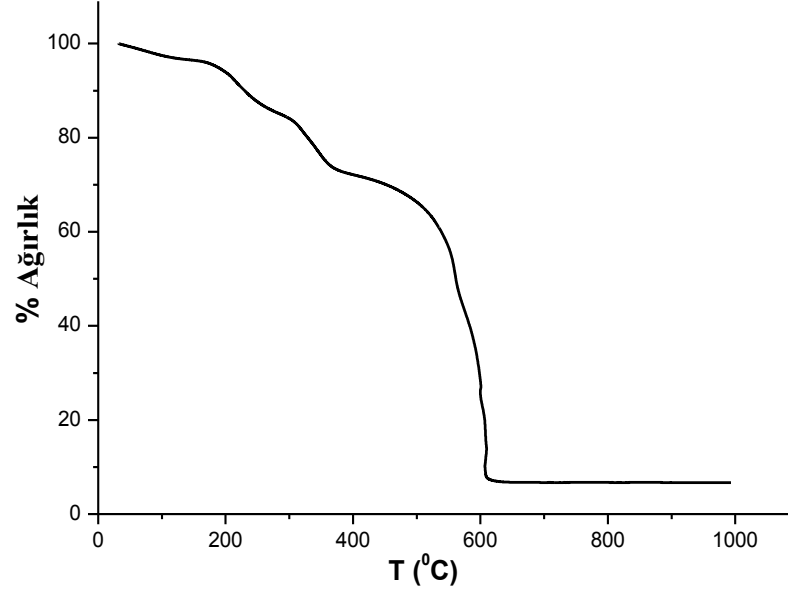
Şekil 4.8: Nafion-CMC/SiO₂_8 membranın TGA grafiği.

Tez kapsamında hazırlanan sPEEK filmin TGA eğrisi Şekil 4.9’de sunulmuştur. Saf Nafion’un ısıl bozunma davranışına benzer şekilde üç kademe bozunmanın meydana geldiği tespit edilmiştir. Buna göre yaklaşık 200°C kadar %25’lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş ardından ağırlık kaybı kararlı hale gelmiştir. Takiben 270°C -280°C aralığında yapıdaki süfonik asit grupları uzaklaşması nedeni ile ikinci bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Üçüncü kısımda ise polimer yapısının bozunması yaklaşık 380°C civarında gerçekleşmektedir. sPEEK’in bozunması yaklaşık 600°C civarında sonlanmakta olup tüm ürün bozunmuştur.

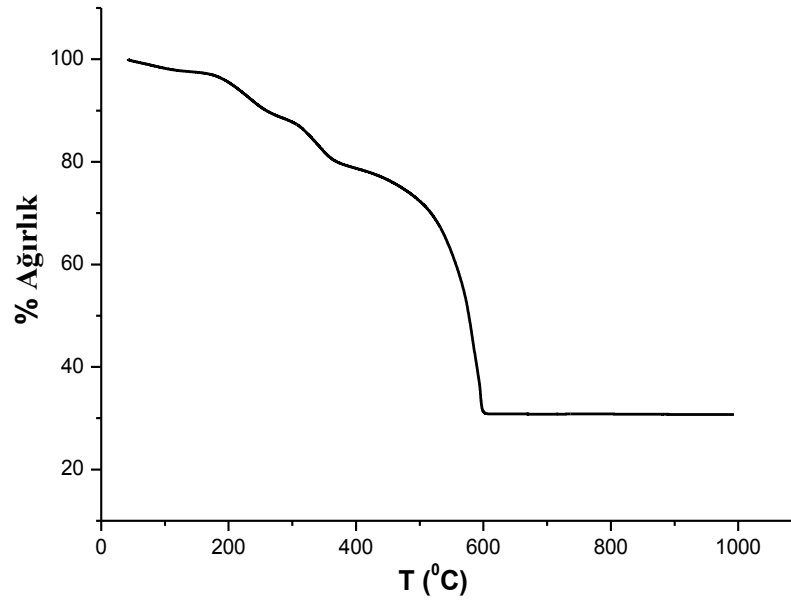


Şekil 4.9: sPEEK membranın TGA grafiği.

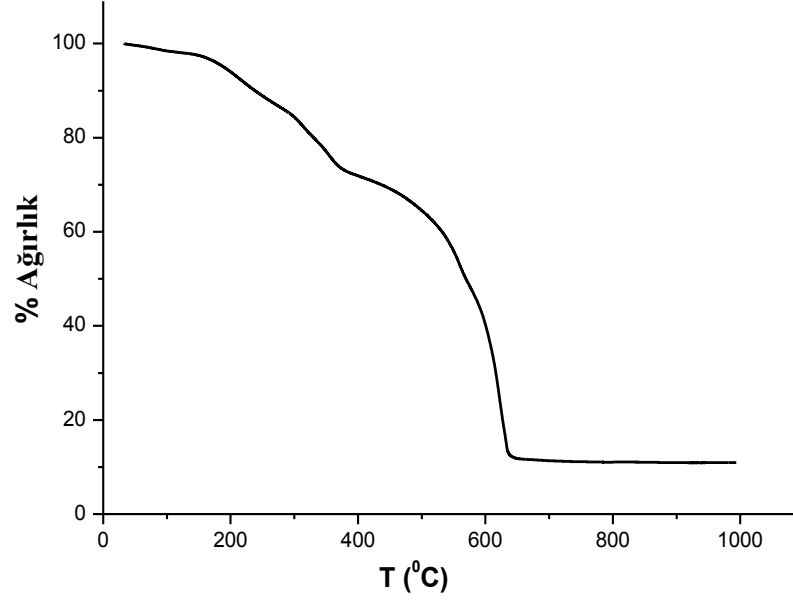
Tez çalışmalarında Nafion'a alternatif olarak sunulan inorganik katkıli sPEEK membranların hava akımı altında gerçekleştirilen TGA grafikleri şekil 4.9-4.15'de sunulmuştur. Şekil 4.10 ve şekil 4.11'de %1 ve %5 tungstik asit, şekil 4.12-4.13 %1 OMMT ve %5 OMMT katkıli kompozit membranların ve şekil 4.14-4.15'de %1 ve %5 SiO₂ katkıli kompozit membranların TGA grafikleri gösterilmiştir. OMMT ve tungstik asit katkıli sPEEK esaslı kompozit membranların ısı dayanımı daha düşük olmakla birlikte yaklaşık %1 OMMT içeren kompozit membranın 400°C ağırlığının %30'unu kaybettiği, benzer şekilde %1 ve %5 oranında tungstik asit katkıli kompozit ürünlerinde aynı oranda ağırlıktan kaybettikleri tespit edilmiştir. Buna karşın %1 ve %5 oranında SiO₂ içeren sPEEK esaslı kompozit membranların ısı dayanımının biraz daha yüksek olduğu ve 400°C'de ağırlığının %25'ini kaybettiği tespit edilmiştir. Bu değerler saf sPEEK'e karşı değerlendirildiğinde inorganik katkı tipinin ve miktarının ısı dayanıma etkisinin olduğu ancak çok büyük farklanmalar oluşturmadığı görülmektedir.



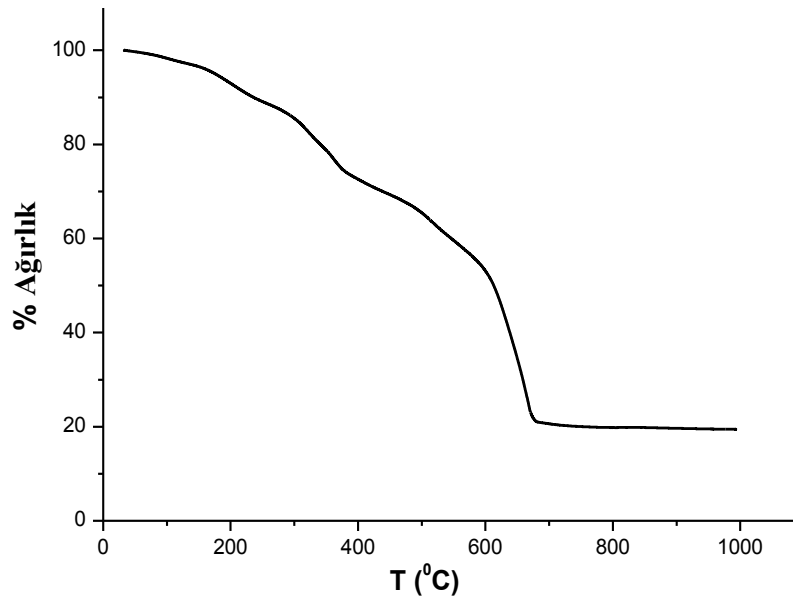
Şekil 4.10: sPEEK_H₂WO₄_1 membranının TGA grafiği.



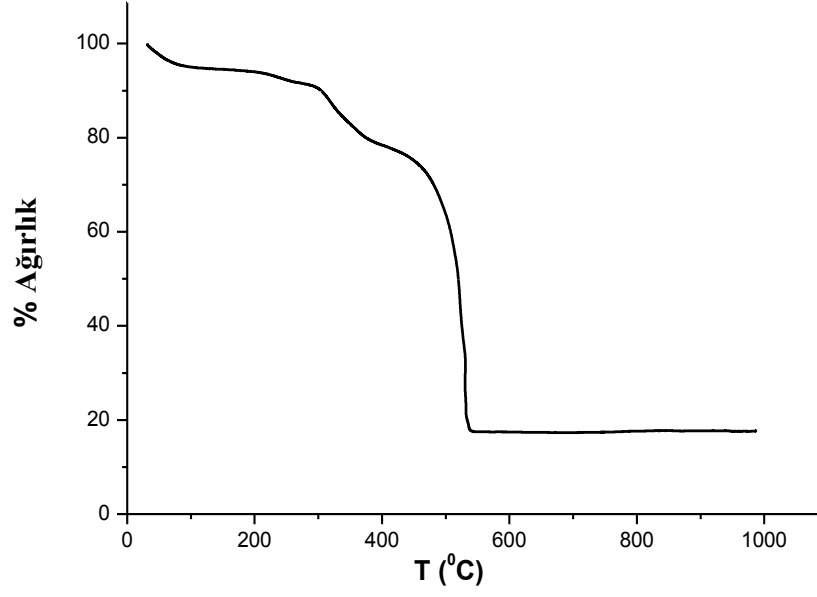
Şekil 4.11: sPEEK_H₂WO₄_5 membranının TGA grafiği.



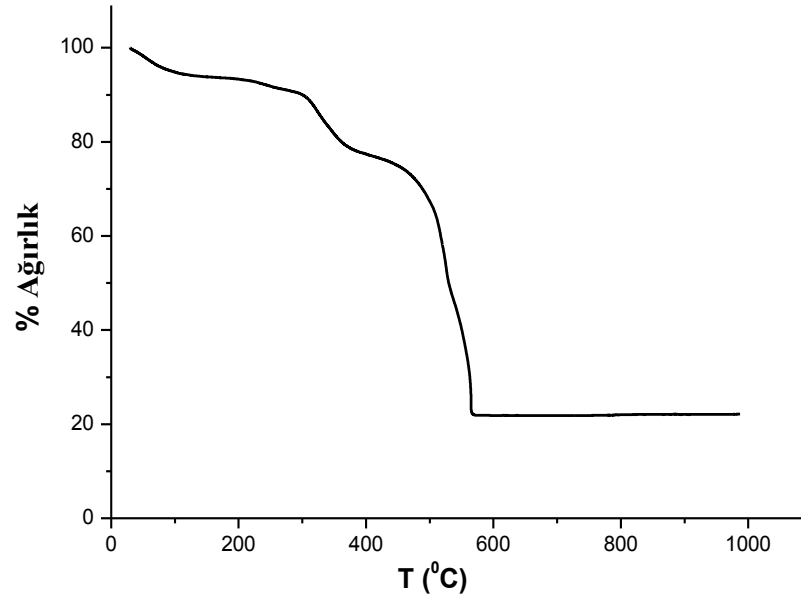
Şekil 4.12: sPEEK_OMMT_1 membranının TGA grafiği.



