



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN POLİVİNİL
ALKOL ESASLI ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLARININ
GELİŞTİRİLMESİ

Zehra ÖZCAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

Kasım, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 25.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



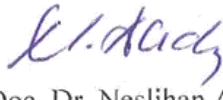
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



Yrd. Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 53584 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimi İstanbul Üniversitesi bünyesinde tamamlamama olanak sağlayan, yol gösteren saygıdeğer Hocam Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK'a sonsuz teşekkürü borç bilirim. Tez çalışmam süresince destek olan, bilgisi ve tecrübeleri ile çalışmalarına ışık tutan, Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yol gösteren, analizlerimin gerçekleştirilmesi sırasında her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e çok teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca ilgi ve önerilerini eksik etmeyen Doç. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER'e, Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e ve yardımlarını, fedakarlıklarını hiçbir zaman esirgemeyen, hoşgörü ve sabırla çalışmalarımı yürütmeme destek olan Araş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA'ya ve Araş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Bilimsel hazırlık ve ders aşamalarım boyunca her zaman yanımda olan Aycan DİLEK'e ve yardımseverliği için Aziz Rahman AYLAK'a; tez aşamam süresince yardımlarını ve dostluklarını benden esirgemeyen Meral HACIOĞLU, Büşra ÇALIŞ, Tugay PEHLİVAN'a ve emeği geçen tüm laboratuvar arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri için aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2016

Zehra ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ.....	4
2.3. YAKIT HÜCRELERİNİN YAPISI VE ÇALIŞMA PRENSİBİ	8
2.3.1. Elektrot-Katalizör.....	10
2.3.2. Elektrolit.....	11
2.3.3. Gaz Difüzyon Tabakaları	11
2.3.4. Çift Kutuplu Tabakalar	11
2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI.....	11
2.5. YAKIT HÜCRESESİ TÜRLERİ.....	12
2.5.1. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH).....	13
2.5.2. Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)	14
2.5.3. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH).....	15
2.5.4. Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PDMYH).....	15
2.5.5. Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)	17
2.5.6. Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri (ADMYH).....	18
2.5.6.1. <i>ADMYH Çalışma Prensibi</i>	19
2.5.6.2. <i>ADMYH'lerin Avantajları ve Dezavantajları</i>	20
2.6. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLAR (ADM).....	21
2.6.1. Anyon Değişim Membranlarda Bulunması İstenen Özellikler.....	22

2.6.2. Anyon Değişim Membran Türleri.....	25
2.6.2.1. Homojen Membranlar	25
2.6.2.2. Geçişen Polimer Ağlar	25
2.6.2.3. Heterojen Membranlar.....	25
2.6.3. Polivinil Alkol Esaslı Anyon Değişim Membranlar	27
2.6.4. Tabakalı Kaplama (Layer-By-Layer) Yöntemi İle Membran Modifikasyonu	33
3. MALZEME VE YÖNTEM	37
3.1. KİMYASAL MADDELER	37
3.2. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI	37
3.2.1. PVA-GA Membranların Hazırlanması	37
3.2.2. PVA-PDDA-GA (PPG) Membranların Hazırlanması	38
3.2.3. PVA-PEGDGE Membranların Hazırlanması	38
3.2.4. PVA-PDDA-PEGDGE (PPP) Membranların Hazırlanması.....	38
3.2.5. LBL Yöntemi İle Çok Tabakalı Membranların Hazırlanması	39
3.3. DENEY ŞARTLARININ OPTİMİZE EDİLMESİ.....	40
3.3.1. Glutaraldehit Konsantrasyonunun Optimizasyonu	40
3.3.2. KOH Konsantrasyonunun Optimizasyonu.....	40
3.3.3. KOH Katkılama Süresinin Optimizasyonu.....	41
3.4. ANALİZLER İÇİN KULLANILAN CİHAZ VE YÖNTEMLER	41
3.4.1. İletkenlik (Empedans) Analizi	41
3.4.2. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FE-SEM) Analizleri	43
3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	44
3.4.4. FT-IR Analizi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi).....	44
3.4.6. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri	45
3.4.7. Su Tutma Kapasitesi	45
3.4.8. Temas Açısı Ölçümü.....	46
4. BULGULAR	47
4.1. GLUTARALDEHİT İLE ÇAPRAZ BAĞLI PVA ESASLI ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN ÇALIŞMALARI.....	47
4.1.1. Glutaraldehit Konsantrasyonunun Optimizasyonu	47
4.1.2. KOH Konsantrasyonunun Optimizasyonu.....	49
4.1.3. KOH Katkılama Süresi Optimizasyonu	50
4.1.4. FTIR Analizi	52
4.1.5. TGA Analizi.....	53

4.1.6. XRD Analizi	55
4.1.7. Su Tutma Kapasitesi Testi	56
4.1.8. Temas Açısı Ölçümü.....	57
4.1.9. İyonik İletkenlik Testi (Empedans Analizi).....	58
4.1.10. Uzun Süreli Kararlılık Testi.....	59
4.2. POLİETİLEN GLİKOL DİGLİSİDİL ETER İLE ÇAPRAZ BAĞLI PVA ESASLI ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN ÇALIŞMALARI.....	60
4.2.1. FTIR Analizi	60
4.2.2. TGA Analizi.....	61
4.2.3. XRD Analizi	64
4.2.4. Su Tutma Kapasitesi Testi	64
4.2.5. Temas Açısı Ölçümü.....	65
4.2.6. İyonik İletkenlik Testi.....	66
4.2.7. Uzun Süreli Kararlılık Testi.....	66
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	68
5.1. GLUTARALDEHİT İLE ÇAPRAZ BAĞLI PVA ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMA KOŞULLARININ OPTİMİZASYONUNUN SONUÇLARI	69
5.2. ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ÇAPRAZ BAĞLAYICI AJAN TÜRÜNÜN ETKİSİNİN İNCELENMESİNİN SONUÇLARI.....	70
5.3. ÇOK TABAKALI İNCE FİLM KAPLAMANIN ADM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ SONUÇLARI	74
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ.....	83

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Yakıt hücrelerinin tarihi (Barbir, 2005).	4
Şekil 2.2: 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi.	5
Şekil 2.3: Apollo uzay araçlarında kullanılan alkali yakıt hücrelerinden biri.	7
Şekil 2.4: Şematik yakıt pili (Oral ve Çelik, 2005).	9
Şekil 2.5: Yakıt pili birimleri (Oral ve Çelik, 2005).	10
Şekil 3.1: PPG membran.	38
Şekil 3.2: PPP membran.	39
Şekil 3.3: Çalışmada kullanılan polielektrolitlerin yapısı (Su, 2012).	40
Şekil 3.4: AC empedans spektroskopisi analiz sistemi.	42
Şekil 3.5: Two probe yöntemi ile AC iletkenlik ölçümünün gerçekleştirildiği sistem.	42
Şekil 3.6: Taramalı elektron mikroskobu.	43
Şekil 3.7: Termal analiz cihazı.	44
Şekil 3.8: FT-IR cihazı.	45
Şekil 4.1: %2.5, %5, %7.5 ve %10'luk GA çözeltileri ile çapraz bağlanan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri.	48
Şekil 4.2: 2 M ve 4 M KOH katkılanan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri.	49
Şekil 4.3: 8, 16, 24 saat süreyle KOH katkılanan ve suya daldırılan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri.	51
Şekil 4.4: GA ile çapraz bağlı membranların FT-IR analizi.	53
Şekil 4.5: GA ile çapraz bağlı membranların TG eğrileri.	54
Şekil 4.6: GA ile çapraz bağlı membranların DTG grafikleri.	55

Şekil 4.7: PVA, PVA-GA ve PPG membranların X-ışını kırınım diyagramları.	56
Şekil 4.8: PVA-PEGDGE ile çapraz bağlanma reaksiyonu şematik gösterimi (Merle ve diğ. 2012).	60
Şekil 4.9: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların FT-IR spektrumları.	61
Şekil 4.10: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların TG eğrileri.	62
Şekil 4.11: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların DTG grafikleri.	63
Şekil 4.12: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların X-ışını kırınım diyagramları.	64



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türleri ve karakteristik özellikleri (Coutere ve diğ. 2011).	13
Tablo 4.1: %2.5, %5, %7.5 ve %10'luk GA çözeltileri ile çapraz bağlanan PVA-GA membranların su tutma kapasiteleri ve OH ⁻ iletkenlik değerleri.	48
Tablo 4.2: 2 M ve 4 M KOH çözeltisine daldırılan PVA-GA membranların su tutma kapasiteleri ve iletkenlik değerleri.	49
Tablo 4.3: 8, 16, 14 saat süreyle çapraz bağlanan PVA-GA membranların su tutma kapasiteleri ve iletkenlik değerleri.	51
Tablo 4.4: GA ile çapraz bağlı membranların ağırlık kayıpları.	55
Tablo 4.5: GA ile çapraz bağlı membranların su tutma kapasiteleri.	57
Tablo 4.6: GA ile çapraz bağlı membranların Temas Açısı değerleri. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Tablo 4.7: GA ile çapraz bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri.	59
Tablo 4.8: GA ile çapraz bağlı membranların uzun süreli kararlılık testi sonuçları.	59
Tablo 4.9: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların TGA ısıl kayıpları.	63
Tablo 4.10: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların su tutma kapasiteleri.	65
Tablo 4.11: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların temas açısı değerleri.	66
Tablo 4.12: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri.	66
Tablo 4.13: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların uzun süreli kararlılık testi sonuçları.	67

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler Açıklama

°C	: derece Celsius
cm	: santimetre
M	: molar
mS	: milisiemens
V	: volt
mA	: miliamper
mW	: megawatt

Kısaltmalar Açıklama

AADM	: Alkali Anyon Değişim Membran
AADMYH	: Alkali Anyon Değişim Membran Yakıt Hücresi
ADK	: Anyon Değişim Kısımları
ADMYH	: Anyon Değişim Membran Yakıt Hücresi
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
DMAYH	: Doğrudan Metanol Alkalın Yakıt Hücreleri
DEAYH	: Doğrudan Etanol Alkalın Yakıt Hücreleri
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
EKYH	: Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
FEP	: Florlanmış etilen propilen
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FRA	: Frekans Yanıtı Analizörü
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi
GA	: Glutaraldehit
HDMYH	: Hidroksil Değişim Membran Yakıt Hücreleri
KAYH	: Katı Alkali Yakıt Hücresi
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LBL	: Layer-by-Layer

PAA	: Poliakrilik asit
PAES	: Poliarilen eter sülfon
PBI	: Polibenzimidazol
PEI	: Polieter imid
PEO	: Polietilen oksit
PDDA	: Polidiallil dimetil amonyum klorür
PDM	: Proton Değişim Membran
PDMYH	: Proton Değişim membran Yakıt Hücreleri
PEGDGE	: Polietilen glikol diglisidil eter
PEMYH	: Proton Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PES-C	: Fenolftalein polieter sülfon
PFSA	: Perflorosülfonik asit
POEM	: Polioksietilen metakrilat
PPESK	: Poliflazinon eter sülfon keton
PPG	: Polivinil alkol - Polidiallil dimetil amonyum klorür - Glutaraldehit
PPP	: Polivinil alkol - Polidiallil dimetil amonyum klorür - Polietilen glikol diglisidil eter
PSO	: Polisülfon
PSS	: Polistiren sülfonat
PVA	: Polivinil alkol
PVDF	: Poliviniliden florid
PVP	: Polivinil pirolidon
Q-HECE	: Kuarternize hidroksietilselüloz etoksilat
SSA	: Sülfosüksinik asit
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Kırınım Analizi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN POLİVİNİL ALKOL ESASLI ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Zehra ÖZCAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