Şekil 4.13: sPEEK_OMMT_5 membranının TGA grafiği.

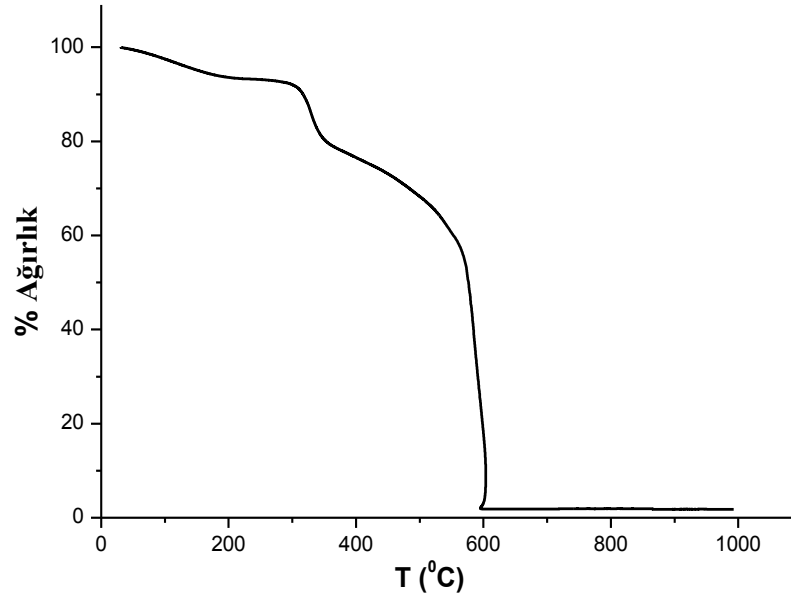


Şekil 4.14: sPEEK_SiO₂_1 membranının TGA grafiği.

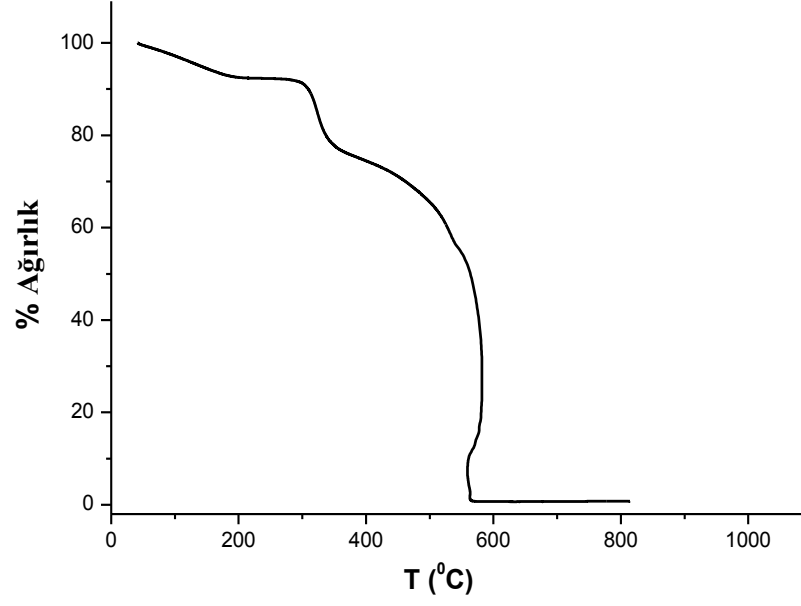


Şekil 4.15: sPEEK_SiO₂_5 membranının TGA grafiği.

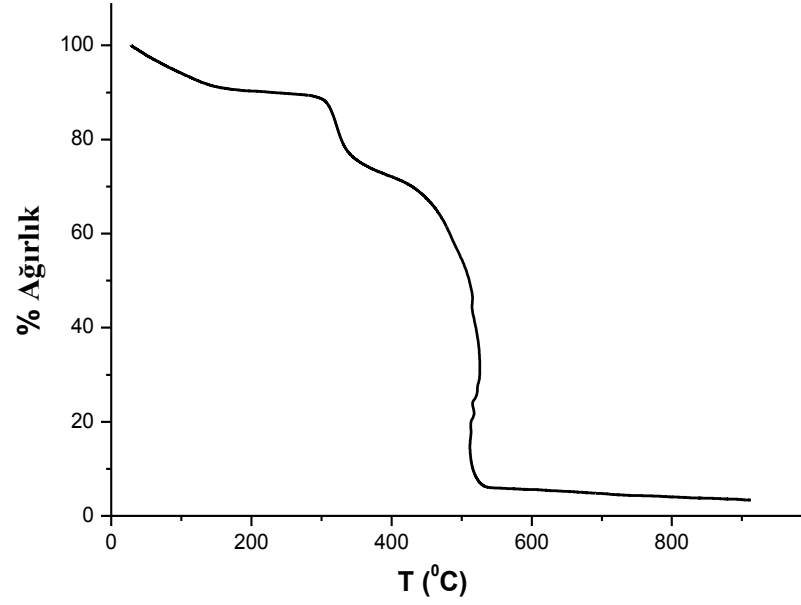
sPEEK esaslı LbL kompozit membranların hazırlanması için hazırlanan sPEEK membran farklı sürelerde PAH ve tungstik asit çözeltise daldırılarak bölüm 3.2.4’de verildiği şekilde kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit membranları TGA grafikleri şekil 4.16-4.18’de gösterilmiştir. Bu grafiklere göre saf sPEEK’e benzer şekilde 3 kademe üzerinden gerçekleşen ısıl bozunma eğrilerinde ağırlık kaybına neden olan birinci kademenin saf sPEEK membrana benzer şekilde gerçekleştiği ikinci kademenin meydana geldiği sülfonik asit dekompozisyonunun ise daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği tespit edilmiştir. sPEEK esaslı LbL kompozit membranların hazırlanmasında farklı sürelerde PAH ve tungstik asit karışımında bekletmenin ısıl oksidatif dayanım üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır. Hazırlanan tüm kompozit membranların ısıl degradasyonu 550°C-600°C aralığında sona ermiş ve %5-10 aralığında bakiye kalmıştır.



Şekil 4.16: sPEEK-PAH/H₂WO₄_1 membranların TGA grafiği.



Şekil 4.17: sPEEK-PAH/H₂WO₄_2 membranların TGA grafiği.



Şekil 4.18: sPEEK-PAH/H₂WO₄_8 membranların TGA grafiği.

4.5. YÜZEY TEMAS AÇISI

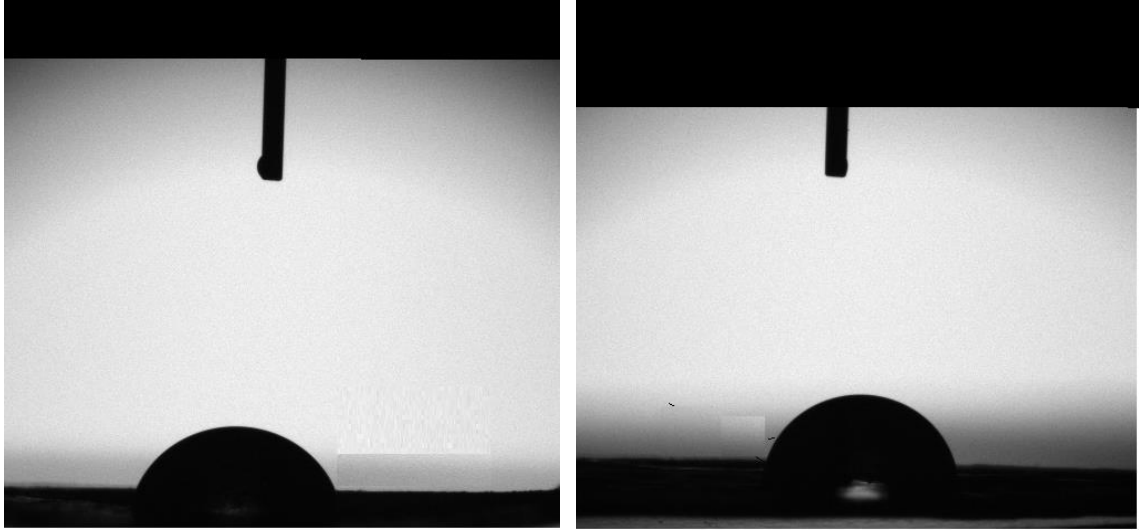
Tezde geliştirilen membranların yüzey özelliklerinin incelenmesi amacı ile yüzey temas açısı analizleri bölüm 3.5.7’de verildiği gibi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.6’da ve Şekil 4.19-4.23’de verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere sPEEK ve sPEEK modifiye organik/inorganik kompozit membranların temas açıları sunulmuştur. Saf Nafion ve Nafion kompozit membranların yüzey temas açısı değerleri Nafion’un test sırasında suya göstermiş olduğu yüksek ilgili sonucu kabarması nedeniyle sağlıklı sonuçlar elde edilememiş ve tabloda gösterilmemiştir.

sPEEK esaslı membranın saf su kullanılarak gerçekleştirilen yüzey temas açısı ölçümünde ortalama 44 derece temas açısı gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşın saf sPEEK’e %1 oranında OMMT ilave edilerek hazırlanan kompozit membranın yüzey temas açısının belirli oranda artarak 53,2 dereceye yükseldiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde %1 tungstik asit ilave edilen sPEEK esaslı kompozit membranın yüzey temas açısı ortalama 70,2 derece olarak saptanmıştır. Kompozitteki tungstik asit miktarının %5 oranına arttırılması ile yüzey temas açısı değerinin 51,2 dereceye düştüğü gözlenmiştir. Benzer sonuçlar %1 ve %5 oranında SiO₂ katkılı kompozit membranlarda gözlenmiş ve %1 oranında SiO₂ içeren kompozit membranın yüzey temas açısı ortalama 57,9 derece iken kompozit içerisindeki SiO₂ oranının %5’e yükseltilmesi ile bu değer 54,3 olarak gerçekleşmiştir.

Diğer bir seri çalışmada, LbL modifiye sPEEK membranlarda PAH ve tungstik asit karışımına bir saat süreyle daldırılması ile hazırlanan kompozit membranın yüzey temas açısı değerinin saf sPEEK’e göre belirgin arttığı ve ortalama temas açısının 64,7 derece değerine yükseldiği belirlenmiştir. sPEEK esaslı LbL kompozit membranın hazırlanması sırasında daldırma süresinin 2 saate yükselmesi sonucunda elde edilen kompozit membranın yüzey temas açısının ortalaması 68,7 dereceye ve 8 saat daldırma sonucunda elde edilen ürünün temas açısı değerinin ise 75,8 dereceye yükseldiği belirlenmiştir. Tablo 4.6’da ilgili ölçüm sonuçları sunulmuştur.

Tablo 4.6: sPEEK membranların yüzey temas açıları.