Çevre ve enerji sorunlarının küresel boyutta ciddiyet kazanmasıyla birlikte bilim adamlarının alternatif enerji üretim sistemi arayışı hız kazanmıştır. Yakıt hücreleri, dünyamızda kısıtlı miktarda bulunan fosil yakıtlara dayalı enerji üretimin sistemlerine alternatif, çevre kirliliğine neden olmadan ve düşük maliyetle enerji üretmek için geliştirilmekte olup, geleceğin en önemli enerji üretim sistemi olarak kabul görmektedirler.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH), elektrolit üzerinden taşınan iyonun türüne göre anyon (hidroksil iyonu) veya proton (hidrojen iyonu) değişim membran yakıt hücreleri (ADMYH/PDMYH) olarak sınıflandırılabilirler. PDMYH'ler, yüksek verimlilikleri, yüksek enerji ve güç yoğunlukları, düşük emisyonları, düşük çalışma sıcaklığı vb. özelliklerinden dolayı alternatif enerji teknolojileri arasında ticarileşmesi en olası olan yakıt hücresi türüdür. Ancak düşük sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin yavaş olması nedeniyle pahalı soy metal katalizör kullanımı gerekliliği, düşük sıcaklıklarda karbonmonoksit zehirlenmesini engellemek için saf yakıt kullanımı zorunluluğu, sıvı yakıt kullanımında (metanol/etanol) yakıtın katot tarafına taşınması sonucu hücre veriminin düşmesi ve ticarileşmiş polielektrolit membranın yüksek maliyeti (Nafion), bu yakıt hücresi türünün ticarileşmesine engel olan ve çözülmeyi bekleyen başlıca problemlerdir. ADMYH'ler, bazik ortamda oksijen indirgenme reaksiyon kinetiğinin daha hızlı olması sayesinde PDMYH'nin aksine pahalı olmayan metal katalizör kullanımına olanak sağlamaktadır. ADMYH'de OH⁻ iyonlarının katottan anoda transfer

olması nedeniyle iyonlar ile sürüklenerek katot tarafına taşınan yakıt miktarının az olması ve elektroosmatik sürükleme ile katottan suyun uzaklaştırılması sonucunda su yönetiminde iyileşme sağlanması gibi üstünlükleri de bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Alkali Yakıt Hücreleri'ne benzer işleyişlerine rağmen, elektrolit olarak polimerik membran kullanılmasından dolayı bu yakıt hücresi türünde karbondioksit zehirlenmesi söz konusu değildir. Bu avantajlarından dolayı son 6 yılda ADMYH ile ilgili çalışmaların sayısında büyük artış görülmüştür.

ADMYH uygulamaları için, henüz Nafion gibi dayanıklı, kararlı ve ticari olarak kullanılabilen bir membran geliştirilememiştir. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip, alkali ortam dayanımı yüksek ve sürdürülebilir hücre performansı sağlayacak anyon değişim membran (ADM) geliştirme çalışmaları sürmektedir. Bu tez çalışmasında yüksek ve sürdürülebilir iletkenlik ve performans kararlılığına sahip Polivinil Alkol (PVA) esaslı KOH katkılı ADM'ler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı çapraz bağlayıcı ajanlar (glutaraldehit-GA ve polietilen glikol diglisidil eter-PEGDGE) ile hazırlanan KOH katkılı PVA membranlar, poli dialil dimetil amonyum klorür (PDDA) (polikasyon) ve polistiren sülfonik asit (PSS) (polianyon) polielektrolit çifti ile Tabakalı Kaplama Yöntemi (Layer-By-Layer) (LbL) kullanılarak çok tabakalı ince film ile kaplanmıştır. Membranların karakterizasyonu; Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), X Işını Kırınımı (XRD), temas açısı ölçümü, su tutma kapasitesi, iyonik iletkenlik (empedans spektroskopisi), uzun süreli kararlılık (long term stability) testleri ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarında (i) PEGDGE ile çapraz bağlanmış PVA esaslı membranların GA ile çapraz bağlanmış membranlara göre daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları (1.05 mS.cm^{-1} ; 0.34 mS.cm^{-1}); (ii) tabakalı kaplama yöntemi ile membran yüzeyinde oluşan ince filmin iyonik iletkenliği arttırdığı (GA ile 0.53 mS.cm^{-1} ; PEGDGE ile 1.49 mS.cm^{-1}); (iii) uzun süreli kararlılık testleri sonucunda ince film oluşumunun ADM'nin iyonik iletkenlik kararlılığını arttırdığı (GA ile 0.42 mS.cm^{-1} ; PEGDGE ile 0.91 mS.cm^{-1}) görülmüştür. Çalışmamız sonuçları değerlendirildiğinde; tabakalı kaplama yöntemi kullanılarak ince film kaplı ADM hazırlamanın, yakıt hücresi uygulamaları için yüksek ve sürdürülebilir iyonik iletkenliğe sahip ADM geliştirilmesinde uygulanabilecek bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Kasım 2016, 97 sayfa.

Anahtar kelimeler: yakıt hücresi, anyon değişim membran, pva, katı alkali yakıt hücresi, tabakalı kaplama

SUMMARY

M.Sc. THESIS

IMPROVING POLYVINYL ALCOHOL BASED ANION EXCHANGE MEMBRANES FOR FUEL CELL APPLICATIONS

Zehra ÖZCAN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

Search of scientists for alternative energy production systems has been accelerated along with an increased global awareness of environmental and energy problems. Fuel cells, which is alternative to energy production system based on limited fossil fuel and developed to produce energy production in low cost without causing environment pollution, have been accepted as the most important energy generation system of the future.

Polymer electrolyte membranes are classified as anion (hydroxyl ion) and proton (hydrogen ion) exchange membranes fuel cells by the type of transport ions through electrolyte. PEMFCs have the most commercialization change among the others due to their properties like their high efficiency, high energy and power densities, lower emissions, lower operating temperature etc. However, there are major problems that prevent this fuel cell type to commercialize and waiting to be solved like expensive noble metal catalyst usage necessity due to the slow kinetics at low temperatures, pure fuel usage requirements to prevent carbon monoxide poisoning at low temperatures, reduction of cell efficiency when liquid fuels are used and high cost of the commercial membrane (Nafion). AEMFCs allow usage of inexpensive metal catalyst owing to the faster reaction kinetics of oxygen reduction in alkaline media conversely PEMFC. Also, AEMFCs have also advantages like lower fuel crossover to the cathode side because of the ions transfer from cathode to anode and improvement in water management due to electroosmotic drag

transporting water away from cathode. Besides this, although they have the similar operation with Alkaline Fuel Cell there is no issue related carbon dioxide poisoning in this fuel cell because of the usage of polymeric membrane as electrolyte. Because of these advantages, it has been a great increase in the number of studies related to AEMFC's in last 6 years.

For AEMFC applications, a membrane such as Nafion which is durable, stable and commercial hasn't been developed yet. Studies about the development of Anion exchange membrane (AEM) having high ionic conductivity, high resistance to alkaline media and sustainable cell performance continues. This thesis aims to develop the KOH doped Polyvinyl Alcohol (PVA) based membranes having high and sustainable conductivity and high performance stability. For this purpose; KOH doped PVA membranes that crosslinked with different crosslink agents (gluteraldehyde-GA and polyethylene glycol diglicidyl ether - PEGDGE) are coated with thin film by using Layer-by-Layer (LBL) technique with polydiallyldimethylammonium chloride (polycation) (PDDA) ve polystyrene sulfoic acid (polyanion) (PSS) polyelectrolyte couples. Membranes have been characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), contact angle measurements, water uptake, ionic conductivity (impedance spectroscopy), long-term stability tests.

In the results of the analysis it has been observed that (i) PVA based membranes which crosslinked with PEGDGE have higher ionic conductivities than the membranes that crosslinked with GA (1.05 mS.cm^{-1} ; 0.34 mS.cm^{-1}); (ii) the thin film formed on the membrane with LBL technique increased the ionic conductivity (0.53 mS.cm^{-1} with GA; 1.49 mS.cm^{-1} with PEGDGE); (iii) after long term stability tests, it has been seen that thin film forming on the membrane increased ionic conductivity of the AEM (0.42 mS.cm^{-1} with GA; 0.91 mS.cm^{-1} with PEGDGE). When the results of our study are evaluated, it is concluded that the preparation of thin film coated AEMs by using LBL technique is a method that can be applied to improve AEMs that have high and sustainable ionic conductivity.

November 2016, 97 pages.

Keywords: fuel cell, anion exchange membrane, pva, solid alkaline fuel cell, layer-by-layer

1. GİRİŞ

Son yıllarda fosil kaynakların hızlıca tüketilmesi nedeniyle yeni enerji kaynakları arayışları hız kazanmıştır. Bununla birlikte yakıt hücreleri de güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi enerji kaynaklarının yanı sıra bilimsel ve ticari alanlarda üzerinde sıklıkla çalışmalar yapılan önemli bir enerji üretim sistemi haline gelmiştir. Ticarileşme aşamasında olan yakıt hücreleri geleceğin en önemli enerji kaynakları arasında gösterilmektedir.

Kimyasal enerjiyi, içten yanmalı motorların aksine bir dönüşüme uğramadan doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen yakıt hücreleri, yüksek verimlilikle çalışmaktadırlar. Çalışmaları sırasında zehirli gaz ürünlerin oluşmadığı yakıt hücresi sistemleri, çevreci enerji üretim sistemleri olarak nitelendirilirler. Metan, hidrojen, metanol, etanol, formik asit gibi farklı kimyasalların yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılabilmesi de bu sistemleri diğer enerji sistemleri arasından ayırıp, ön plana çıkarmaktadır (Gümüsoğlu, 2012).

Yakıt hücreleri farklı çalışma koşulları ve farklı bileşenleri sebebiyle çeşitlilik göstermektedirler. Yakıt hücreleri, genellikle özelliklerini belirgin ölçüde tanımlaması sebebiyle kullanılan elektrolitin tipine göre adlandırılırlar ve alışlagelmiş sınıflandırmaya göre 5 ayrı türde yakıt hücresi mevcuttur. Bunlar; fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), alkali yakıt hücresi (AYH) ve polimer elektrolit membran yakıt hücresidir (PEMYH).

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, elektrolit üzerinden taşınan iyonun türüne göre anyon (hidroksil iyonu) veya proton (hidrojen iyonu) değişim membran yakıt hücreleri (ADMYH/PDMYH) olarak sınıflandırılabilirler. PDMYH'ler yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek kimyasal, mekanik, ısıl dayanım göstermelerine rağmen bu yakıt hücresi türünün yüksek maliyet ve hücre verimliliği sürekliliğinin olmaması onların ticarileşme süreçlerini yavaşlatmaktadır. PDMYH'leri genellikle 80 °C sıcaklıkta çalıştırılmakta olup, bu sıcaklıkta hücrede gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızının düşük olması değerli metal katalizörlerin (Pt, Pd, Ru vb.) kullanımını

gerektirmektedir. Ayrıca 150 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yakıt ile sisteme giren CO, katalizörü zehirleyerek hücre performansının düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenlerle, PDMYH'leri saf yakıt kullanımını zorunlu kılmaktadır. Ticarileşmesinde büyük engel oluşturan bu iki problemin çözülmesi üzerine yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir (Fu, 2010). PDMYH'lerinin varolan dezavantajları bu çalışmalara paralel olarak yeni fikirlerin-kavramların ortaya konmasına zemin hazırlamıştır. Son 6 yıl içerisinde bu dezavantajlara alternatif üretmek amacıyla Anyon Değişim Membran kullanılan Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri (ADMYH) ile ilgili çalışmaların sayısında büyük artış görülmüştür. Bu sebeple, yakıt hücresi türlerine ADMYH'leri de dahil ederek altı grupta incelemek daha doğru olacaktır.

Bu tez çalışması kapsamında, ADMYH'lerde kullanılmak üzere Polivinil Alkol (PVA) esaslı ADM'lerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı çapraz bağlama ajanı kullanılarak hazırlanmış KOH katkılı PVA/PVA-PDDA esaslı membranlar oluşturulmuş ve membranların yüzeyinde Tabakalı Kaplama (LbL) Tekniği ile ince film oluşturularak kompozit membranlar hazırlanmıştır. Elde edilen membranların karakterizasyonu; Fourier Transform Spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), X-ışını Kırınımı (XRD) analiz ve temas açısı, iyonik iletkenlik, su tutma kapasitesi ve uzun süreli kararlılık testleri ile gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlama ajanı türünün ve membran yüzeyinde çok tabakalı kompozit yapı oluşumunun ADM'nin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salgılanmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları da giderek artmaktadır.

Rezervleri azalan, çevre kirliliğine sebep olan fosil enerji kaynakları yerine doğa ve çevre ile dost olan, yenilenebilir kaynakların kullanımı için çalışmalar hızla devam etmektedir. Söz konusu kaynaklar başlıca; güneş, rüzgar, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde bu kaynaklarla ilgili araştırma, geliştirme, uygulama ve teknolojik çalışmalar büyük bir ivmeyle sürdürülmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılamak üzere fosil yakıtların yerini alabilecek en muhtemel kaynağın hidrojen olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple yakıt olarak başta hidrojenin kullanıldığı yakıt hücrelerinin, geleceğin en önemli enerji üretim teknolojilerinden olduğu görülmektedir. Ayrıca temiz, çevreyle dost ve enerji verimi yüksek olmaları sebebiyle yakıt hücrelerinin yakın gelecekte enerji üretiminde birinci sırayı almaları beklenmektedir.

Yakıt hücreleri, kullanılan yakıt ve oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanlarıdır. Yakıt olarak genellikle hidrojen tercih edilmesinin yanı sıra, metan, doğal gaz, metanol, etanol gibi yakıtlar da kullanılabilir. Yakıt hücrelerine yakıt beslemesi sürdürüldükçe enerji üretimi kesintisiz olarak devam edebilmektedir.

1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılarak uygulamaya geçen yakıt hücreleri (yakıt pilleri), son senelerde özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde kullanılmak üzere enerji üretim sistemleri pazarına sunulmuştur. Yakıt hücreleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri gibi yüksek güç sağlayan sistemlerde de kullanılabilmektedir.

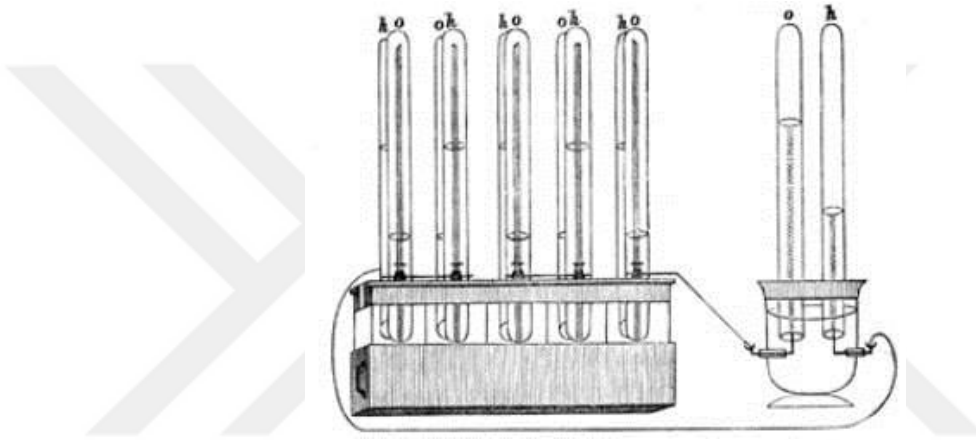
2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ



Şekil 2.1: Yakıt hücrelerinin tarihi (Barbir, 2005).

Yakıt hücreleri üzerine ilk çalışma 1839 yılında, Sir William Robert Grove tarafından H_2 - O_2 pili üzerine yapılmıştır (Alkaya ve diğ. 2008). Grove, iyileştirilmiş ıslak-hücre bataryasını geliştirmiştir. "Grove hücresi" olarak adlandırılan hücre, çinko sülfat içerisinde çinko elektrot ve nitrik asit içerisinde platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve yaklaşık 1,8 volt civarında 12 amperlik akım üretmiştir. Ayrıca Grove, elektrotlardan biri sülfürik asit kabına, diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrodu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım akacağını keşfetmiştir. Grove, akım aktığı sürece su seviyesinin her iki tüpte de arttığını belirlemiştir.

Bunun öncesinde, 1800 yılında İngiliz bilim adamları Wiliam Nicholson ve Anthony Carlisle, elektrik yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrılabilceğini ispatlamışlardır. Fakat elektrik ve su üretmek için gazların birleştirilmesi, Grove'un ifadesiyle "şimdiye kadar kaydedilmemiş ileri bir adım" olmuştur. Grove, birkaç elektrodu seri devre ile bağlayarak bileşimini ayarlamak suretiyle suyun ayrışmasını etkileyebileceğini keşfetmiştir. Bunu, "gaz bataryası" adını verdiği ve ilk yakıt hücresi olarak tanımlayabileceğimiz aygıtla başarmıştır.



Şekil 2.2: 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi.

1889'da kimyager Ludwig Mond ve asistanı Charles Langer, 0.73 voltta elektrot metrekaresinde 6 ampere ulaşan hidrojen-oksijen yakıt hücresini gerçekleştirmişlerdir. Mond ve Langer, hücrede, delikli platin ve ince elektrotlar kullanmışlardır. Yalıtkan, gözenekli bir malzemeye emdirilmiş yarı katı elektrolit kullanarak başarıya ulaşmışlardır.

Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücrelerinin çalışma prensibinin anlaşılmasında, pek çok teorik çalışma yapmıştır. 1893 yılında, yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin (elektrot, elektrolit, okside edici ve indirgeyici maddeler, anyonlar ve katyonlar) bağlantılı işlevlerini deneysel olarak belirlemiştir. Grove, gaz bataryasındaki hareketin elektrot, gaz ve elektrolit arasındaki temas noktasında meydana geldiğini kuramsal olarak düşünmüş, fakat bu düşüncesini daha ileri götürememiştir. Ostwald ise fiziksel özellikler ve kimyasal reaksiyonlarla ilişkilendirilen çalışmasında, Grove'un gaz bataryasının işleyişini

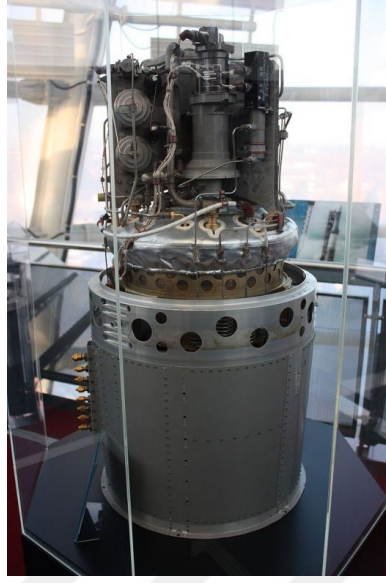
çözmüştür. Ostwald'ın yakıt hücrelerinin kimyası hakkındaki açıklamaları, daha sonraki araştırmacılara temel teşkil etmiştir.

1896'da William W. Jacques, karbon elektrot ile reaksiyona giren alkali elektrolit içerisine havanın enjekte edildiği bir karbon batarya yapmıştır. Bu buluş, %82'lik verime sahip bir elektrokimyasal hareket yerine, %8 civarında verimi olan bir termo-elektrik hareketle sonuçlanmıştır.

Francis Thomas Bacon, 1930'lu yılların sonlarında alkali yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1939'da, nikel delikli kumaş elektrotlar kullanan ve 3000 psi basınç altında çalışan bir hücre yapmıştır. Bacon, II. Dünya Savaşı süresince, Kraliyet Donanmasının denizaltılarında kullanılacak bir yakıt hücresinin geliştirilmesi üzerine çalışmıştır. İngiliz "National Research Development Corporation" şirketi için 10 inç çapında elektrotları olan bir küme kullanarak alkali hücreyi çalıştırmayı başarmıştır (Bıyıkoglu, 2003).

Yakıt hücrelerinin gelişiminde 1950'lerde yapılan uzay çalışmaları önemli rol oynamıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır.

1960'lı yıllarda NASA, Gemini (1963) ve Apollo (1968) isimli uzay araçlarında verimli elektrolitlere sahip olmaları sebebiyle alkali yakıt hücreleri kullanmayı tercih etmiştir. Fakat alkali yakıt hücrelerinin yüksek maliyetleri daha yaygın olarak kullanılmalarına engel olmuştur.



Şekil 2.3: Apollo uzay araçlarında kullanılan alkali yakıt hücrelerinden biri.

1970’li yıllarda petrole uygulanan ambargo sebebiyle yakıt hücrelerine olan ilgi artış göstermiş, hidrokarbon kullanılan araçlar yerine alternatif enerji kaynaklarının kullanıldığı enerji üretim sistemleri arayışı hız kazanmıştır. Bu yıllarda Dupont firması, Nafion adını verdiği yüksek verimli membranları üretmeye başlamıştır. Bu durum, proton değişim membranlarının sabit cihazlarda kullanım olanağını arttırmıştır. Fakat 1980’lerde verimli, güvenli ve ucuz yakıt hücrelerinin mümkün olduğu konusunda oluşan şüphelerden ötürü yakıt hücreleri araştırmalarında azalma meydana gelmiştir (Coutere ve diğ. 2011).

1990’lı yıllar itibarıyla politikacılar ve bilim adamları çevresel sorunlara dikkat çekerek yeniden alternatif enerji arayışlarına yönelimi sağlamışlardır. Birçok üretici, yakıt hücresi teknolojisini geliştirmeye yönelik araştırmaları desteklemeye devam etmektedir. Yakıt hücre enerjisinin, yakın gelecekte cep telefonlarında kullanılacak mikro yakıt hücrelerinden otomobil yarışlarında kullanılacak yüksek güçte yakıt hücrelerine kadar değişen sahalarda yerini alması beklenmektedir (Bıyıkoğlu, 2003).

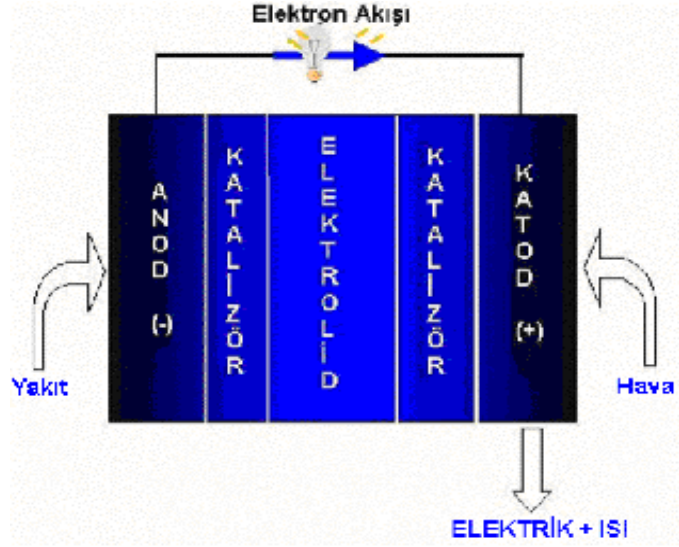
2.3. YAKIT HÜCRELERİNİN YAPISI VE ÇALIŞMA PRENSİBİ

Yakıt hücreleri, hidrojen (veya hidrojen zengin yakıt) ve oksijen kullanarak kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürebilen elektrokimyasal düzeneklerdir. Bu düzenekler, yakıtı güce çeviren termik makinalara göre 2-3 kat daha fazla verime sahiptir. Termik makinalarda, ısı enerjinin mekanik enerjiye dönüşümü söz konusu olup, bu dönüşümün Carnot çevrimiyle sınırlı olması verimlerini düşürmektedir.

Bir yakıt hücresi sistemi tipik bir pildeki bileşenlere ve karakteristiğe benzer olmasına rağmen, birçok yönden ayrı özellikler taşımaktadır. Bilinen piller enerji depolama aletleri oldukları için verebilecekleri maksimum enerji pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin dönüşümü (tepkimesi) bittiğinde pilin ömrü bitmektedir. Yakıt hücresi sistemini, pilden ayıran en büyük özellik ise, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslediği sürece güç üretiminin devam edecek olmasıdır. Performansta zamanla azalma, korozyon, bileşenlerin ömrü gibi nedenlerle yakıt pillerinin de işletim ömürleri sınırlı olsa da tipik pillere kıyasla daha uzundur.