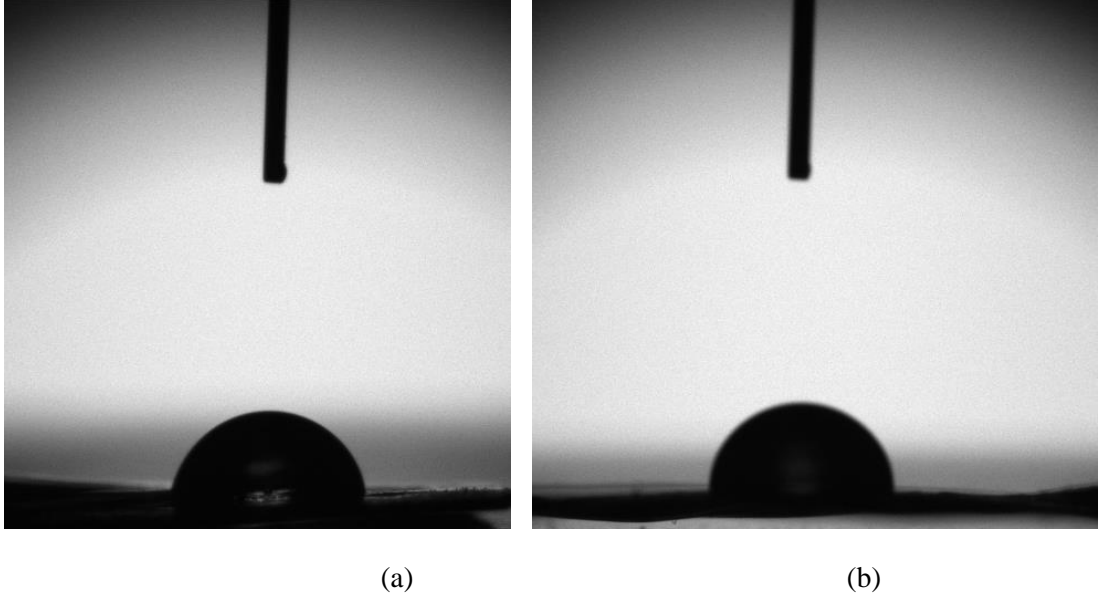
Membran	Sol Açı °	Sağ Açı °
sPEEK	44,0	44,0
sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _1	63,5	65,8
sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _2	66,6	70,7
sPEEK-PAH/H ₂ WO ₄ _8	75,8	75,8
sPEEK_OMMT_1	53,2	53,2
sPEEK_ H ₂ WO ₄ _1	69,8	70,7
sPEEK_ H ₂ WO ₄ _5	51,2	51,2
sPEEK_ SiO ₂ _1	57,7	58,2
sPEEK_ SiO ₂ _5	54,8	53,8



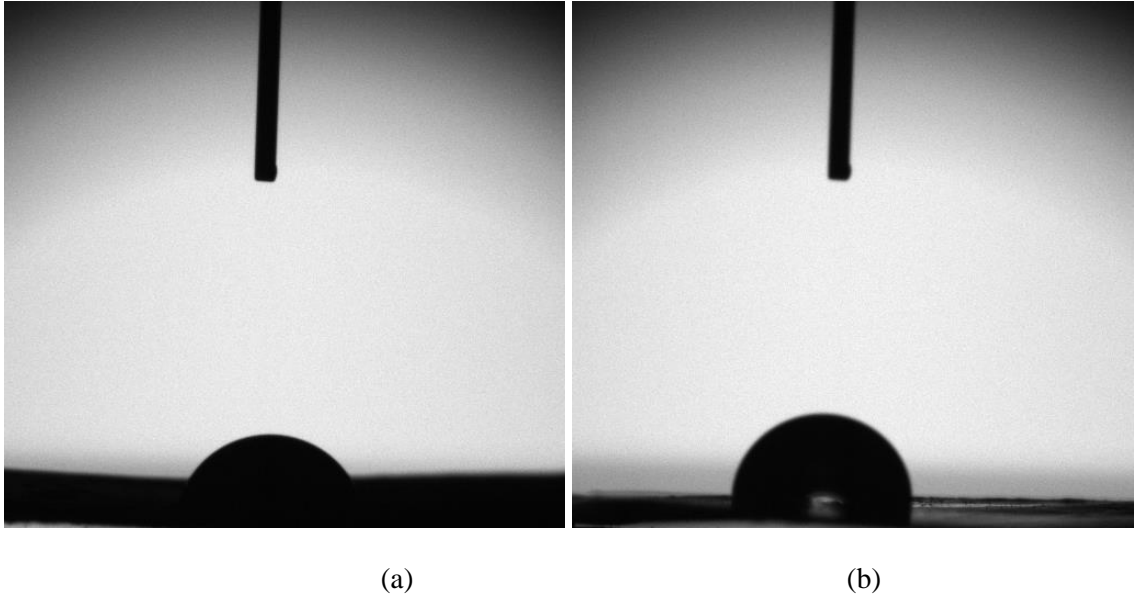
(a)

(b)

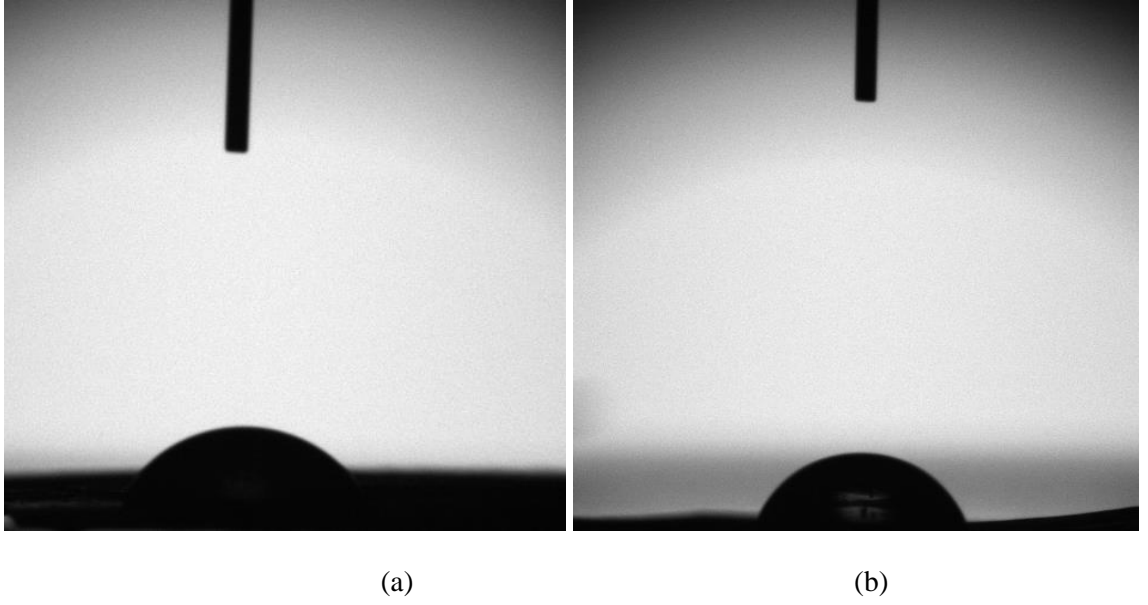
Şekil 4.19: (a) Saf sPEEK membranın (b) sPEEK-PAH/H₂WO₄_1 membranın yüzey temas açısı görüntüleri.



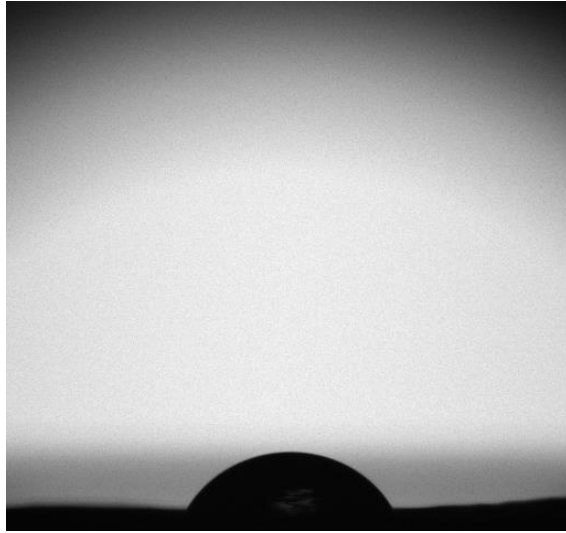
Şekil 4.20: (a) sPEEK-PAH/H₂WO₄_2 membranının (b) sPEEK-PAH/H₂WO₄_8 membranının yüzey temas açısı görüntüleri.



Şekil 4.21: (a) sPEEK_OMMT_1 membranının (b) sPEEK_ H₂WO₄_1 membranının yüzey temas açısı görüntüleri.



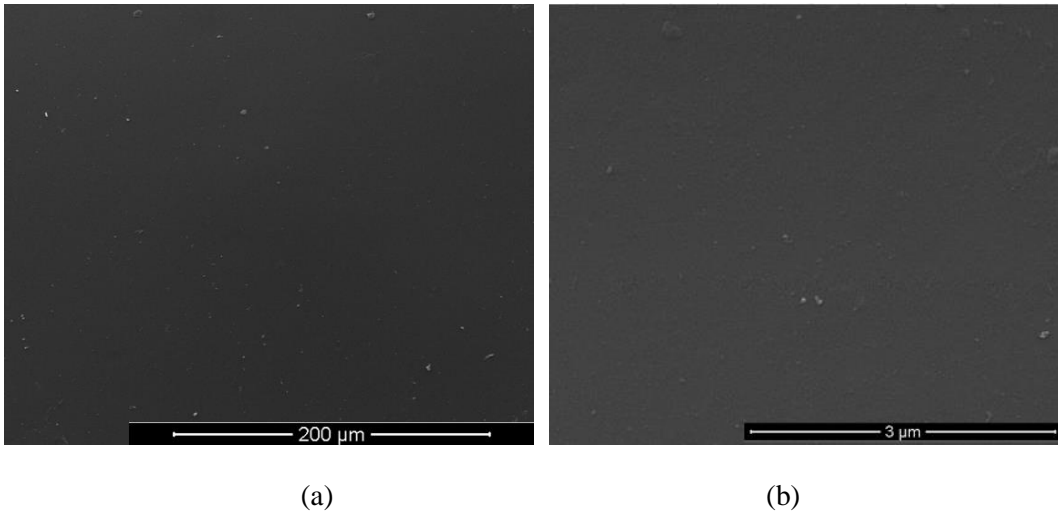
Şekil 4.22: (a) sPEEK_ H₂WO₄_5 membranın (b) sPEEK_ SiO₂_1 membranın yüzey temas açısı görüntüleri.



Şekil 4.23: sPEEK_ SiO₂_5 membranın yüzey temas açısı görüntüsü.

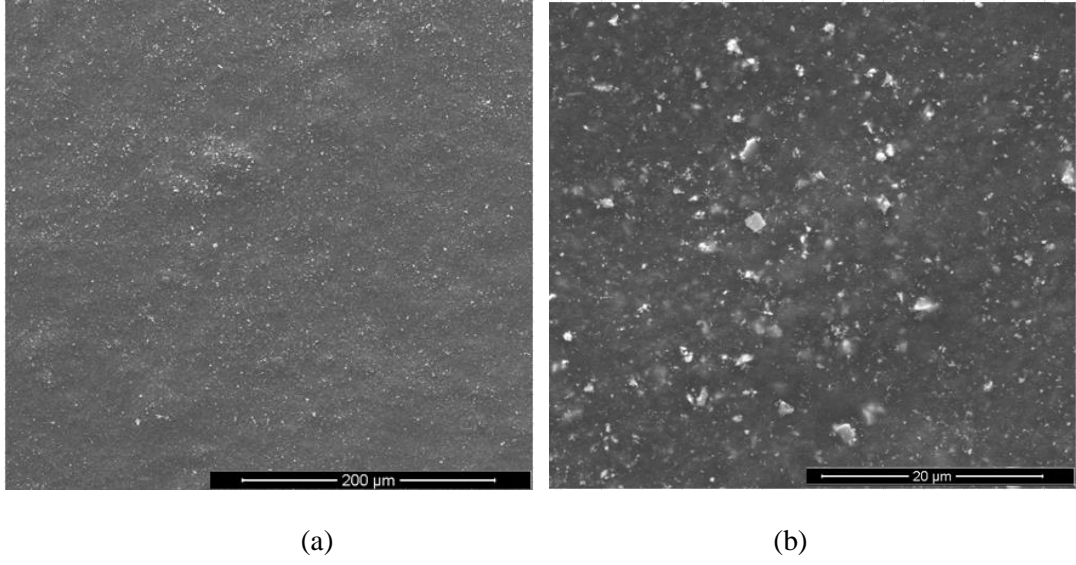
4.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ÖLÇÜMLERİ (SEM)

Tez kapsamında hazırlanan membranların yüzey özelliklerini incelemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır. Bu kapsamda, saf sPEEK, %5 tungstik asit içeren sPEEK ve LbL kaplama yöntemi ile 1 ve 8 saat sürelerle PAH ve tungstik asit çözeltisinde bekletilerek hazırlanan kompozit membranların SEM analizleri gerçekleştirilerek şekil 4.24-4.28’de sunulmuştur.