Bir yakıt hücresi, temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde bulunan elektrolitten meydana gelir. Yakıt anota, oksitleyici de katoda sürekli olarak beslenebilir. Gerçekleşecek reaksiyonu hızlandırmak için yakıt hücresi tipine göre farklı katalizörler kullanılır.

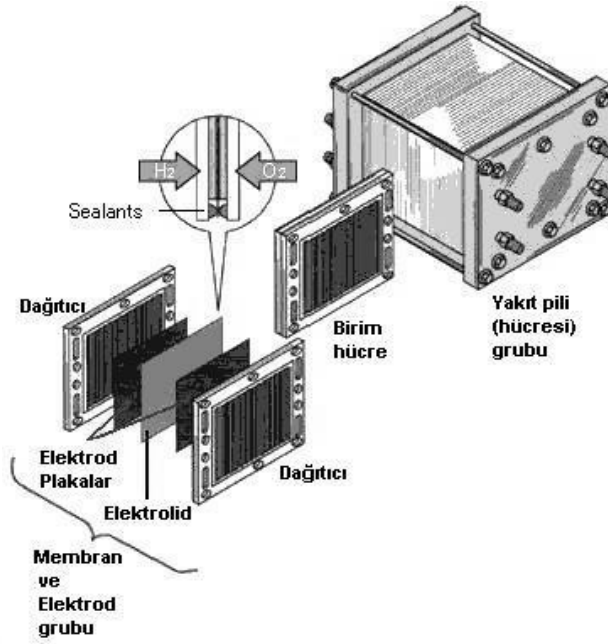
Yakıt anotta yükseltgenirken, oksitleyici (O_2) katotta indirgenir. Sistemde; anoda gönderilen yakıttan ayrılan elektronlar, bir dış devre üzerinden katoda ilerlerken, iyonlar da (elektronları ayrılan yakıt) elektrolit üzerinden karşı elektroda doğru hareket eder. Burada anottan gelen elektronlar ve hava ile reaksiyona girer ve devre tamamlanarak elektrik enerjisi ve su elde edilir. Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı bir yakıt pilinde son ürünler; elektrik enerjisi, su ve ısıdır (Şenol ve diğ. 2006).



Şekil 2.4: Şematik yakıt pili (Oral ve Çelik, 2005).

Yakıt hücresi sistemlerinde arzu edilen güç yoğunluğuna ulaşılabilmesi için hücrelerin seri veya paralel bağlanması suretiyle elde edilecek güç miktarının artırılması sağlanmaktadır. Bu hücrelerin arasına elektrotlara gaz sağlanması ve hücrelerin elektriksel olarak birbirlerine bağlanması amacıyla iki kutuplu levhalar yerleştirilmelidir. Sandviç benzeyen bu hücre ve levha grubuna “yakıt hücresi grubu” denir.

Bir yakıt hücresi grubunu meydana getiren tüm parçalar Şekil 2.5’te gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Yakıt pili birimleri (Oral ve Çelik, 2005).

2.3.1. Elektrot-Katalizör

Elektrotlar, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği, katalizör ve destek tabakasından oluşan elektrik iletken yapılardır. Elektrotlar bir elektrokimyasal hücrede anot ya da katot olarak adlandırılır. Yükseltgenmenin gerçekleştiği ve akımın ayrıldığı elektroda anot, indirgenmenin gerçekleştiği ve gelen akımın hücre içine girdiği elektroda katot denir.

Yakıt hücrelerinde gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrotlar kullanılabilir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003). Ancak genellikle gözenekli elektrotlar tercih edilmektedir. Katalizörün gözenekli destek tabakası üzerine uygulanması ile artan yakıt-katalizör temas yüzeyi sonucu tepkime hızı artmakta ve daha yüksek akım yoğunlukları elde edilmektedir. PEMYH sistemlerinde genellikle destek malzemesi olarak yüksek elektrik iletkenliğe sahip malzemeler örneğin karbon esaslı yapılar, katalizör olarak da platin (Pt) ve platin-rutenyum (Pt-Ru) katalizörler kullanılmaktadır.

2.3.2. Elektrolit

Elektrolitin görevi; iyonik yükleri elektrotlar arasında taşımak ve çözünmüş tepkime gazlarını elektrotta iletmektir. Böylece hücre elektrik devresini tamamlayabilmektedir. Ayrıca elektrolit, yakıt ve oksitleyicinin elektrotlar arasında doğrudan taşınmasını önleyen fiziksel bir engel görevine de sahiptir. Yakıt hücrelerinde sıvı, nemli katı polimerler ve eriyikler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Hücrenin çalışma sıcaklığı, basıncı, reaktanların cinsi ve safsızlıklarının niteliğine göre hücrede kullanılacak elektrolit tipi belirlenmektedir. Çalışma sıcaklığı 80-200 °C (düşük ve orta sıcaklık) olan yakıt hücrelerinde sulu ve polimer elektrolitler, 600-1000 °C olan hücrelerde ise eriyik veya katı oksit elektrolitler tercih edilmektedir (Şenol ve diğ. 2006).

2.3.3. Gaz Difüzyon Tabakaları

Bu tabakanın amacı yakıt ve oksitleyicinin katalizör yüklü elektrot tabakalar üzerine homojen olarak dağıtılmasını sağlamaktır. Elektrotlarda oluşan elektronların tabakalar arasında iletiminden de sorumlu olan gaz difüzyon tabakaları bu nedenle iyi elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdırlar. Genellikle karbon kumaş veya karbon kağıttan oluşmaktadır.

2.3.4. Çift Kutuplu Tabakalar

Gaz difüzyon tabakalarının dış yüzeyinde bulunan çift kutuplu tabakalar, öncelikle yakıt ve oksitleyicinin gaz difüzyon tabakasına homojen olarak dağıtılması ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ısının uzaklaştırılmasından sorumludurlar. Bu nedenle yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik ve yüksek kimyasal dayanıma sahip olan grafit esaslı yapılar tercih edilmektedir.

2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

Gelecek yıllarda önemi daha da artacak çevre kirliliğiyle mücadelede yakıt hücreleri çok önemli rol oynamaktadır. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt hücrelerini avantajlı kılmaktadır. İçten yanmalı motorlarda, toplam kontrol edilemeyen emisyonlar 2370 ppm, gaz türbinli sistemlerde 120 ppm olduğu halde, yakıt hücreli sistemlerde sadece 5 ppm'dir (Alkaya ve diğ. 2008).

Yakıt hücreleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanı sıra aşağıdaki özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstünlerdir:

- Yakıt olarak hidrojen kullanılması ve hidrojenin doğada bol bir şekilde bulunması; saf hidrojenin yanı sıra doğal gaz, metanol veya kömür gazlarının kullanılabilmesi,
- Atık olarak saf su buharı ve ısı açığa çıkarması, katı atık problemlerinin olmaması,
- Kolay kurulabilen ve modüler yapıda olmaları, kullanıcıya yakın inşa edilebilmeleri,
- Sessiz çalışmaları,
- Uzun ömürlü olmaları,
- Yüksek güvenilirlikleri.

Yukarıda belirtilen maddelerden de anlaşılacağı gibi yakıt hücrelerinin kullanım alanlarının arttırılması pek çok açıdan fayda sağlayacaktır. Ama uygulamaya geçilmesinde aşağıdaki dezavantajlar söz konusudur;

- Hidrojen üretim tesislerinin az olması ve depolanmasında bazı sorunların oluşması, hidrojenin pahalı olması ve hidrojen dağıtım ağının kurulu olmaması,
- İlk kurulum maliyetinin yüksek olması ve ayrıca yakıt hücresi içeren araçların henüz seri üretime geçilmemiş olmasından dolayı maliyetinin yüksek olması,
- Bugün için yeterli sayıda üreticinin olmaması,
- İleri teknoloji ve bilgi gerektirmesi.

2.5. YAKIT HÜCRESİ TÜRLERİ

Yakıt hücreleri, kullanılan elektrolitin yapısına isimlendirilir ve çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılırlar. Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PDMYH), Alkali Yakıt Hücreleri (AYH) ve Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri (ADMYH), 120 °C'yi aşmayan sıcaklıklarda çalıştıkları için “düşük sıcaklık” yakıt hücreleri olarak sınıflandırılırlar. 200-1000 °C arası sıcaklıklarda çalışan Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH), Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH) ve Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) ise “yüksek sıcaklık” yakıt hücreleri olarak sınıflandırılırlar.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türleri ve karakteristik özellikleri (Coutere ve diğ. 2011).

Yakıt Hücresi Tipi	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Elektrolit	Anot Ve Katot Reaksiyonları	Kullanım Şekli, Alanı/Güç
AYH	60-90	KOH (sıvı)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $(1/2)O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Uzay, taşımacılık 1-100 Kw
KAYH	60-90	Polimer-NR ₃ ⁺	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $(1/2)O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Taşınabilir, 100mW-100kW
PEMYH	60-90	Polimer-SO ₃ H (solid)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $(1/2)O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Taşınabilir veya yerleşik, taşımacılık 100mW-1MW
FAYH	160-220	Fosforik asit (sıvı)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $(1/2)O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Yerleşik, 200 kW-10 mW
EKYH	620-660	Eriyik Li ₂ CO ₃ /K ₂ O ₃ (sıvı)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $(1/2)O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Yerleşik, 500 kW-10 mW
KOYH	750-1000	Seramik ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (solid)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $(1/2)O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Sabit, taşımacılık 1 kW-10MW

2.5.1. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)

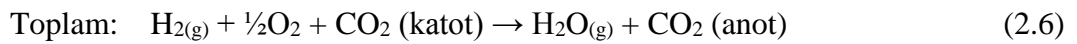
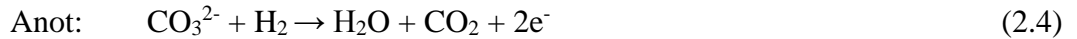
Elektrolit olarak %100 derişik fosforik asit kullanılan FAYH'ler, düşük sıcaklıklarda, fosforik asidin iyonik iletkenliğinin düşük olması nedeniyle 150-220 °C sıcaklık aralığında çalışırlar. Kolay dönüşüm sağladıkları ve kimi yakıt hücresi çeşitlerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmeleri sebebiyle en fazla gelişim gösteren yakıt hücresi türüdür. Anotta, hidrojen molekülleri elektron ve protonlarına ayrılır ve açığa çıkan elektronlar bir dış devre vasıtasıyla taşınır ve fosforik asit elektrolitinden geçip katoda ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile bir araya gelerek su meydana getirirler (Gümüsoğlu, 2012).



1960'lı yıllarda alkali yakıt hücrelerindeki karbonlaşma problemi nedeniyle tercih edilmeye başlanmıştır. FAYH'ler ticarileşen ilk yakıt hücresi türüdür. Buna rağmen maliyet sorunu halen çözülememiştir. Ayrıca fosforik asidin katılaşma eğilimi, bu yakıt hücrelerinin yaygın kullanımına bir diğer engeldir (Coutere ve diğ. 2011). Sıvı elektrolit kullanımının teması arttırması ve düşük oranda karbon monoksit gazı açığa çıkarmaları olumlu özelliklerindedir (Bıykoğlu, 2003).

2.5.2. Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)

Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri'nde, elektrolit olarak gözenekli seramik matris içerisinde bulundurulmuş eriyik karbonat tuzları kullanılır. Yaygın olarak kullanılan tuzlar, lityum karbonat, potasyum karbonat ve sodyum karbonat tuzlarıdır. 650 °C civarında sıcaklıklarda kullanılırlar ve bu sayede reaksiyon kinetiği önemli ölçüde yükselmesi sonucunda yüksek maliyetli soy metal katalizörler kullanma gereksinimi duyulmaz. Ve düşük sıcaklıkta çalışan sistemlere göre hücre, karbon monoksit zehirlenmesine daha az eğilimlidir. Bunun bir sonucu olarak da EKYH'ler dış dönüştürücü kullanımına ihtiyaç duymaksızın metan, doğal gaz, kömür türevi yakıtlarla çalışabilir.



Katı elektrolit yerine sıvı elektrolit kullanımı ve katoda karbonat halinde beslenecek olan karbondioksitin anottaki reaksiyonlar sırasında tüketilmesi, başlıca dezavantajlarıdır. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta çalışıyor olması ve kullanılan farklı yakıtların meydana getirdiği safsızlıklar (H_2S , HCl , HF , NH_3 vb.) hücre bileşenlerinde korozyona sebep olmakta ve hücre ömrünü kısaltmaktadır.

Başlıca kullanım alanı elektrik santralleridir. %60 verimlilikle çalışan EKYH'ler, bir araya getirildikleri uygulamalarda %80 verimliliğe ulaşabilirler.

2.5.3. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

Katı oksit yakıt hücreleri 800-1000 °C arasında, diğer tüm yakıt hücre tiplerinden yüksek sıcaklıklarda çalışırlar. Yakıtı elektrik enerjisine dönüştürürken elde ettikleri %60'lık verimi ısı enerjisinden de yararlandığı takdirde %80'in üzerine çıkabilir.

KOYH'lerde sıvı elektrolit veya membran yerine itriyum oksit ile kararlı hale gelen zirkonyum oksit gibi seramik elektrolitler kullanılır. Çalıştığı yüksek sıcaklıklarda yakıt iç dönüştürücüye ihtiyaç duyulmadan kendiliğinden dönüştürülmektedir. Ayrıca görece olarak yakıtın içerebileceği sülfüre dayanımı daha yüksektir, bu nedenle kömür gazı ile de çalışabilir. Yüksek sıcaklıklarda çalışmasının bir başka avantajı da sıcaklık etkisiyle reaksiyon kinetiğinin yükselmesinden ötürü pahalı soy metal katalizöre gereksinim duyulmamasıdır. Yüksek sıcaklığın getirdiği dezavantajlar ise çalışmanın başlama sıcaklığına ulaşmasının zaman alması, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve ısı kaybını önleyecek malzemelere ihtiyaç duyulmasıdır.



KOYH'ler endüstriyel alanlarda ve elektrik santrallerinde kullanılmaktadır.

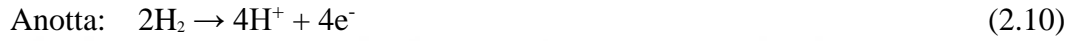
2.5.4. Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PDMYH)

Polimerik membranlarda hidroksil iyonu (OH⁻) ileten anyon-değişim membranlarının (ADM) geliştirilmesiyle, önceleri "Katı Polimer Elektrolitli Yakıt Hücresi", "polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi" isimleriyle anılan bu hücre tipi, "Proton-Değişim Membran Yakıt Hücreleri" (PDMYH) olarak ifade edilmeye başlanmıştır.

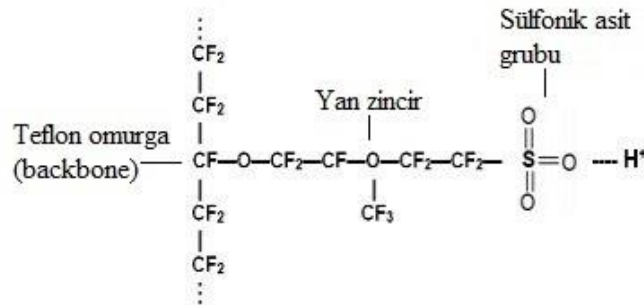
Bu yakıt hücresi türünde protonun (H⁺ iyonları) elektrotlar arasında taşınımı söz konusu olup, platin esaslı katalizör içeren elektrotlar ile, su bazlı asidik bir polimerik membran (zar) elektrolit olarak kullanılmaktadır. PDMYH'lerin en önemli özelliği düşük

sıcaklıklarda çalışmalarıdır. Diğer bir özelliği ise, küçük hacme ve düşük ağırlığa sahip olmalarıdır. Bu özelliklerden dolayı diğer tip yakıt hücrelerine oranla daha avantajlı durumda olduğu için, günümüzde üzerinde en çok çalışılan yakıt hücresi çeşididir. Ortalama çalışma sıcaklıkları 80 °C'dir. Bu sayede sistemin ilk hareketi çabuk ve kolaydır (Alkaya ve diğ. 2008).

PDMYH'lerin en büyük dezavantajı düşük sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin düşük olması nedeniyle maliyeti yüksek olan soy metal katalizörlerin (Pt, Pd, Ag vb.) kullanımına gereksinim duyulmasıdır.



PDMYH'lerde en yaygın olarak kullanılan membran perfulorosulfonik asit (PFSA) membranlarıdır. PFSA'lar arasında en yaygın olarak kullanılanı, 1960'larda Dupont firması tarafından geliştirilen Nafion ticari adlı "sülfonlanmış tetrafluoroetilen" kopolimeridir. Nafion, iyonomer denilen, iyonik özelliklere sahip ilk sentetik polimer olma özelliğini taşır (Doğan ve Çolak, 2009).



Şekil 2.6: Nafion'un molekül yapısı.

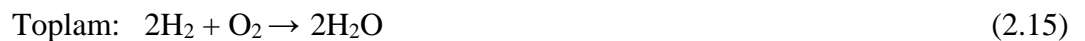
Nafion'un çeşitli serileri üretilmiş olup, günümüzde en yaygın kullanılanlar Nafion 115 ve Nafion 117'dir. Nafion membranlar, yüksek iletkenlik, ısı, kimyasal ve boyutsal

kararlılık gösterirler. Ticari olarak en sık kullanılan membran olan Nafion'un kullanımı, protonların iletilmesi için membranın su ile nemlendirilmesi prensibine dayanmaktadır. Suyun olmadığı durumlarda membranın kuruması nedeniyle sistem, 80-90 °C'nin yukarıdaki sıcaklıklarda çalışmaya uygun olmaz. Son zamanlarda kullanılan diğer membran tipleri Polibenzimidazol (PBI) ya da fosforik asit temelli olup, su yönetimine gerek duymadan 220 °C'ye kadar çalışabilmektedirler. Bu membranların başlıca avantajları; yüksek sıcaklığın daha iyi verim, güç yoğunluğu, yüksek sıcaklık farkları nedeniyle kolay soğuma gerçekleşmesi, karbonmonoksit zehirlenmesine karşı düşük duyarlılık ve membranda su yönetim işleminin yokluğu sayesinde daha iyi kontrol edilebilmeleridir. Söz konusu bu membranlar pek yaygın değildir (Yıldırım, 2011).

2.5.5. Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)

Elektrolit olarak derişik potasyum hidroksit çözeltisi (KOH) kullanılan Alkali Yakıt Hücreleri (AYH), konvansiyonel hidrojen-oksijen yakıt hücreleri içerisinde 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda en iyi performans sergileyen yakıt hücreleridir. Anot ve katot reaksiyonlarının basit reaksiyon kinetiği sebebiyle gümüş, nikel gibi soy-metal olmayan ucuz fiyatlı katalizörlerin kullanılabilmesi maliyetin düşük olmasını sağlamaktadır (Kreuer, 2012).

Bu yakıt hücrelerinde hidroksil iyonları (OH⁻) katottan anoda doğru ilerlerler. Anotta hidrojen gazının OH⁻ iyonları ile reaksiyonu sonucunda su üretilir ve elektron açığa çıkar. Anotta üretilen elektronlar dış bir devreye elektrik gücü sağlar ve ardından katoda geri dönerler. Katotta elektronlar oksijen ve su ile etkileşerek daha fazla OH⁻ iyonu meydana getirir. OH⁻ iyonları elektrolit üzerinden difüzyon yoluyla anoda iletilirler (Bıyıkoğlu, 2003).

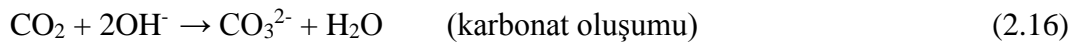


AYH'lerin güç üretim verimlilikleri %42-73 arasındadır. Diğer yakıt hücrelerinden üstün özellikleri; katottaki aktivasyon geriliminin asidik elektrolitli yakıt hücrelerinden düşük

olması ve belirtildiği gibi değerli metal elektrotların kullanımına gerek olmamasıdır (Rayment ve Sherwin, 2003).

AYH'lerdeki temel problem, sıvı elektrolit kullanımından kaynaklı olarak akımın yön değiştirmesi ve elektrolit içine karbonatın çökmesine yol açan karbondioksit (CO₂) zehirlenmesidir. Oksijen yerine hava kullanıldığında OH⁻ iyonları havada bulunan CO₂ ile etkileşerek potasyum karbonat (K₂CO₃) meydana getirmektedir (Arges ve diğ. 2010).

Karbonatın çökmesine yol açan reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir:



AYH'lerde meydana gelen bu metal karbonat kristallerinin elektrotlardaki porları elektrolitle doldurması, böylece elektrotları bloke etmesi, mekanik özelliklerini bozması ve aktif yüzeylerine zarar vermesi performans düşmesine neden olur. Karbondioksidi uzaklaştırmak için ekonomik bir yöntem bulunamadıkça genel kullanım için uygun değildir (Kreuer, 2012).

AYH üzerine çalışmalar 1920'li yıllarda başlamıştır. Düşük sıcaklıklardaki mükemmel reaksiyon karakteristiği nedeniyle 1950'lerde ve 1960'larda üzerindeki çalışmalar devam etmiş ve yüksek yoğunluklu güç kaynağı olarak saf hidrojen ve oksijen yakıtı kullanan AYH'ler Amerikan uzay araçlarında kullanılmaya başlanmıştır. Uzay araçlarında kullanılan ilk yakıt hücresi türüdür. Ay'a ilk insanları götüren Apollo uzay aracında AYH kullanılmıştır (Sotouchi, 2009).

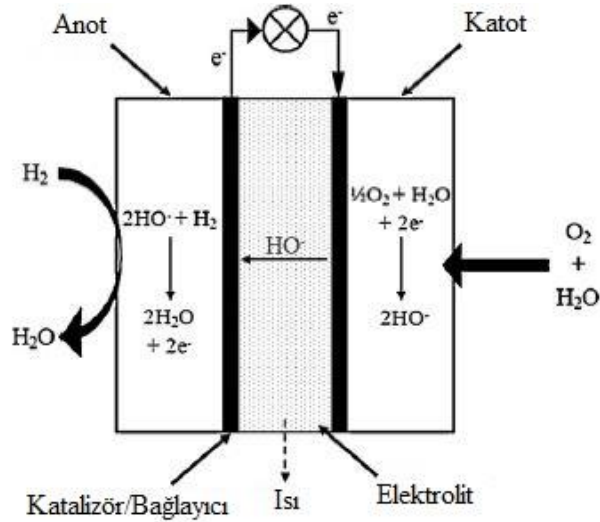
2.5.6. Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri (ADMYH)

Anyon Değişim Membran Yakıt Hücrelerine (ADMYH) dair ilk prototip 1960 yılında Hunger tarafından üretilmiştir. Fakat, ADMYH ile ilgili çalışmalar 2000'li yıllarda artış göstermiştir.

Son 6 yıl içerisinde Anyon Değişim Membran (ADM) kullanılan yakıt hücreleri ile ilgili çalışmaların sayısında büyük artış görülmüştür. ADM'lerin kullanıldığı yakıt hücreleri, farklı araştırmacılar tarafından Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri (ADMYH), Katı Alkali Yakıt Hücreleri (KAYH), Alkalın Membran Yakıt Hücreleri (AMYH), Alkali Anyon Değişim Membran Değişim Yakıt Hücreleri (AADMYH), Doğrudan Metanol/Etanol Alkalın Yakıt Hücreleri (DMAYH/DEAYH), Hidroksil Değişim Membran Yakıt Hücreleri (HDMYH) şeklinde değişik ifadelerle adlandırılabilir. ADMYH'ler ihtiyaç duyulan termal, mekanik ve kimyasal kararlılığı sağlayan ucuz bir teknoloji sunmaktadırlar. Fakat henüz PDMYH'lerdeki Nafion benzeri bir referans membran bulunmamaktadır.