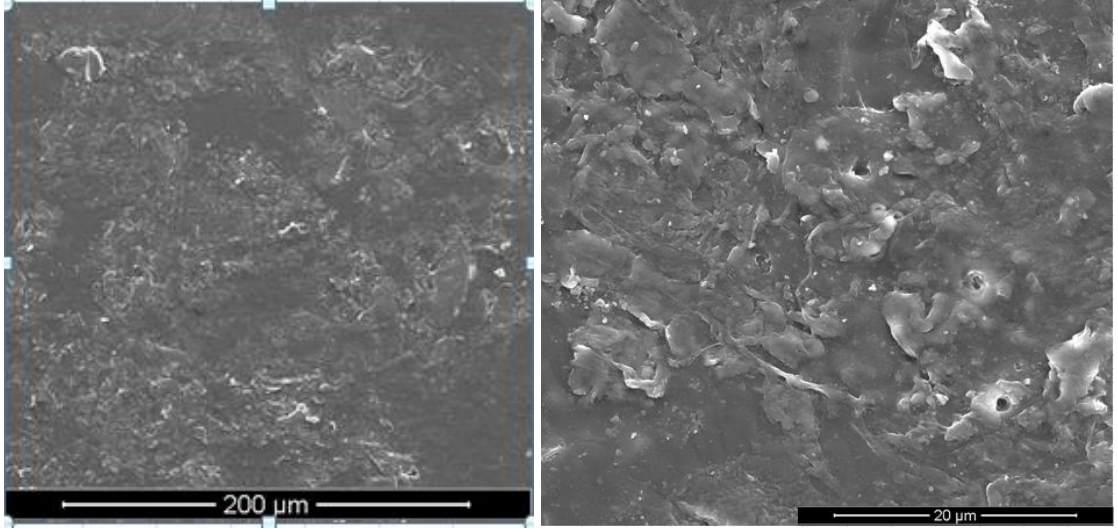
Şekil 4.24: (a) sPEEK membranının 500x büyütülmüş SEM görüntüsü (b) sPEEK membranının 40000x büyütülmüş SEM görüntüsü.

Şekil 4.24’de sunulduğu üzere saf sPEEK membranının SEM fotoğrafından yüzeyin homojen ve deliksiz olduğu tespit edilmiştir. %5 oranında tungstik asit ilavesi ile hazırlanan kompozit membranının SEM resminde sPEEK polimer matrisi içinde tungstik asit parçacıklarının homojen biçimde dağıldığı, membran yüzeyinin yoğun ve gözeneksiz yapılı olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri Şekil 4.25’de sunulmuştur.



Şekil 4.25: (a) sPEEK_ H₂WO₄_5 membranının 500x büyütülmüş SEM görüntüsü (b) sPEEK_ H₂WO₄_5 membranının 5000x büyütülmüş SEM görüntüsü.

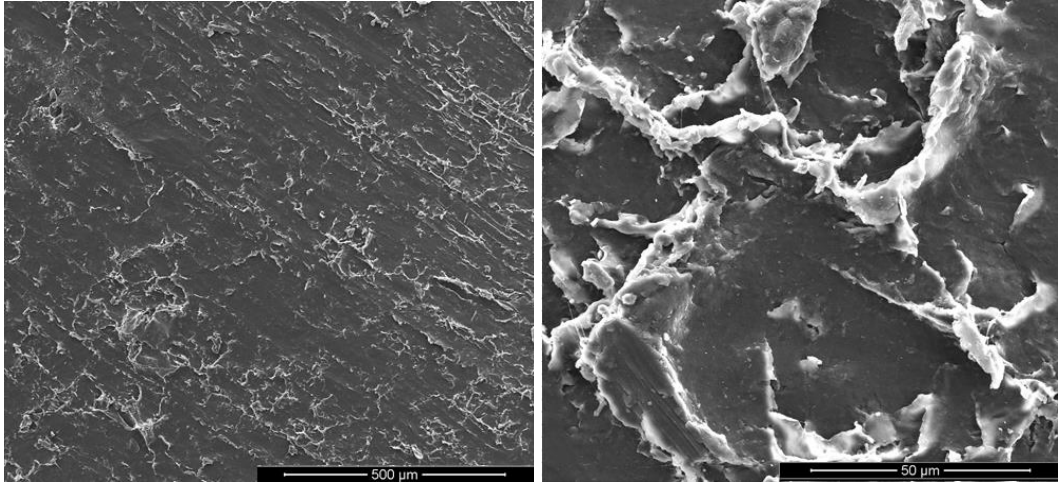
LbL yöntemi ile sPEEK esaslı kompozit membranların SEM analizinde membran yüzeyinde PAH ve tungstik asit karışımına atfedilen film yapısında adsorpsiyon görülmektedir (Şekil 4.26). Yüzeğe adsorbe olan tabakanın oluşumu PAH ve tungstik asit karışımında uzun süreli bekletme ile elde edilen membranlarda daha açık biçimde gözlenmektedir (Şekil 4.27-4.28). Bu sonuç sPEEK yapılı membranların metanol geçirgenliğini düşürmek için ön görülen LbL tabaka kaplama yönteminin yüzey özelliklerini değiştirerek etkili olabileceğini göstermiştir.



(a)

(b)

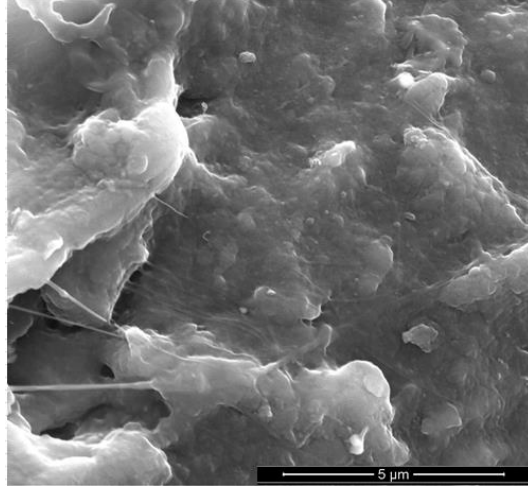
Şekil 4.26: (a) sPEEK-PAH/H₂WO₄_1 membranının 500x büyütülmüş SEM görüntüsü (b) sPEEK-PAH/H₂WO₄_1 membranının 5000x büyütülmüş SEM görüntüsü.



(a)

(b)

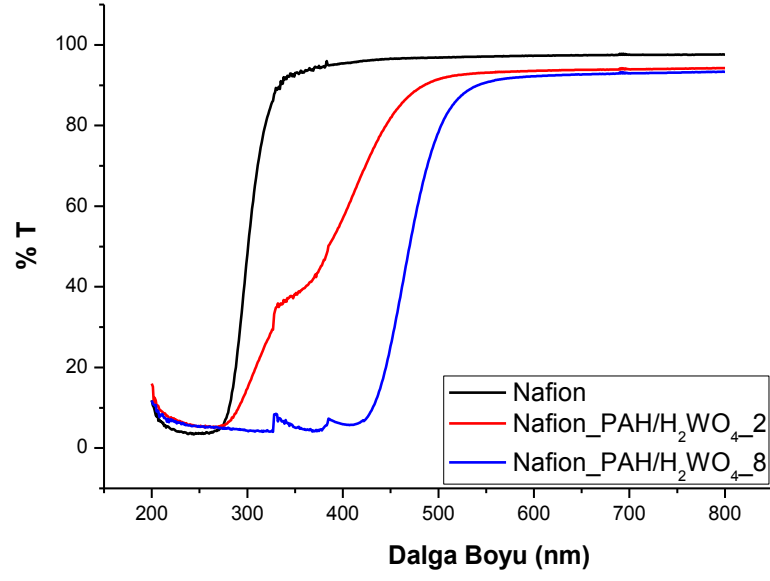
Şekil 4.27: (a) sPEEK-PAH/H₂WO₄_8 membranının 200x büyütülmüş SEM görüntüsü (b) sPEEK-PAH/H₂WO₄_8 membranının 2000x büyütülmüş SEM görüntüsü.



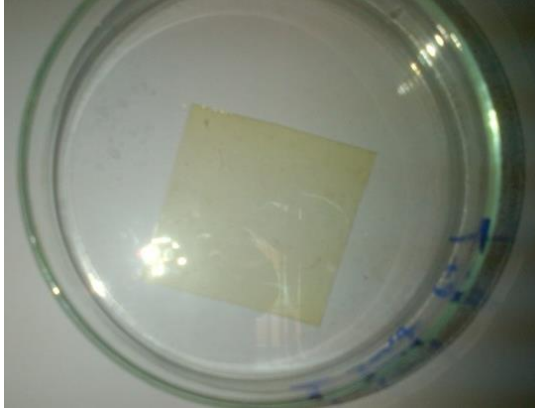
Şekil 4.28: sPEEK-PAH/H₂WO₄_8 membranının 20000x büyütülmüş SEM görüntüsü.

4.7. UV ANALİZLERİ

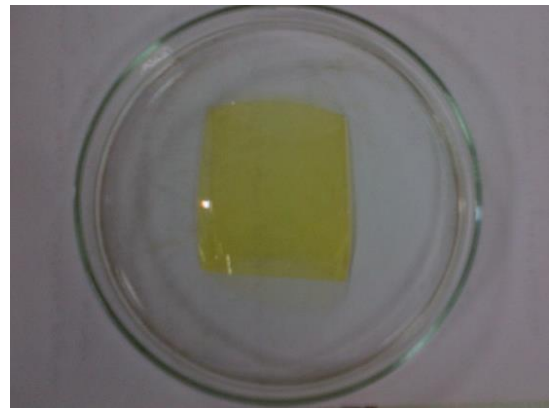
Membranın modifikasyonu için gerçekleştirilen PAH tungstik katkıli LbL çalışmasında yüzeye kaplama durumunun tespiti için UV analizi gerçekleştirilerek dalga boyuna bağlı olarak transmitans (geçirgenlik) özelliği değerlendirilmiş ve ilgili grafik şekil 4.29'da sunulmuştur. Şekil 4.29'dan görüleceği üzere saf Nafion'un transmitans değeri 400 nm'de %90'nın üzerinde iken 2 saat pah tungstik asitte bekletilen Nafion esaslı kompozit membranın transmitans değeri %55 civarındadır. LbL kaplama süresini 2 saatten 8 saate artırılması ile hazırlanan kompozit membranın optik geçirgenliği çok büyük oranda düşüş göstermekte ve %5 seviyesine gerilemektedir. Benzer sonuç fotoğraflarda desteklenmektedir. Fotoğraflar şekil 4.30'da sunulmuştur.



Şekil 4.29: LbL modifikasyonlu Nafion membranların transmittans grafiği.



(a)



(b)

Şekil 4.30: (a) Nafion_PAH/H₂WO₄_2 (b) Nafion_PAH/H₂WO₄_8 membranlarının LbL kaplama işleminden sonraki görüntüleri.

4.8. AÇIK DEVRE POTANSİYELİ (OCV)

Hazırlanan membran elektrot yığınlarının (MEY) hücre performansına ait denemeler gerçekleştirilip açık devre potansiyeli (OCV, open circuit voltage) değerleri bölüm 3.5.9’da bahsedildiği şekilde tespit edilmiştir.