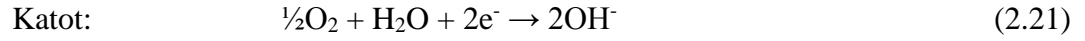
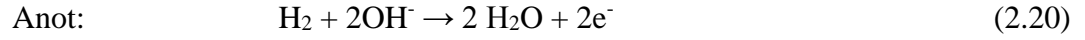
2.5.6.1. ADMYH Çalışma Prensibi

ADMYH'ler, alkali yakıt hücrelerine benzer prensiple çalışırlar. Havanın oksijeni katotta indirgenirken, hidroksil iyonları (OH^-) meydana gelmektedir. Alkali yakıt hücrelerinde anottan katoda likit elektrolit vasıtasıyla iletilen hidroksil iyonları, burada katyonik gruplar veya OH^- iletimini sağlayacak inert katkı maddesi (KOH vb. hidroksitler) içeren polimerik yapıda bir polielektrolit tarafından katoda iletilir ve burada hidrojen suya yükseltgenir.

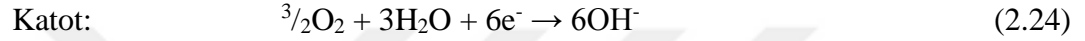


Şekil 2.7: Hidrojen yakıtlı bir ADMYH yapısı.

Yakıt olarak hava kullanıldığında;



Yakıt olarak metanol kullanıldığında;



Yakıt olarak metanol kullanılması, karbondioksit açığa çıkarması sebebiyle yakıt hücrelerinin çevre dostu olma özelliğini azaltır. Fakat maliyet, güvenlik, işletim kolaylığı gibi hususlar göz önüne alındığında, sıvı halde bulunan metanol oldukça ilgi çekicidir. Yakıt olarak borhidratlar ve tehlikeli ve patlayıcı olması nedeniyle tercih edilmeyen hidrazin kullanımı da mümkündür.

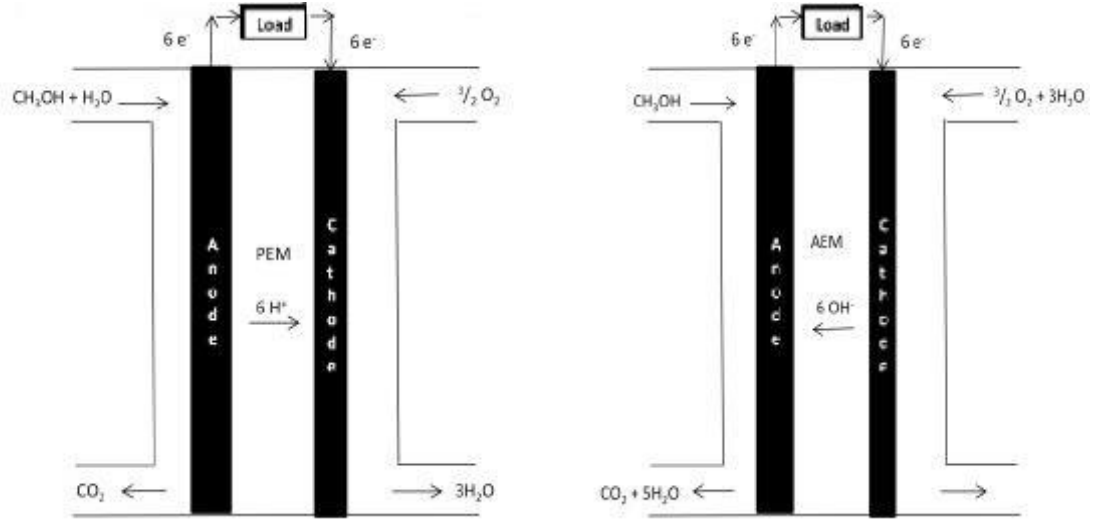
2.5.6.2. ADMYH'lerin Avantajları ve Dezavantajları

ADMYH'lerin en büyük avantajı, AYH'lerde olduğu gibi katalizör türüne dayanmaktadır. Oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiği bazik ortamda daha hızlıdır. Bu sebeple ucuz fiyatlı soy olmayan metaller kullanılabilir. ADM kullanımı katalizör olarak kobalt, gümüş, nikelin gibi ucuz metal katalizörlerin yanında daha küçük miktarlarda soy metal (platin, paladyum vb) kullanılmasını ve hatta hiç kullanılmamasını mümkün kılar.

Metanolün bazik ortamdaki verimi, asidik ortamdakinden yüksektir. Ayrıca metanol, proton değişim membran (PDM) kullanımında karşı tarafa geçebilmekte (crossover), fakat anyon değişim membranlarda geçememektedir. Bunun nedeni, OH⁻ iyonlarının katottan metanolün bulunduğu anoda doğru taşınmasıdır (Coutere ve diğ. 2011).

Elektro-osmotik sürüklenme suyu katottan uzağa taşıdığı için su yönetimi PDMYH'lerine göre daha iyidir (Qiao ve diğ. 2010).

Yakıt hücrelerinde oluşabilecek korozyon, alkali ortamda asidik ortamdaki kadar sorun yaratmamaktadır (Zeng ve diğ. 2010).



Şekil 2.8: Metanol yakıtlı PDMYH ve ADMYH.

ADMYH'ler PDMYH'lerle kıyaslandığında özellikle polielektrolitinden kaynaklı birkaç dezavantajı bulunmaktadır. İlk olarak; OH^- iyonlarının difüzyon katsayısı protonlarından küçüktür. Bu nedenle proton ileten membranlarınkine benzer seviyede bir iletkenlik elde etmek zordur. Ayrıca PDMYH'lerde kullanılan Nafion kadar etkili bir membran henüz bulunamamıştır. Bunların yanında, AYH'lerde gözlenen karbonlaşma sorunu benzer şekilde ADMYH'lerde de gözlenmektedir. Bu sorun, elektrolit yapısını bozmasa da anotta gözlenir ve voltaj kaybına neden olur (Coutere ve diğ. 2011).

2.6. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLAR (ADM)

Anyon Değişim Membranlar (ADM), temizlik ve arıtma yöntemleri dahil olmak üzere, oldukça geniş kullanım alanına sahiplerdir. Bunlar, genellikle elektrodializ cihazlarındaki kirli suyu arındırmak; ağır metaller, nitratlar vb. ile kirlenmiş toprağı temizlemek veya suyu tuzdan arıtmak ve saflaştırmak için kullanılırlar (Geise ve diğ. 2010).

Yüksek saflıkta kuarterner amonyum hidroksit üretimi, ozon üretimi, seyreltik AuCl_4^- çözeltilerinden altının geri kazanılması gibi çeşitli çözelti ve kimyasalların hazırlanmasında da kullanılırlar.

İlk ADM'ler Japon bilim insanları tarafından Tokuyama Soda Company için polikloropropenin divinilbenzen ile çapraz bağlanmasıyla elde edilmiştir (Coutere ve diğ. 2011).

2.6.1. Anyon Değişim Membranlarda Bulunması İstenen Özellikler

Bir ADM'in yakıt hücresinde polimer elektrolit olarak kullanılabilmesi için aşağıda belirtilen özellikleri taşıması gereklidir;

- Hidroksil iyonlarının bir elektrottan diğerine etkili transfer edilebilmelidir.
- Membran, minimum direnç kayıplarıyla yüksek akım sağlayacak ölçüde yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Yeterli mekanik dayanıma sahip olmalıdır.
- Yakıtlar için bariyer özelliği göstermelidir.
- Membran, kuvvetli asidik veya bazik ortamlarda kimyasal kararlılığını sürdürebilmelidir.
- Tüm özellikler çalışma esnasında değişmeden kalmalı ve sistem kararlı şekilde çalışabilmelidir.
- Maliyeti düşük olmalıdır.
- Bunların yanı sıra kimyasal reaksiyonlar sırasında yapısal bir değişme olmaması için camsı geçiş sıcaklığının çalışma sıcaklığından düşük olması ve 100°C 'nin üzerinde de termal kararlılığını sürdürebilmesi istenir (Coutere ve diğ. 2011, Merle ve diğ. 2011).

İdeal membranın elde edilebilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir. Polimerlerin kimyasını değiştirerek, modifiye ederek, fonksiyonel gruplar katarak yeni membranlar üretilmektedir.

ADM'nin kararlılığı yakıt hücresi performansını doğrudan etkilediği için aşağıda bahsedilen hususlar büyük önem taşımaktadır:

a) *Katyonik Grup Kararlılığı:*

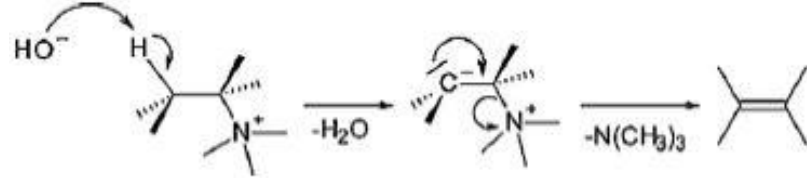
Homojen membranlarda, polimer zincirine kovalent bağlı katyonik gruplar iyon iletiminde görev almaktadırlar ve polimer elektrolitin iletkenliği katyonik grubun yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte katyonik grubun, hücre içi alkali ortama karşı kimyasal dayanımı polielektrolit membranın iletkenlik ve hücre performans kararlılığını doğrudan etkilemektedir. Kuaternize amonyum/fosfonyum/imidazolyum/guanidyum ve tersiyer sülfonyum grubu taşıyan polimerik membranların alkali ortam kararlılıkları ile ilgili çalışmalar literatürde yer almaktadır. Kuaternize amonyum grupları katyonik grup olarak en çok araştırılan tür olmakla beraber yüksek pH ortamında amin grubunun yapısına bağlı olarak; (i) eliminasyon veya (ii) nükleofilik yer değiştirme mekanizmaları üzerinden bozunmaktadır.

Membranda iyon hareketliliğini sağlayacak yüksek yük yoğunluğunun elde edilebilmesi için uygun katyonik grubun seçimi önemlidir. Katyonik grup, membranın kimyasal kararlılığını doğrudan etkilemektedir. ADM'lerde katyonik gruplara bazik ortamda OH⁻ iyonlarının saldırıyor olmasından dolayı, bu tür membranlarda bazik ortamda düşük kimyasal kararlılık sorunu gözlenmektedir. Bunun sonucunda anyonik değişim gruplarında (yani katyonik gruplar) ve iyonik iletkenlikte önemli kayıplar yaşanmaktadır. Bazik ortamın yanında anyon değişim kısımları (site) (ADK) olarak da söz edebileceğimiz katyonik grupların degradasyonunda sıcaklıkta önemli bir parametredir. En yaygın kullanılan ADK, kuarterner amonyum gruplarıdır ve bunlar quarterner fosfonyum ve tersiyer sülfonyum gruplarından kimyasal ve ısıl olarak daha kararlıdır (Coutere ve diğ. 2011, Merle ve diğ. 2011).

Isıl kararlılığı yüksek olan bir alkillenmiş kuarterner amonyum grubu elde edebilmek için, amin grubunun dikkatli seçilmesi önemlidir. Bu katyonlar, yüksek pH'taki sulu ortamlarda sıcaklık arttığında hidroksil iyonlarının etkisiyle eliminasyon veya nükleofilik süstitüsyon mekanizmaları üzerinden bozunmaya eğilimlidirler.