OCV değeri hazırlanan MEY’in hücre performansına yönelik önemli bir belirteç olup bu değer yüksek olması, kullanılan MEY’in performansının yüksek olacağını işaret etmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalarda ön işlem görmüş Nafion® 117 membranın doğrudan metanol beslemeli tek hücrede OCV değeri 0,38 volt olarak saptanmıştır. Buna karşın, tez kapsamında hazırlanan saf sPEEK ve PAH ve tungstik asit çözeltisinde 2 saat bekletilerek hazırlanan LbL kompozit sPEEK membranların OCV değerleri sırasıyla 0,51 ve 0,50 olarak bulunmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Test çalışmalarında doğrudan metanol yakıt hücresi uygulamaları için metanol bariyer özelliği geliştirilmiş ticari ürünler ile karşılaştırılabilir proton iletkenliğine sahip polimer elektrolit membranlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, öncelikle ticari Nafion esaslı membranların modifikasyonu ve Nafion'a alternatif olarak sPEEK membran ve bu membranın inorganik katkı maddeleri ile modifikasyonu ile yeni ürünler hazırlanmıştır. Proje kapsamında hazırlanan tüm membranların karakterizasyonları için proton iletkenlikleri, metanol geçirgenlik değerleri, bu iki değer birbiri oranı olarak tanımlanan membran seçimlilik değerleri, ısıl analizleri, yüzey morfolojisi ve bu membranlardan hazırlanan membran elektrot yığınlarının OCV değerleri test edilmiştir.

5.1.PROTON İLETKENLİKLERİ (σ)

Tez kapsamında ticari ve tez çalışmalarında geliştirilen membran ve kompozit membranların proton iletkenlikleri bölüm 3.5.2.'de verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Buna göre saf Nafion'un iletkenlik değeri 67,1 mS/cm olarak bulunmuştur. Bu değer, Nafion için literatürde [72] verilen değerlerin biraz altında olmakla beraber karşılaştırılabilir seviyede olduğundan tüm çalışma sonuçlarında kabul edilerek değerlendirilmiştir. Saf Nafion'un inorganik katkı maddeleri ile modifikasyonu sonucunda metanol bariyer özelliği geliştirilmiş membran eldesi için LbL tekniği ile polialilamin hidroklotit (PAH) ve tungstik asit ile karboksi metil selüloz (CMC) ve SiO₂ içeren polielektrolit çözeltilerinde değişik sürelerde tabakalı kaplama (LbL) uygulanmıştır. Nafion yüzeyinde LbL uygulaması sonrasında oluşan kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin saf Nafion'a göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Özellikle Nafion'un katyonik polielektrolit çözeltisi içerisinde uzun süreli bekletilmesine bağlı olarak proton iletkenliği değeri düşmekte ancak bu değerler bile düşük sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için kabul edilebilir gözükmektedir. Örneğin; saf Nafion'un bir saat süre ile PAH ve tungstik asit içerisine daldırılması ile hazırlanan kompozit membranın proton iletkenlik değeri 42,8 mS/cm iken daldırma süresinin 8

saate çıkması ile bu değer 37,4 mS/cm olarak bulunmuştur. Yine benzer şekilde Nafion'un CMC ve SiO₂ içeren polielektrolit çözelti ile kaplanması sonucunda proton iletkenlik değerlerinin önemli oranda düştüğü belirlenmiştir. Bu düşüş, Nafion'un PAH ve tungstik asit içeren kaplamadan hazırlanan kompozit membranın iletkenlik değerine göre daha belirgindir. Örneğin; Nafion'un CMC ve SiO₂ içeren polielektrolit çözeltisine 2 saat süreyle daldırılması ile hazırlanan kompozit membranın iletkenlik değeri 25,3 mS/cm olarak bulunmuş, buna karşın polielektrolit çözeltisinde bekletme süresinin 8 saate uzatılması ile iletkenlik değerinin 15,9 mS/cm değerine düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum, literatürde belirtildiği şekilde [73] Nafion membranının her iki yüzeyinin de belirli kalınlıkta polielektrolit tabakası ile kaplanması ve bu tabakanın da proton iletimine engel olması şeklinde açıklanabilir. LbL Nafion kompozit membranlar içerisinde tungstik asit katkılı ürünün daha yüksek proton iletkenliğine sahip olması ise tungstik asitin LbL tabaka içerisinde varlığı nedeni ile proton iletimine katkı yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nafion'un yüksek maliyeti, yüksek metanol geçirgenliği ve kullanım sıcaklığının sınırlı olması nedeniyle alternatif membran geliştirme çalışmaları günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda tez çalışmalarında Nafion'a alternatif oluşturabilecek sPEEK yapılı membranlar hazırlanmış ve bu membranların LbL yöntemi ve inorganik katkıların ilavesi ile kompozit yapılı sPEEK ürünler hazırlanmıştır. Hazırlanan sPEEK membranların oda sıcaklığında ve su içerisinde gerçekleştirilen proton iletkenlik testinde 43,2 mS/cm değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Tablo 4.1'den görülen bu değer, saf Nafion ve hazırlanan sPEEK'in proton iletkenlik değerlerinin oda sıcaklığında hemen hemen aynı olduğunu göstermiştir. sPEEK üründen kompozit membranların hazırlanmasında öncelikle inorganik katkıların ilavesi ile kompozit membranlar bölüm 3.2.3.'de verildiği şekilde hazırlanmıştır. Buna göre %1 oranında tungstik asit içeren sPEEK'in proton iletkenliği 18,6 mS/cm iken %5 (ağırlıkça) tungstik asit katkılı sPEEK'in proton iletkenliğinin 36,5 mS/cm olduğu bulunmuştur. Bu durum yukarıda bahsedilen yapı içerisinde tungstik asit bulunmasının proton iletimine yardımcı olduğu ve proton iletkenliği değerinin saf ürüne göre çok fazla değişmemesine neden olduğu

tespit edilmiştir. Bu sebeple, sPEEK esaslı membranlarda inorganik katkıli kompozit membranların yapımında tungstik asit ilavesinin proton iletkenliğini düşük oranda etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. sPEEK membranın SiO₂ ve OMMT katkıli kompozit filmleri de hazırlanmış ve iletkenlik değerlerinin SiO₂ katkıli olanlarda 13,5-15,1 mS/cm, OMMT katkıli üründe ise 18,3 mS/cm olduğu tespit edilmiştir. SiO₂ katkıli ürünlerde ilginç olarak tungstik asit katkıli kompozit membranların tersine proton iletkenliği değerinin artan SiO₂ miktarına bağlı olarak az miktarda düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum, SiO₂ katkıli hazırlanan membranın su absorpsiyon değerlerinin düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Diğer bir seri çalışmada sPEEK esaslı kompozit membranların LbL tekniği ile hazırlanması için PAH ve tungstik asitten hazırlanan polielektrolit çözeltisinde bekletilmiştir. Hazırlanan kompozit membranların proton iletkenliklerin 18-36,5 mS/cm aralığında olduğu tespit edilmiştir. İlginç olarak, sPEEK membranın uzun süreli olarak PAH ve tungstik asit çözeltisi ile kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerinin artan daldırma süresine bağlı olarak arttığı ve saf sPEEK'in (43,2 mS/cm) proton iletkenliği değerine yaklaştığı saptanmıştır. Bu durum, sPEEK üzerinde oluşan LbL tabakasındaki tungstik asit miktarının artışı ile meydana geldiği düşünülmektedir.

5.2.METANOL GEÇİRGENLİĞİ (P_M)

Tez çalışmalarının ana amaçlarından birini oluşturan düşük metanol geçirgenliği özelliğine sahip modifiye veya alternatif membranlar üretilmesi hedeflendiğinden ve bölüm 3.5.1.'de verildiği şekilde metanol geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiştir. Ticari Nafion ürününün metanol geçirgenlik değeri $5,11 \times 10^{-5}$ cm²/sn olarak tespit edilmiş ve bu değer literatürde verilen değerlere göre [74] yüksek olmakla birlikte karşılaştırılabilir seviyede olduğu tespit edilmiştir. Nafion membranın metanol geçirgenliğini düşürmek için gerçekleştirilen modifikasyonlarda PAH ve tungstik asite daldırma ile elde edilen kompozit membranın metanol geçirgenlik değerinin düştüğü ve 8 saat daldırma süresi ile hazırlanan kompozit membranın metanol geçirgenliği

değerinin $3,58 \times 10^{-5}$ cm²/sn olduğu tespit edilmiştir. Nafion membran üzerinde oluşturulan tabakaya bağlı olarak metanol bariyer özelliğinin hedeflenen seviyede gelişmediği tespit edilmiştir. Bu duruma neden olarak Nafion membran üzerinde tek bir tabakanın oluşması ve hedeflenen bariyer özelliğini sağlayamaması şeklinde açıklanabilir. Daha önce grubumuz tarafından gerçekleştirilen LbL çok tabakalı membranların düşük metanol geçirgenliğinin çok tabaka sayısına bağlı olarak geliştiği rapor edilmiş buna karşın tez çalışmasında tek tabaka oluşumunun hedeflenen metanol bariyer özelliğine ulaşmada etkili olup olmayacağı araştırılarak belirgin olumlu bir etki tespit edilememiştir. Ancak 8 saat PAH ve tungstik asitte bekletmek suretiyle hazırlanan kompozit membranın metanol geçirgenlik değeri $5,11 \times 10^{-5}$ cm²/sn değerinden $3,58 \times 10^{-5}$ cm²/sn değerine gerilemesi tek tabakalı kaplamalarda uzun süreli depozisyonun gerekliliğini ortaya koymaktadır. PAH ve tungstik asit içeren elektrolitlerden hazırlanan kompozit membranın aksine CMC ve SiO₂ içeren kompozit membranların metanol bariyer özelliklerinin geliştiği tespit edilmiştir. Örneğin Nafion'un bölüm 3.3.2'de verildiği şekilde SiO₂ ve CMC içerisinde 2 saat bekletilmesi ile hazırlanan kompozit membranın metanol geçirgenliği $3,71 \times 10^{-5}$ cm²/sn iken 8 saat bekletilmesiyle elde edilen kompozit membranın metanol geçirgenlik değeri $3,41 \times 10^{-5}$ cm²/sn olarak tespit edilmiştir. Bu durumun LbL tabakası içerisindeki SiO₂ 'nin Nafion'un gözenekliliğini kısmen tıkaması ve bunun da metanol bariyer özelliğini geliştirmesi olarak yorumlanmaktadır.

Nafion'a alternatif olarak sunulan sPEEK membranın metanol geçirgenlik değerinin $2,23 \times 10^{-5}$ cm²/sn değerinde olduğu ve saf Nafion ürüne göre belirgin iyileşme sağladığı görülmüştür. Bu durum , sPEEK yapısının metanoldeki şişme özelliğinden ve Nafion'a göre daha yoğun bir yapıda olmasından kaynakladığı düşünülmektedir. sPEEK filmin kompozitlerini hazırlamak üzere kullanılan OMMT ve tungstik asit katkılı ürünlerde metanol geçirgenliğinin saf sPEEK'e göre daha yüksek olduğu ve metanol bariyer özelliğinin geliştirmek için istenilen katkıyı sağlayamadığı tespit edilmiştir. Bu durumun membranın hidrofilitésininin artışına bağlı olduğu saptanmıştır. Buna karşın, SiO₂ katkılı sPEEK esaslı kompozit membranların metanol geçirgenlik değerinin saf

sPEEK'e göre benzer olmakla birlikte $2,02-3,25 \times 10^{-5}$ cm²/sn aralığında olduğu tespit edilmiştir. sPEEK esaslı membranlarda LbL kompozit film eldesi için PAH ve tungstik asit ilavesi ile hazırlanan tek tabakalı kompozit membranın metanol geçirgenlik değerinin bir saat süre ile daldırılmasında $1,84 \times 10^{-5}$ cm²/sn seviyesine düştüğü ancak polielektrolit karışımında 8 saat bekletilen ürünün ise metanol geçirgenlik değerinin $2,4 \times 10^{-5}$ cm²/sn olduğu bulunmuştur. Diğer bir ifade ile artan daldırma süresine bağlı olarak sPEEK esaslı kompozit membranın metanol geçirgenlik değeri artmakta ancak yine de saf sPEEK ürüne göre karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. Saf sPEEK destek üzerinde geliştirilen LbL tabakasına bağlı olarak metanol geçirgenlik değerinin düşük olması beklenmekle birlikte LbL tabakasında artan tungstik asit miktarına bağlı olarak yapının hidrofilitesinin artacağı ve bunun da metanol geçirgenlik değerini yükseltebileceği şeklinde yorumlanmaktadır. Bu sonuç, hem saf sPEEK hem de sPEEK esaslı LbL kompozit membranlara uygulanan iyon değişim kapasitesi (IEC) testleri ile de doğrulanmıştır. Bu testlerde saf sPEEK membranın IEC değeri 0,81 mek/gr iken 8 saat süreyle PAH ve tungstik asit çözeltisine daldırılma ile hazırlanan kompozit membranın IEC değeri 1,31 olarak bulunmuştur. Bu durum membran yapısındaki iyon değişim kapasitesinin arttığı ve buna bağlı olarak yapının hidrofilitesinin geliştiği şeklinde yorumlanmaktadır.