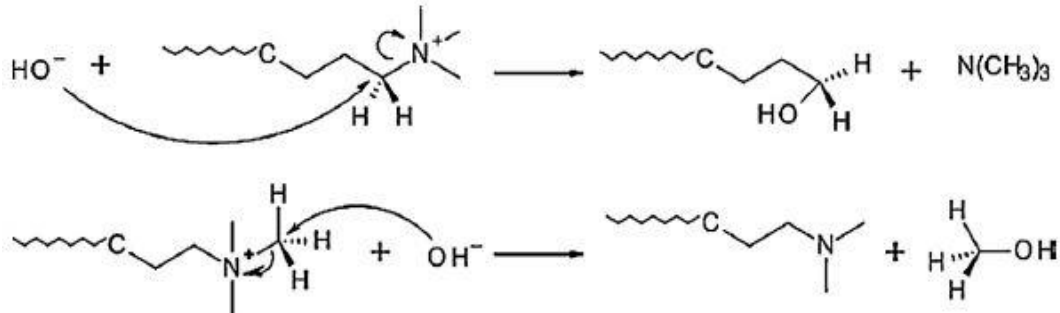
Azot atomunun β -pozisyonunda en az bir hidrojen atomu bulunması durumunda, yüksek pH ortamında kuarterner amonyum grubu "Hofmann Eliminasyonu" olarak da bilinen E2 eliminasyon reaksiyonu üzerinden bozularak amin ve alken bileşiklerine dönüştürür

(Şekil 2.9). Hofmann Eliminasyonu, sadece ayrılan grup β hidrojene göre anti-periplanar (aynı düzlemde zıt taraftan) konumda olduğunda gerçekleşir.



Şekil 2.9: Kuarterner amonyum grubunun Hofmann Eliminasyonu ile degradasyonu.

Azot atomunun α -hidrojen atomuna OH⁻ saldırması sonucunda ise kuerternize amonyum grubu nükleofilik süstitüsyon (S_N2) mekanizması üzerinden bir alkol ve bir amin grubuna bozunur (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Amonyum grubunun nükleofilik süstitüsyon ile degradasyonu.

b) *Omurga (Backbone) Kararlılığı:*

Omurga kararlılığı mekanik özellikler ve iyonik iletkenlik açısından en az ADK kararlılığı kadar önemlidir. Yakıt hücresi çalışması sırasında oksijenden veya OH⁻ anyonundan kaynaklı degradasyon gözlenebilir. Polisülfon ve flor bağlanmış (fluorinated) polimerler, bazik ortama en dayanıklı polimerlerdir.

c) *İletken Tür Katkılı ADM'lerin Kararlılığı:*

Özellikle iyon çözünen polimer yapısındaki ADM'lerde iletken türün (örneğin KOH tuzu) membran içerisinden hücre ortamına difüzyonu durumunda iyonik iletkenlik ve hücre performansı sürekliliğinde zamanla azalma meydana gelmektedir. Bu nedenle, katkı maddesinin çalışma süresi boyunca membran yapısında hapsolmesi kararlı hücre performansının sağlanması açısından önem arz etmektedir.

2.6.2. Anyon Değişim Membran Türleri

Anyon değişim membranlar, yapı ve hazırlanışlarına göre başlıca üç sınıfa ayrılırlar:

- Homojen membranlar,
- Geçişen polimer ağlar,
- Heterojen membranlar.

2.6.2.1. Homojen Membranlar

Homojen membranlar, tek fazlı ve polimer ana zincirine kovalent bağlı kation taşıyan, böylece anyon değişim özelliğine sahip olan yapılardır. Yapı içerisinde polimer zincirine aşılınmış (graft) kuaternize amonyum/fosfonyum veya tersiyer sulfonyum vb. iyonik siteleri mevcuttur. Bu iyonik siteler üzerinden iyon taşınımı gerçekleşmektedir.

2.6.2.2. Geçişen Polimer Ağlar

Geçişen polimer ağlar (interpenetrating polymer network), en az iki polimerin aralarında kovalent bağ olmaksızın ve en az bir tanesinin diğerinin de bulunduğu ortamda sentezlendiği veya çapraz bağlandığı, böylece ağ yapılı membranların elde edildiği sistemlerdir. Bu tür sistemler, hidrofobik bir polimer ile anyon taşıyabilecek iletken bir polimerin karışımından oluşmaktadır. Bu tip membranlar, elektrokimyasal ve mekanik özelliklerin mükemmel bileşimine sahiplerdir.

2.6.2.3. Heterojen Membranlar

Heterojen membranlar, bir polimerik matrise inert bileşenlerin katkılı olduğu yapılardır. Bu bileşen inorganik bir bileşen ise membranlar *hibrit membran*, bir tuz ise *iyon çözünen/saran polimer* (ion-solvating polymer) olarak adlandırılmaktadır.

a) Hibrit Membranlar

Hibrit membranlar bir organik ve bir inorganik kısımdan oluşurlar. Genel olarak organik kısım elektrokimyasal özellikleri, inorganik kısım mekanik özellikleri karşılar.

b) İyon Çözünen/Saran Polimerler

İyon çözünen polimer membranlar, suda çözünen bir polimer ve hidroksit tuzu (genellikle KOH) bileşiminden oluşurlar. Bu kombinasyon, aynı anda hem polimerin mekanik özelliklerine hem de alkali tuzun elektrokimyasal ve iletim özelliklerine sahiptir. Bu durumda, elektronegatif heteroatom (O,N,S gibi) içeren polimerin heteroatomları ile tuz bileşeninin katyonu arasında elektron alışverişi üzerinden etkileşim söz konusu olacaktır. Bu heterojen yapının iyon iletimi, heteroatom-katyon etkileşimi ve amorf polimer zincirinin hareketliliğine dayanmaktadır (Merle ve diğ. 2011).

Meydana gelen ADM polimerin mekanik özelliklerine ve bazik tuzun elektrokimyasal ve iletken özelliklerine sahip olur. Özellikle düşük maliyetlerinden ötürü ilgi çekicidirler (Merle ve diğ. 2012). Bu sebeple polisülfon, polifenilen oksit gibi bazik ortama dayanıklı membranların yanı sıra, iyon çözünen/saran kompozit polimer membran kullanımı da oldukça yaygındır.

Literatürde yer alan iyon çözünen polimerler ile ilgili çalışmalarda hidroksit tuzu olarak genellikle KOH kullanımı yer almaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Fauvarque ve diğ. (1996) çalışmalarında KOH katkılanmış polietilen oksit (PEO) esaslı ADM'ler hazırlayarak PEO'nun iyonik iletkenlik özelliğinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. KOH'un katkılanması ile iyonik iletkenliğin oda sıcaklığında 1 mS.cm^{-1} değerine yükseldiğini ve iletkenliğin katkılanan KOH miktarı ile orantılı olduğunu gözlemişlerdir. Ancak PEO'nun artan tuz miktarı ile kristalizasyona olan eğiliminin de arttığı, bu nedenle belli bir tuz miktarından sonra iyonik iletkenliğinin düştüğü ve verimin azaldığı belirlenmiştir.

Wan ve diğ. (2006) kitosan (CH) esaslı ADM'lerin iyonik iletkenliğinin KOH katkılanma yöntemindeki farklılıklara bağlı olarak nasıl değiştiğini araştırdıkları çalışmalarında, gözenekli ara katman üzerine çapraz bağlı ve KOH katkılı yüzey katmanlarından oluşan

üç tabakalı yapıda membranlar hazırlamışlardır. Membranların iletkenliğinin hidrate durumda 10 mS.cm^{-1} değerine ulaştığı rapor edilmiştir.

Yüksek ısıl ve kimyasal dayanımının yanı sıra iyi mekanik özelliklere sahip polibenzimidazol (PBI), CH ve PEO'den farklı olarak suda çözünmese de KOH katkılanmış PBI membranlar, ADMYH araştırmalarında birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve halen araştırılmaktadır. Hou ve diğ. (2008) KOH katkılanmış PBI esaslı ADM'ler doğrudan etanol alkali yakıt hücresi uygulamaları için hazırlamışlardır. İyonik iletkenliği 18.4 mS.cm^{-1} ve etanol geçirgenliği $6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ seviyesinde elde edilen membranların DEAYH'inde 90°C 'de 60.95 mW.cm^{-2} güç yoğunluğuna ulaştığı rapor edilmiştir.

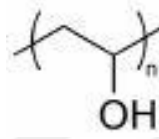
Tez çalışmamız kapsamında, iyon çözünen polimer yapısında KOH katkılanmış PVA esaslı ADM'ler sentezlenmiştir.

2.6.3. Polivinil Alkol Esaslı Anyon Değişim Membranlar

ADM olarak Polisiloksan (PSO), polisülfon (PSU), polioksietilen metakrilat (POEM), fenoltalein polieter sülfon (PES-C), poliarilen eter sülfon (PAES), poliftlazinon eter sülfon keton (PPESK), polieter imid (PEI), radyasyon-graft poliviniliden florid (PVDF), florlanmış etilen propilen (FEP) esaslı polimerik membranlar üzerine çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Ancak bu polimerler genel olarak yüksek maliyetli olup, kuarternizasyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar kanserojen etkiye sahiptir. Birçoğu 60°C 'nin üzerindeki bazik ortamlarda ve yüksek KOH konsantrasyonunda kararsız olup, iletkenlik ve performans özelliklerini sürdürmemektedirler (Zhang ve diğ. 2013, Zugic ve diğ. 2013). Bu nedenle ADM yapısını oluşturacak polimerik yapıların geliştirilmesi halen süregelen bir sorundur.

Polietilen oksit (PEO) bazlı ADM'ler ilk ve kapsamlı araştırmalar yapılmış sistemlerdir. Fakat PEO'in kristallenme eğiliminin yüksek olması sonucu meydana gelen kristal faz sebebiyle düşük iyonik iletkenliğe sahiptirler. Bu nedenle PEO ile yürütülen çalışmalar sınırlanmıştır (Fauvarque ve diğ. 1995). Son yıllarda çalışmalar kitosan ve PVA üzerinde yoğunlaşmıştır.

PVA, kolay hazırlanabiliyor olması ve biyobozunurluğu sebebiyle pratik uygulamalarda sık kullanılan bir polihidroksi polimeridir. Ayrıca film haline getirilebilme kapasitesi, hidrofilik özellikleri, çapraz bağlanmaya elverişli reaktif fonksiyonel grupları sebebiyle tercih edilmektedir (Zhang ve diğ. 2013b). Metanole karşı mükemmel tolerans göstermesi nedeniyle alkalın doğrudan metanol yakıt hücrelerinde de tercih edilirler (Yang, 2007 ve 2011).



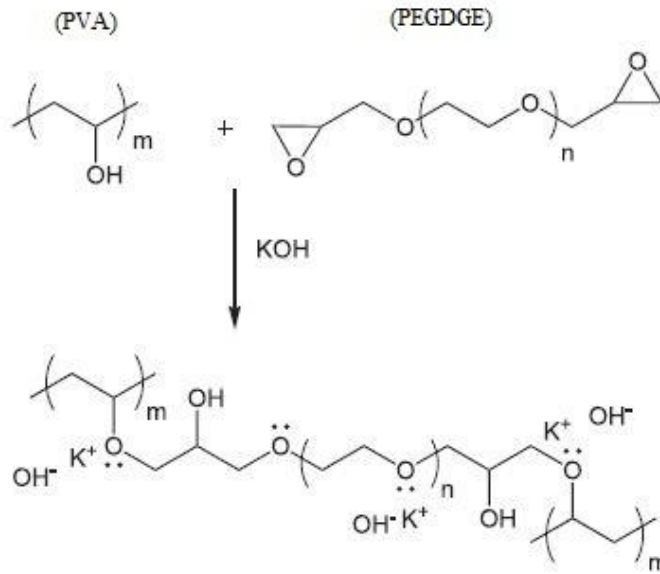
Şekil 2.11: PVA'nın kimyasal yapısı.

Literatürde PVA esaslı ADM'lerin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmaların bir kısmında çapraz bağlanmış PVA kompozit membran içerisine KOH katkılanmasıyla ADM'ler geliştirilirken, bazı çalışmalarda inorganik madde katkılı PVA esaslı heterojen ADM'ler ve katyonik grup taşıyan bir polimer ile PVA'dan oluşan harman ADM'ler üzerine çalışılmıştır.