5.3.MEMBRAN SEÇİCİLİĞİ (Φ)

Membran seçicilik değeri (Φ) özellikle DMYH yakıt hücrelerinde bir membranın uygulamaya uygun olup olmadığının anlaşılması için önemli bir göstergedir. Proton iletkenliğinin metanol geçirgenliğine oranı olarak tanımlanan bu terimin artmasına bağlı olarak hazırlanan membranın DMHY uygulamasında yüksek performans ve güç çıktısı vermesi beklenmektedir. Saf Nafion'un membran seçiciliği $1,31 \times 10^3$ S.s/cm³ olarak tespit edilmiş ve bu değer karşılaştırma amacı ile tez kapsamında geliştirilen tüm membranlar için kullanılmıştır.

DMHY uygulamasında hücre performansını arttırmak için proton iletimini etkilemeksizin metanol geçirgenliğini düşürmek üzere çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmalarda, LbL yöntemi ile Nafion'un yüzeyinin tek tabakalı kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların, membran seçicilik değerinin $1,03 \times 10^3$ S.s/cm³ ile $1,10 \times 10^3$ S.s/cm³ aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, Nafion üzerinde LbL tabaka oluşturulması ile membran seçicilik değerlerinin düştüğünü göstermektedir ki bu durum LbL metanol geçirgenliğini düşürse bile iletkenlik değerini daha yüksek oranda olumsuz yönde etkileminden kaynaklanmaktadır.

Bir diğer seri çalışmada Nafion'un CMC ve SiO₂ içeren karışımına daldırılması ile hazırlanan kompozit membranın membran seçicilik değerleri incelendiğinde, saf Nafion® 117 membrana göre seçicilik değerlerinin önemli oranda düştüğü ve $6,84 \times 10^2$ S.s/cm³– $4,67 \times 10^2$ S.s/cm³ aralığında olduğu tespit edilmiştir. Membran seçiciliğinde önemli oranda gözlenen bu düşüşün ana nedeni, metanol geçirgenliği özelliği iyileşse bile proton iletkenliğinin yaklaşık %50 oranında düşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum Nafion üzerinde CMC ile etkileşimi sonucunda iyon değişiminin meydana gelmesi ve IEC değerinin çok büyük oranda düşmesi (0,9 den 0,1'e) ve bunun da proton iletimini olumsuz etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

Çeşitli dezavantajları bünyesinde barındıran Nafion'a alternatif olarak sPEEK membran geliştirilmiş ve bu membranın membran seçicilik değeri %48 artarak $1,94 \times 10^3$ S.s/cm³ olarak hesaplanmıştır. Nafion'a alternatif olarak sunulan bu membranın daha yüksek ve ümit verici membran seçicilik değerine sahip olmasının başlıca nedeni, iletkenlik özelliğinin hemen hemen değişmezken metanol geçirgenlik değerinin büyük oranda düşmesinden kaynaklanmaktadır. sPEEK membranın membran seçiciliğinin artırılması için önce çeşitli inorganik katkıları ile kompozitleri yapılmıştır. Bu kapsamda %1 OMMT katkılı sPEEK membranın membran seçiciliği $4,35 \times 10^2$ S.s/cm³, %1 SiO₂ katkılı sPEEK membranın membran seçicilik değeri $6,68 \times 10^2$ S.s/cm³ hesaplanmıştır. Bu durum, membran seçiciliğinde kullanılan inorganik katkı maddesine bağlı olarak proton iletiminin yaklaşık üçte bir oranına düşmesinden kaynaklanmaktadır. Özellikle yüksek oranda inorganik katkılı kompozitlerde membran seçicilik değerinin daha çok düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum, kompozit membran yapısındaki inorganik katkının

membranın proton iletimini sağlayacak nano ve mikro kanallarını bloke etmesi ve dolayısı ile proton iletimini olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilir. Diğer bir seri çalışmada, LbL yöntemi kullanılarak sPEEK esaslı membranlar geliştirilmiş ve membran seçiciliklerinin $1,71 \times 10^3$ S.s/cm³ ile $9,78 \times 10^2$ S.s/cm³ aralığında olduğu tespit edilmiştir. sPEEK membranın PAH ve tungstik asit karışımında bir saat süre ile bekletilmesi ile hazırlanan kompozit membranın membran seçicilik değeri $9,78 \times 10^2$ S.s/cm³ iken bu sürenin 2 saat ve 8 saate çıkarılması ile membran seçicilik değerlerinin belirgin oranda artarak sırası ile $1,71 \times 10^3$ S.s/cm³ ve $1,51 \times 10^3$ S.s/cm³ değerine ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, farklı sürelerde PAH ve tungstik asit karışımına daldırılan ürünün proton iletkenliğinin düşmesine rağmen metanol bariyer özelliğininin daha yüksek oranda gelişmesinden kaynaklanmaktadır. Metanol bariyer özelliğinin 2 saat kaplamaya kadar olan sürelerde hazırlanan kompozit membranlar için geliştiği ancak bu sürenin 8 saate yükseltilmesi ile metanol geçirgenlik değerinin artış trendine girdiği saptanmıştır. Bu sebeple, daha önce de belirtildiği üzere uzun süreli daldırmada meydana gelen kaplama kalınlığının önemli olduğu ancak buna karşın daldırma süresinin artmasına bağlı olarak yüzeyde artan yük yoğunluğuna bağlı olarak metanol geçirgenliğinin yükseldiği sonucuna ulaşılmıştır. Özetle, Nafion'a alternatif olarak sunulan sPEEK membranın ve LbL modifiye sPEEK membranların doğrudan metanol yakıt hücresi için ümit verici olduğu sonucuna ulaşılarak, bu membranların OCV değerleri analiz edilmiştir.

5.4.İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (IEC)

Tez kapsamında hazırlanan membranların ve ticari ürünün iyon değişim kapasitesi tespit edilerek iyon değişim kapasitesinin membranın fiziko kimyasal özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda yapılan Nafion modifikasyonu çalışmalarında gerek LbL tekniği ile kompozit membranların hazırlanması gerekse de inorganik katkıların ilavesi ile hazırlanan kompozit membranların IEC değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Saf Nafion için IEC değeri 0,93 mek/g olarak bulunmuştur. Bu değer ticari Nafion ürünlere yönelik olarak verilen literatürdeki [75] değerler ile uyumluluk göstermektedir. Buna karşın LbL yöntemi ile hazırlanan Nafion esaslı kompozit membranların IEC değerlerinin

0,65 mek/g civarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum Nafion'un iyon değiştirici grupları olan sülfonik asit gruplarının LbL yöntemi ile tabakalı kaplanmasında katyonik polielektrolit olan PAH ile elektrostatik etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak LbL tabakası arasında bulunacak tungstik asitin de ortama proton vererek IEC değerini arttırdığı düşünülmektedir. Öte yandan negatif yüklü elektrolit olarak CMC/SiO₂ karışımı kullanılarak hazırlanan kompozit membranların IEC değerlerinin çok daha belirgin biçimde düştüğü saptanmıştır. Örneğin Nafion yüzeyinde 2 saat süreli CMC/SiO₂ karışımı kullanılarak hazırlanan kompozit membranın IEC değeri 0,42 mek/g iken daldırma süresinin 8 saate çıkarılması ile hazırlanan ürünün IEC değeri 0,1 mek/g seviyesine düşmektedir. CMC ve SiO₂ karışımının kullanılarak hazırlanan Nafion esaslı kompozit membranın IEC değerinde gözlenen bu büyük düşüş yukarıda belirtildiği şekilde Nafion'daki sülfonik asit gruplarının CMC'deki karbosit grupları ile etkileşmesi ve CMC'nin yüksek viskozitesi nedeni ile daha kalın bir tabakanın meydana gelmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

Diğer bir seri çalışmada Nafion'a alternatif olarak hazırlanan sPEEK membranın IEC değeri hesaplanmış ve 0,81 mek/g olarak bulunmuştur. Bu değer yukarıda belirtilen saf Nafion'nun IEC değerine yakın olup kabul edilebilir seviyededir. Saf sPEEK membranların proton iletkenlik özelliğini bozmaksızın metanol bariyer özelliğini geliştirmek için LbL modifiye kompozit membranların IEC 0,86-1,3 mek/g aralığında olduğu tespit edilmiştir. Buna göre PAH ve tungstik asit içerisinde sırasıyla 1 ve 2 saat bekletilerek hazırlanan LBL kompozit membranların IEC değerleri 0,86 ve 0,89 mek/g olarak tespit edilmiş bu daldırma süresinin 8 saate uzatılması ile hazırlanan kompozit membranın IEC değeri 1,3 mek/g seviyesine yükselmiştir. Özellikle PAH ve tungstik asit karışımında 8 saat bekleme sonucunda hazırlanan kompozit membranın yüksek IEC değeri sPEEK yüzeyinde kalın bir tungstik asit içeren tabakanın adsorplanması ve bununda iyon değişimini beklentinin üzerinde artırması şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte sPEEK membranlarda inorganik katkıli kompozit membranlar hazırlanmasında kullanılan inorganik katkı türüne bağlı olarak IEC değerinin belli oranda azaldığı saptanmıştır. Örneğin sPEEK içerisine %1 oranında OMMT ilavesi ile hazırlanan

kompozit membranın IEC değeri 0,73 mek/gr iken aynı miktarda tungstik asit ve SiO₂ içeren kompozit membranların IEC değerleri sırasıyla 0,74 ve 0,68 mek/gr olarak tespit edilmiştir.

5.5.TGA

Saf Nafion ve tez çalışmalarında elde edilen tüm membranların ısı ve oksidatif dayanımları TGA analizinde incelenmiştir. Saf Nafion'un hava akımı altında gerçekleştirilen termogravimetrik analizinde 3 kademeli bir ısı bozunma gözlenmiştir. Birinci kademede, Nafion'daki sülfonik asit gruplarının higroskopik yapısı nedeni ile yüksek nem adsorpsiyonuna bağlı olarak nemin uzaklaşması, ikinci kademede Nafion yapısındaki sülfonik asit gruplarının bozunması ve son kademede Nafion'daki teflon ana omurgasının bozunmasından kaynaklanan ağırlık kayıpları gözlenmiştir.

Ticari Nafion membrana alternatif olarak önerilen sPEEK membranın TGA analizi, saf Nafion'un ısı bozunma davranışına benzer şekilde olup 3 kademede bozunma tamamlanmıştır. Buna göre, ilk aşamada yukarıda belirtildiği gibi sPEEK membrandaki -SO₃H gruplarının yüksek hidrofilitesi nedeni ile yüksek nem adsorpsiyonu sonucu su kaybı, ikinci kademede sPEEK yapısındaki sülfonik asit gruplarının dekompozisyonu ve son kademede ise ısı dayanımı yüksek PEEK ana yapısının ısı degradasyonu nedeni ile ağırlık kaybı meydana gelmiştir.

Saf Nafion yapısının modifikasyonu amacı ile inorganik katkıların LbL tekniği ile Nafion yüzeyine kaplanması sonucu hazırlanan kompozit membranların ısı oksidatif dayanımlarında saf Nafion filme göre birinci kademede ağırlık kaybının düştüğü, ikinci ve üçüncü kademede gözlenen ağırlık kaybının ise benzer sıcaklıklarda meydana geldiği ve belirgin bir farklanmanın bulunmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PAH ve tungstik asit kullanılarak hazırlanan Nafion esaslı LbL kompozit membranın diğer kompozit membranlara göre ikinci bölge ağırlık kaybının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum, Nafion'un sülfonik asit grubu ile PAH'ın amin gruplarının reaksiyonu sonucunda ara yüzeyde yeni bağların kurulması ve ısı oksidatif

dayanımının artması şeklinde açıklanabilir. Bu durum Deligöz ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği önceki çalışmalarında da rapor edilmiştir [76]. Nafion'un modifikasyonunda CMC ve SiO₂ içeren karışımdan hazırlanan kompozit membranın ısıl oksidatif bozunma dayanımının saf Nafion'a göre arttığı tespit edilmekle birlikte Nafion'un CMC ve SiO₂' den oluşan karışımda uzun süreli olarak bekletilmesine bağlı olarak ısıl dayanımında gelişme ve farklanma olmadığı tespit edilmiştir.

Tez çalışmalarında Nafion'a alternatif olarak sunulan sPEEK esaslı kompozit membranların TGA analizlerinde farklı davranışlar gözlenmiştir. Örneğin; OMMT ve tungstik asit katkılı sPEEK esaslı kompozit membranların ısıl dayanımının saf sPEEK membrana göre önemli oranda düştüğü tespit edilmiştir. Buna karşın SiO₂ katkılı sPEEK kompozit membranların ısıl dayanımlarının saf sPEEK membrana benzer olduğu tespit edilmiştir. sPEEK'e tungstik asit ve OMMT ilavesi ile hazırlanan kompozit membranların ısıl dayanımlarının daha düşük olmasının nedeni olarak kompozit membranın su adsorpsiyonunun yüksek olmasına dayanabilir. sPEEK esaslı LbL kompozit membranların hazırlanmasında farklı sürelerde PAH ve tungstik asit karışımında bekletmenin ısıl oksidatif dayanım üzerine belirgin etkisi olmamış ve hazırlanan tüm kompozit membranların ısıl oksidatif dayanımının 550-600 derece aralığında son bulduğu tespit edilmiştir. Yine bu grafiklerden görüleceği üzere 600 derece sonrası hazırlanan membranların oksidatif ortamda yaklaşık %10 bakiye bıraktığı belirlenmiştir. Bu bakiye kompozit membran yapısındaki inorganik katkı miktarına bağlı olarak değişebilir.

Özetle DMYH'de kullanım sıcaklığının 55-80°C aralığında olduğunu göz önüne alırsak tez çalışmasında hazırlanan tüm filmlerin ısıl ve oksidatif yönden bu hedefi sağladığı ve DMYH uygulamaları için yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

5.6.YÜZEY TEMAS AÇILARI

Tez kapsamında hazırlanan sPEEK esaslı membranın yüzey temas açısı ortalama 44 derece olarak tespit edilmiştir. Bu değer hazırlanan membranın hidrofilik (su seven) bir

yapıya sahip olduğu ve bu özelliğin de PEEK yapısının sulfolanması sonucunda meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Saf sPEEK'e %1 oranında OMMT ilavesi ile hazırlanan kompozit membranın temas açısı değeri saf SPEEK'e göre artarak 53,2 derece olarak gerçekleşmiştir. Bu durum sPEEK ve OMMT arasında etkileşimi sonucu sPEEK membrana ait sulfonik asit grubunda iyon değişiminin meydana gelmesi ile açıklanabilir. Ürünlerin iyon değişim kapasitesi (IEC) değerlerindende bu sonuç görülmektedir. Şöyleki saf sPEEK membranın IEC değeri 0,81 mek/gr iken %1 oranında OMMT katkılı sPEEK esaslı kompozit membranın IEC değeri 0,73 mek/gr olarak bulunmuştur. sPEEK ve OMMT arasındaki etkileşim sonrasında iyon değişimi yapabilen grupların miktarının azalması yapının hidrofilitisini düşürmüş ve temas açısı değeri artmıştır. sPEEK filmin %1 tungstik asit içeren kompozit membranı ortalama 70,2 derece yüzey temas açısına sahipken tungstik asit miktarının %5'e çıkarılması ile temas açısı değerinin ortalama 51,2 derece gerilediği belirlenmiştir. Bu durum %1 oranında tungstik asit içeren sPEEK kompozit membranda tungstik asit ve sPEEK'in etkileşimi ve bunun yüzey hidrofilitisini olumsuz etkilemesi ile açıklanabilir. %1 oranında tungstik ilavesi ile hazırlanan kompozit membranda IEC değerinin 0,81 mek/gr değerinden 0,74 mek/gr değerine düşmesi bunu doğrulamaktadır. Buna karşın tungstik asit oranının %1 den %5'e çıkarılması hazırlanan kompozit membranın hidrofilitisini arttırmış ve yüzey temas açısı değeri ortalama 51,2 derece olarak hesaplanmıştır. Bu durum yüksek oranda tungstik asit bulunan kompozit membranlarda serbest haldeki tungstik asitin yüzey hidrofilitisini artırması şeklinde yorumlanabilir. Benzer şekilde %1 SiO₂ içeren sPEEK esaslı kompozit membranın yüzey temas açısı değeri 57,9 derece, %5 SiO₂ içermesi durumunda ise ortalama 54,3 derece olarak gerçekleşmiştir. SiO₂ içeren sPEEK esaslı kompozit membranlarda yüzey temas açısı değerinin artmasının nedeni sPEEK ile SiO₂ arasındaki etkileşimdir. İyon değiştiren grupların azalması sonucu yapının hidrofilitesi azalmıştır.

Diğer bir seri çalışmada gerçekleştirilen sPEEK esaslı LbL kompozit membranın yüzey temas açısı değerlerinin saf sPEEK membrana göre belirgin derecede arttığı ve ortalama 64,7 derece ile 75,8 derece aralığında yer aldığı saptanmıştır. sPEEK filmin LbL

modifikasyonunda katyonik polielektrolit çözeltisi olarak kullanılan PAH ve tungstik asit çözeltisine 1 saat daldırılması ile hazırlanan kompozit membranın temas açısı 64,7 derece iken bu sürenin 5 saate uzatılması ile elde edilen kompozit membranın yüzey temas açısı değeri 75,8 derece olarak tespit edilmiştir. Bu durum sPEEK filmin PAH ile süreye bağlı olarak etkilişimin artması ve yüzeyde sPEEK ve PAH arasında hidrofobik bir ara tabakanın meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sürenin uzamansına bağlı olarak yüzeydeki hidrofobik etkileşim artarak yüzey temas açısı değeri artmıştır.

5.7. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ÖLÇÜMLERİ (SEM)

Tez kapsamında hazırlanan saf sPEEK, %5 tungstik asit içeren kompozit sPEEK ve PAH ve tungstik asit çözeltisinde 1 ve 8 saat sürelerde bekletilerek hazırlanan sPEEK esaslı kompozit membranın SEM fotoğrafları çekilmiş ve bölüm 4.6'da sunulmuştur. Çözeltiden dökme tekniği ile hazırlanan saf sPEEK membranların beklenildiği üzere simetrik ve yoğun yapıldığı, yüzeyinde boşluk bulunmadığı tespit edilmiştir. Buna karşın %5 oranında tungstik asit içeren kompozit membranın SEM fotoğrafında tungstik asit taneciklerinin farklı boyutlarda olsa dahi membran yüzeyinde homojen dağıldığı ve polimer matrisin yüzeyinin yoğun ve gözeneksiz yapıda olduğu saptanmıştır. LbL tekniği ile hazırlanan kompozit membranlarda yüzeyde tabaka oluşumuna işaret eden farklı formasyonlarda yapıların meydana geldiği tespit edilmiştir. 8 saat süre ile PAH ve tungstik asit çözeltisinde bekletilen örneğin SEM fotoğrafında tabaka oluşumu daha net biçimde gözlenmektedir (şekil 4.27). Bu durum, sülfonik asit grubu içeren ve anyonik bir iyonomer olarak değerlendirilebilecek sPEEK yüzeyinde PAH ve tungstik asit karışımının adsorbe olduğu ve bunun da özellikle doğrudan metanol yakıt hücresi gibi yakıt olarak sıvı ürünlerin kullanıldığı uygulamalarda bariyer özelliğini artırması mümkün olduğunu göstermektedir.

5.8.UV ANALİZLERİ

Proton iletim özelliği değişmeksizin metanol bariyer özelliği geliştirilmiş LbL kompozit membranların oluşumunun optiksel olarak doğrulanması açısından örneklerin UV analizi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, saf Nafion'un transmittans değeri 400 nm'de %90'nın üzerinde iken 2 saat PAH ve tungstik asit karışımında hazırlanan kompozit membranın transmittans değeri %55'e düşmüştür. PAH ve tungstik asit karışımında bekletme süresinin 2 saatten 8 saate uzatılması sonucunda hazırlanan kompozit membranın optik geçirgenliği çok büyük oranda düşüş göstererek %5 seviyesine düşmüştür. Bu durum Nafion yüzeyinde kaplama süresinin artmasına bağlı olarak opak yapıda PAH tungstik asit karışımı içeren tabakanın meydana geldiğini doğrulamaktadır.

5.9. AÇIK DEVRE POTANSİYELİ (OCV)

Hazırlanan membran elektrot yığınlarının (MEY) hücre performansına ait denemeler gerçekleştirilip açık devre potansiyeli (OCV, open circuit voltage) değerleri tespit edilmiştir.

OCV değeri hazırlanan MEY'in hücre performansına yönelik önemli bir belirteç olup bu değer yüksek olması kullanılan MEY'in performansının yüksek olacağını işaret etmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalarda ön işlem görmüş Nafion® 117 membranın doğrudan metanol beslemeli tek hücrede OCV değeri 0,38 volt olarak saptanmıştır. Bu değer, saf Nafion membranların kullanıldığı doğrudan metanol beslemeli hücreler için bir miktar düşük gözükmektedir. Bu durum MEY hazırlanması sırasında kullanılan elektrokatalizör tabakasının istenilen etkinlikte yüzeye uygulanamamasından veya ticari satın alınan platin-rutenyum katalizörlerin istenilen aktiviteyi gösterememesinden kaynaklanabilir.

Buna karşın, tez kapsamında hazırlanan saf sPEEK ve PAH ve tungstik asit çözeltisinde 2 saat bekletilerek hazırlanan LbL kompozit sPEEK membranların OCV değerleri sırasıyla 0,51 ve 0,50 olarak bulunmuştur. OCV değerlerinin birbirine yakın olması

PAH ve tungstik asit çözeltilisinde 2 saat bekletilerek hazırlanan LbL kompozit sPEEK membranın metanol bariyer özelliğini geliştirmesine rağmen proton iletiminde gözlenen düşük azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak elde edilen 0,50-0,51 volt OCV değerleri DMYH için uygun ve kabul edilebilir gözükmektedir. Elde edilen OCV sonuçları sPEEK esaslı membranların DMYH uygulamalarında kullanım potansiyelinin olduğunu göstermektedir.

SONUÇ

Elde edilen tüm karakterizasyon sonuçlarından Nafion membrana alternatif olarak önerilen saf sPEEK ve elde edilen sPEEK esaslı kompozit membranların DMYH uygulamalarında kullanım potansiyelinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte gerek sPEEK membranın kullanımı gerekse de modifikasyonu ile elde edilen kompozit membranların kullanımlarının ticari saf Nafion'a göre üstün ısı dayanımları, kontrol edilebilir iletkenlik ve metanol geçirgenlikleri değeri nedeni ile araştırılmasının yeni tip membranların geliştirilmesinde yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Adamson, K. A., Pearson, P. 2000, Hydrogen and methanol: Corporation of safety, economics, efficiencies and emissions. *Journal of Power Science* 86, 548-555.
- [2]. Sperling, D. and Canon, J.S., 2004, *Strategies for a Hydrogen Transition, The Hydrogen Energy Transition*, 3rd ed., Elsevier Academic Press, California, 9-11
- [3]. Oral, E., Çelik, V., 2007, Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi, *Mühendis ve makina*, 46(540), 30-40.
- [4]. Linden, D., 1984, *Handbook of batteries and fuel cells*, Mc-Graw Hill Publishing Company, New York, 120-130.
- [5]. Zhigang, A. K., 2002, Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs, *Journal of Power Sources*, 110, 177-185.
- [6]. Trinnaman, J., Clarke, A., 2004, *Survey of Energy Resources*, 20th ed., Elsevier Ltd. ISBN: 978-0-080444109
- [7]. Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., 2007, *Yakıt pilleri [online]*, MMO İstanbul Şubesi, <http://www.mmoistanbul.org/yayin/cumartesisoylesileri/17/index.html> [Ziyaret Tarihi: 11 Mart 2013].
- [8]. Çavuşoğlu, A., 2005, *Yakıt Pilleri ve kullanım alanları*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi
- [9]. Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., 2002, “Yakıt Pilleri ve Uygulamaları”, 3e Electrotech- Enerji, *Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi*, 112, 107-118
- [10]. McNicol, B. D., Rand, D. A. J., Williams, K. R., 1999, Direct methanol–air fuel cells for road transportation, *Journal of Power Sources*, 83, 15-31
- [11]. Weissbart, J., 1961, Fuel cells Electrochemical converters of chemical to electrical energy, *Journal of Chemical Education*, 38 (5), 267
- [12]. http://www.fctec.com/fctec_history.asp [Ziyaret Tarihi: 12 Mart 2013].
- [13]. http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/fuel_cells-history.shtml [Ziyaret Tarihi: 12 Mart 2013].
- [14]. Charles, S., Morrison, A.E., 2002, From curiosity to power to change the world, *Solid State Ionics*, 152-153, 1-13.

- [15]. Ar, F., 1998, Yakıt hücreleri: tarihsel gelişimi, teknolojisi, çeşitleri ve dünyadaki uygulamaları, *Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*, 1-20.
- [16]. Hoogers, G., 2003, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, New York, pp. 1-27, Chapter 4.
- [17]. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Yakithucre> [Ziyaret Tarihi: 13 Mart 2013].
- [18]. Çetiner G., 2008, *Yakıt Pillerinin Enerji Üretim Sistemlerinde Kullanılması ve Mevcut Sistemlerle Mukayese Edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19]. Oğuz, A.E., 2006, *Hidrojen yakıt pilleri ve PEM yakıt pilinin analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20]. Fırtına, İ., 2008, *Doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılacak yeni katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21]. Bıykoğlu, A., 2003, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16, 523-542.
- [22]. <http://www.bilgiustam.com/hidrojen-yakit-pili-cesitleri/> [Ziyaret Tarihi: 18 Mart 2013].
- [23]. Yıldırım, Y., 2011, *Yakıt Pilleri Ders Notları*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi.
- [24]. Yılmazoğlu, M., 2010, *Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri için elektrolit kompozit membranların hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25]. Demirci, A., 2006, *Borik Asit Katkılı Sülfolanmış Polistiren Membranların Polimer Elektrolit Yakıt Hücresinde Elektrolit Olarak Kullanabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26]. Kahraman, E., 2009, *Tek Hücreli Proton Değişim Zarlı Yakıt Pilinin (PEMFC) ve Tek Hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin (DMFC) Performans Verilerinin Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [27]. <http://www.iit.edu/~smart/garrear/fuelcells.htm> [Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2013].
- [28]. Mehta, V. Cooper, S, 2003, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *Journal of Power Sources*, 114, 32-53

- [29]. Yamada, K., 2000, *Energy Resource Issue and Direct Methanol Type Fuel Cell Battery*, SCEJ 33rd Fall Meeting, 12-14 September, Hamamatsu, Japonya.
- [30]. Hoogers, G, 2003, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, A.B.D., 181- 195
- [31]. Kang M.S., Kim J.H., Moon S.H., Kang Y.S., 2005, Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 247, 127-135.
- [32]. Rayment, C., Sherwin, S., 2003, *Introduction to Fuel Cell Technology*, Department of Aerospace and Mechanical Engineering University of Notre Dame, U.S.A, ISBN: 46556,
- [33]. İlbay, Z., 2011, *Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinin Kinetik Modellenmesi ve Modelin Doğrulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34]. Oliveira, V.B, Rangel, C.M., 2010, Effect of Anode and Cathoda Flow Field Design on The Performance of a Direct Methanol Fuel Cell, *Chemical Engineering Journal* 157, 174-180.
- [35]. Aricoa, A., Srinivasan, S., Antonucci, V., 2001, DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, *Fuel Cells*, 1, 133-161.
- [36]. Tang, H., Peikang S., Jiang, S.P., Wang, F. and Pan, M., 2007, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 170 (1), 85-92.
- [37]. Yılmaz, B., 2006, *Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Anot Üretimi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [38]. Thomas, S., Zalowitz, M., 2004, *Fuel cells green power*, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 3-14.
- [39]. J. Larminie, A. Dicks, 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition, John Wiley&Sons, USA.
- [40]. San F., Özdemir S., Örs N., Kalafatoğlu E., Bahar T., 2001, Hidrojen Yakıt Pilleri, Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK.
- [41]. Sasikumara, G., Ihma, J.W., Ryua, H., 2004, Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta*, 50, 601–605

- [42]. Kim C.S., Chun Y.G., Peck D.G., Shin D.R., 2001, *Method for fabricating membrane and electrode assembly for polymer electrolyte membrane fuel cells*, United States Patent Office, 6180276.
- [43]. <http://www.andrew.cmu.edu/user/jfagan/sumdmfc2.html> [Ziyaret Tarihi: 03 Mayıs 2013].
- [44]. Lamy C., Leger L.G., 1999, *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, ISBN: 0-8247-6000
- [45]. Weidner, J.W., Sethuraman, V.A., Zee, J.W., 2003, Engineering a membrane electrode assembly, *The Electrochemical Society Interface*, 12, 40-43.
- [46]. Eun, Y., Sauk, J., An, S., Roh, G., Chang, S., 2008, *End plate for fuel cell stack and air breathing fuel cell stack using the same*, <http://www.google.com/patents/US7807310>, [Ziyaret tarihi: 25 Mayıs 2013].
- [47]. Collen, S., 2008, *PEM fuel cell modeling and simulation using Matlab*, Academic Press/Elsevier, Amsterdam, Hollanda.
- [48]. Spiegel, C.S., Agarwal, R., Bhansali, S., 2008, Comparison of microchannel dimensions for air-breathing polymer Exchange membrane microfuel cells, *Journal of Power Sources*, 182, 603–608
- [49]. Baschuk, J.J., Li X., 2010, Modeling of ion and water transport in the polymer electrolyte membrane of PEM fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 35 , 5095–5103.
- [50]. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H., 2003, *Handbook of Fuel cells*, Fundamentals technology and applications, John Wiley & Sons, Ltd., New York, ISBN: 978-0-471-49926-8.
- [51]. Mennola, T., 2000, *Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, Master Thesis, Helsinki University of Technology.
- [52]. Sabir, I., Li, X., 2002, *Bipolar Plates of PEMFC – Review of Flow Fields (Channels) Design*, Department of Mechanical Engineering University of Waterloo.
- [53]. Ramasamy, R.P., 2009, Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, Membrane–Electrode Assemblies, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 787-805

- [54]. Ambrosio, E.P., Francia, C., Manzoli, M., Penazzi, N., Spinelli P., 2008, Platinum catalyst supported on mesoporous carbon for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (12), 3142-3145.
- [55]. Sarawalee, T., Mali, H., 2010, Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell, *Fuel*, 89, 3847-3852.
- [56]. Zhang, J., Yin, G., Wang, Z., Shao, Y., 2006, Effects of MEA preparation on the performance of a DMFC, *Journal of Power Sources*, 160, 1035-10409.
- [57]. Velayutham G., 2011, Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 14845-14850.
- [58]. Shinn-Dar, W., Chang-Pin. C., 2011, Design and performance test of the direct methanol fuel cell system, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 8, 025001-1/025001-8.
- [59]. Erdener, H., 2007, *Development Of Organic-Inorganic Composite Membranes For Fuel Cell Applications*, Master Thesis, Middle East Technical University.
- [60]. Zaidi, S. M. J., Michailenko, S.D., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Kaliaguine, S., 2000, Proton Conducting Composite Membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for Fuel Cell Applications, *Journal of Membrane Science*, 173, 17-34.
- [61]. Bae, M., Honma, I., Murata, M., Yamamoto, T., Rikukawa, M., Ogata, N. 2002, Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells, *Solid State Ionics*, 147, s. 89-194.
- [62]. Hogarth, M., Glipa, X., 2001, *High Temperature membranes for Solid Polymer Fuel Cells*, Johnson Matthey Technology Center, ETSU F/02/00189/REP.
- [63]. Gaowen, Z., Zhentao, Z., 2005, Organic/inorganic composite membranes for application in DMFC, *Journal of Membrane Science* 261, 107-113.
- [64]. Tieke, B., Van Ackern, F., Krasemann, L., Toutianoush, A., 2001, Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes, *Eur. Phys. J. E.*, 5, 29-39.
- [65]. Krasemann, L., Tieke, B., 2000, Selective ion transport across self-assembled alternating multilayers of cationic and anionic polyelectrolytes, *Langmuir*, 16, 287-290.

- [66]. Gümüşoğlu, T., 2012, *Pem Yakıt Hücresi Performansını Etkileyen Parametrelerin Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [67]. Wong, J.C., Venkatarami, S., Kim, S.C., 2006, Modification of Nafion membrane using poly(4-vinyl pyridine) for direct methanol fuel cell, *Polymer International*, 55, 491-499.
- [68]. Li, L., Zhang, Y., 2008, Chemical modification of Nafion membrane with 3,4-ethylenedioxythiophene for direct methanol fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 175, 256-260.
- [69]. Gümüşoğlu, T., Arı, A.G., Deligöz, H., 2011, Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid, *Journal of Membrane Science* 376, 25–34.
- [70]. Deligöz, H., Yılmaztürk, S., Karaca, T., Özdemir, H., Koç, S.N., Öksüzömer, F., Durmuş, A., Gürkaynak, M.A., 2009, Self-assembled polyelectrolyte multilayered films on Nafion with lowered methanol cross-over for DMFC applications, *Journal of Membrane Science* 326, 643–649.
- [71]. Yılmaztürk, S., Deligöz, H., Yılmazoğlu, M., Damyan, H., Öksüzömer, F., Koç, S. N., Durmuş, A., Gürkaynak, M.A., 2009, A novel approach for highly proton conductive electrolyte membranes with improved methanol barrier properties: Layer-by-Layer assembly of salt containing polyelectrolytes, *Journal of Membrane Science*, 343, 137–146.
- [72]. Onishi, L., Prausnitz, J., Newman, J., 2007, Water –Nafion equilibria. Absence of Schroder’s paradox, *Journal of Physical Chemistry B* 111, 10166-10173
- [73]. Zhang, H., Huang, H., Shen, K., 2012, Methanol-blocking Nafion composite membranes fabricated by layer-by-layer self-assembly for direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6875–6879
- [74]. Mukoma, P., Jooste, B., Vosloo, H., 2004, A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations, *Journal of Membrane Science*, 243, 293–299
- [75]. Lufrano, F., Gatto, I., Staiti, P., Antonucci, V., 2001, Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells, *Solid State Ionics*, 145, 47–51

- [76]. Deligöz, H., Yılmaztürk, S., Yılmazoğlu, M., Damyan, H., 2000, The effect of self-assembled multilayer formation via LbL technique on thermomechanical and transport properties of Nafion®112 based composite membranes for PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 351, 131-140

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Mert GÜLCAN
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	1986, İstanbul
Telefon	0535 648 94 87
E-mail	mertgulcan@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/Kimyasal Teknolojiler Programı	2014
Lisans	İstanbul Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Vatan Anadolu Lisesi	2004