Fu ve diğ. (2010) tarafından KOH katkılanmış çapraz bağlı PVA esaslı ADM'ler üzerine yapılan araştırmada, 2-4 M KOH çözeltisi içerisinde ve oda sıcaklığında bekletilerek katkılamanın yapıldığı membranlarda iyonik iletkenliğin oda sıcaklığında 4.73×10^{-4} S.cm⁻¹ olduğu, 80°C'de katkılama yapıldığında ise bu değer 9.51×10^{-4} S.cm⁻¹ değerine yükseldiği belirlenmiştir. PVA'nın KOH absorplama kapasitesinin sıcaklık ile artması sonucu yapı içerisinde daha fazla yük taşıyıcı grubun (OH⁻) bulunduğu ve böylece iyonik iletkenlikte artışın gerçekleştiği rapor edilmiştir. Kimyasal kararlılıkları, farklı konsantrasyonlardaki (1-10 M) ve farklı sıcaklıklardaki (25-80 °C) KOH çözeltileri içerisinde 24 saat bekletilerek araştırılan membranların, iyonik iletkenliklerinde bir düşüş olmadığı ve kimyasal kararlılık gösterdikleri rapor edilmiştir. Bu membranların 2 M CH₃OH + 2 M KOH çözeltisi ile 60 °C'de gerçekleştirilen DMAYH performans testleri sonucunda 6.04 mW.cm⁻² güç yoğunluğu ve 0.87 V açık devre voltajı ürettikleri rapor edilmiştir.

Zugic ve diğ. (2013) KOH katkılı PVA membranların, fiziksel çapraz bağlanma yöntemi ile hazırlanması durumunda elde edilen hücre performans değerlerini incelemişlerdir. PVA'ün donma-erime prosesi (freezing/thawing) üzerinden çapraz bağlanması ile hazırlanan membranların en yüksek 12.2 mS.cm^{-1} iyonik iletkenlik değerine ulaştığı belirtilmiştir. Oda sıcaklığında 0.8 A akım ve 0.5 V hücre voltajında 0.35 W güç üretildiği ve açık devre voltajının 0.98 V olduğu rapor edilmiştir.

Merle ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada, PVA için çapraz bağlayıcı ajan olarak genellikle kullanılan glutaraldehit (GA) yerine polietilen glikol diglisidil eter (PEGDGE) kullanmışlardır. KOH katkılı PVA esaslı ADM'ler ile oda sıcaklığında en yüksek 0.22 S.cm^{-1} iyonik iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Yakıt hücresi uygulamasında 72 mW.cm^{-2} güç yoğunluğu, 212 mA.cm^{-2} maksimum akım yoğunluğu ve 0.95 V açık devre voltajı elde edildiği rapor edilmiştir. Grup tarafından çalışmada, KOH katkısının membran yapısından difüzyonunun sonucunda membranın iyonik iletkenliğinde meydana gelen değişimi saptayabilmek için uzun süreli kararlılık testi yapılmıştır. İlk 30 gün iletkenlik değerlerinde büyük düşüş olduğu ancak daha sonra yaklaşık sabit bir değere ulaşıldığı, çapraz bağlayıcı ajanın konsantrasyonunun artması ile bu ulaşılan yaklaşık sabit iletkenlik değerinin arttığı (0.18 S.cm^{-1}) rapor edilmiştir.



Şekil 2.12: PEGDGE ile çapraz bağlanmış KOH katkılı PVA esaslı membran yapısı.

Bentonit, karbon nanotüp ve grafen gibi nanotabakalı yapıya sahip inorganik dolgu maddesi katkılanmış PVA matrisli ADM'ler üzerine yapılan çalışmalarda, iyonik iletkenlikte artış olduğu, bu durumun nanotabakaların iyon taşınımının gerçekleştiği iyonik kanallar oluşturması sonucu gerçekleştiği belirtilmiştir (Lo ve diğ. 2013, Pan ve diğ. 2011, Sang ve diğ. 2007, Ye ve diğ. 2013).

Lo ve diğ. (2013) tarafından hazırlanan PVA/FeCNT (Fe_3O_4 yan grup içeren karbon nanotüp) ADM'nin DMAYH'de 2 M CH_3OH + 6 M KOH çözeltisi ile 30 ve 60 °C'de gerçekleştirilen performans testleri sonucunda maksimum 87.8 mW.cm^{-2} güç yoğunluğu ve 0.87 V açık devre voltajı elde edildiği rapor edilmiştir.

Ye ve diğ. (2013), PVA esaslı grafen katkılı kompozit ADM'lerin 2 M CH_3OH + 5 M KOH çözeltisi ile 60°C'de gerçekleştirilen DMAYH performans testleri sonucunda 45.8 mW.cm^{-2} güç yoğunluğu elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Yang (2007 ve 2011) ve Lue ve diğ. (2010) yaptıkları çalışmalarda, ZrO_2 , SiO_2 , fumed- SiO_2 vb. nanoboyutlu seramik dolgular ve KOH katkılanmış PVA esaslı ADM'lerin iyonik iletkenlik değerlerinin dolgu maddesi ilavesi ile daha yüksek değerlere ulaştığı ve SAYH performansında daha yüksek güç yoğunluklarının elde edildiği gösterilmiştir. Seramik dolguların plastikleştirici etki yaparak PVA kristalinitesini düşürdüğü, amorf yapıyı, serbest hacmi ve zincir hareketliliğini arttırdığı, bunların sonucunda matrisin taşınım özelliklerinin iyileştiği rapor edilmiştir.

Lue ve diğ. (2010) hazırladıkları ADM'lerin iyonik iletkenliklerinin fumed-silika kullanıldığında daha yüksek değerlere ulaştığını ($18.4\text{-}58.3 \text{ mS.cm}^{-1}$, 60°C) rapor etmişlerdir. 2 M CH_3OH + 5 M KOH karışımı ile gerçekleştirdikleri performans testlerinde fumed-silika ile güç yoğunluğunun 23.5 mW.cm^{-2} değerinden 39 mW.cm^{-2} , açık devre voltajının ise 0.88 V'dan 0.99 V değerine çıktığı rapor edilmiştir. Hücre performansının uzun-sürelili kararlılık testlerini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, DMAYH'inde 40°C'de ve 20 mA.cm^{-2} sabit akım değerinde 100 saat boyunca hücre geriliminin 0.56 V değerinde sabit kaldığı tespit edilmiştir.

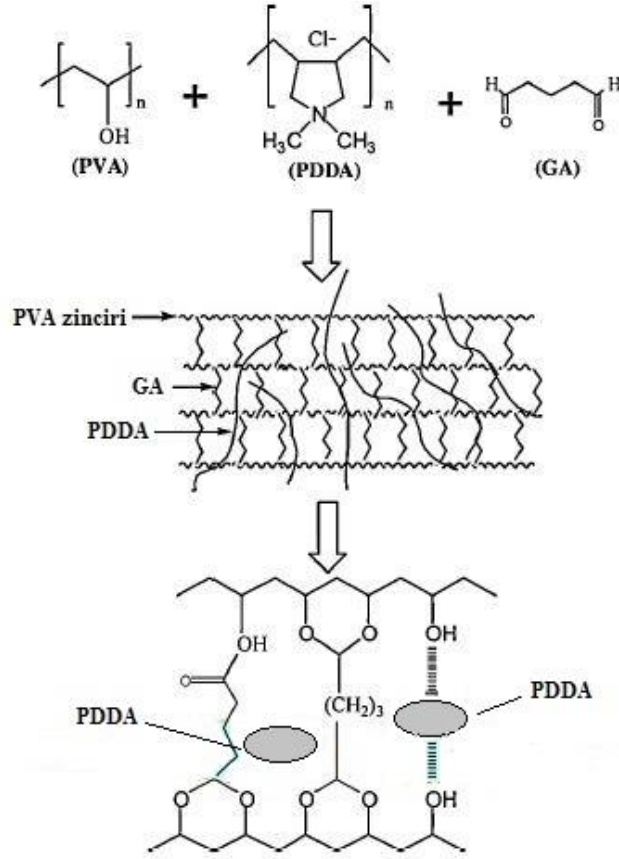
Wu ve diğ. (2006) PVA/PAA (poliakrilik asit) matrisli ADM'lerin özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, PAA ilavesi ile ve de artan miktarı ile iyonik iletkenlikte dört kata ulaşan artışlar elde edildiği ancak eş zamanlı olarak mekanik dayanımda düşüş

olduğu belirtilmiş, makul mekanik dayanım ve iyileştirilmiş, iyonik iletkenliğin PVA/PAA 10:5 harman oranında elde edilebildiği rapor edilmiştir.

PVA/QHECE (kuaternize hidroksietilselüloz etoksilat) ADM'ların özelliklerini inceleyen Zhou ve diğ. (2013), membranların oda sıcaklığında en yüksek 1.33 mS.cm^{-1} iletkenlik değerine, 90°C 'de ise 7.5 mS.cm^{-1} değerine sahip olduklarını bildirmişlerdir. Çalışmada elde edilen diğer bir sonuç, 6 M KOH ve 80°C 'de bir hafta bekletilerek alkali ortam dayanıklılıkları test edilen membranların, iyonik iletkenliklerinde ve boyutlarında test süresince negatif yönde bir değişimin görülmemiş olmasıdır. Çapraz bağlı PVA ve kuaternize HECE arasındaki yoğun ağ yapısının nükleofilik yer değiştirme ve Hoffmann eliminasyon reaksiyonlarını bastırması ve böylece alkali ortam kararlılığının arttığı belirtilmiştir. DMAYH'de 2 M CH_3OH + 2 M KOH çözeltisi ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen performans testi sonucunda 4.6 mW.cm^{-2} güç yoğunluğu, 35 mA.cm^{-2} maksimum akım yoğunluğu ve 0.67 V açık devre voltajı elde edildiği rapor edilmiştir.

Qiao ve diğ. (2010) PVA/PVP (polivinilpirolidon) ADM'lerin iyonik iletkenliğinde artış görüldüğü, bu artışın PVP'nin hidrofilik yapısı ile polimer matris içinde daha fazla miktarda KOH'ın kalmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. PVA/PVP harman oranına bağlı olarak yüksek miktarda PVP kullanılması durumunda mekanik dayanımda düşüş olduğu gözlenmiştir. 80 ve 120°C sıcaklıkta 10 M KOH çözeltisi içerisinde bir gün bekletilen PVA/PVP membranların, su içerisinde bekletilerek gerçekleştirilen uzun-sürelilik alkali kararlılık testleri sonucunda, ilk 2-3 gün içinde bir miktar iletkenlikte düşüş olduğu, daha sonra iletkenliğin sabitlendiği ve boyutsal bir değişimin olmadığı rapor edilmiştir.

Poli diallil dimetil amonyum klorür (PDDA), suda çözünebilen kuarternize bir kopolimerdir. OH^- iletimi için yük taşıyıcı anyonlar sunabilirler. Halkalı kuartern amonyum yapısından ötürü çapraz bağlı PVA ile harmanlandıklarında membrana kimyasal kararlılık kazandırması beklenmektedir (Zhang ve diğ. 2013b).



Şekil 2.13: Glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanmış PVA/PDDA ADM yapısı.

PDDA bileşeninin anyon yük taşıyıcısı olarak, PVA'nın ana matris olarak kullanıldığı Zhang ve diğ. (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yüksek molekül ağırlıklı PDDA ile mekanik dayanımı daha iyi ve iyonik iletkenliği daha yüksek ADM'lerin hazırlandığı rapor edilmiştir. Oda sıcaklığında 2 M KOH çözeltisi içerisinde alkalın kararlılığının test edildiği ve ilk 7 gün içinde iyonik iletkenlik değerinde keskin bir düşüş olduğu fakat bu süre sonunda iletkenliğin fazla değişmeden 10 mS.cm^{-1} seviyesinde kaldığı belirtilmiştir. 25°C sıcaklıkta H_2/O_2 yakıt hücresinde gerçekleştirilen performans testinin sonucunda yüksek molekül ağırlıklı PDDA içeren ADM ile 35.1 mW.cm^{-2} güç yoğunluğu, 98.9 mA.cm^{-2} maksimum akım yoğunluğu ve 1 V açık devre voltajı elde edildiği rapor edilmiştir.

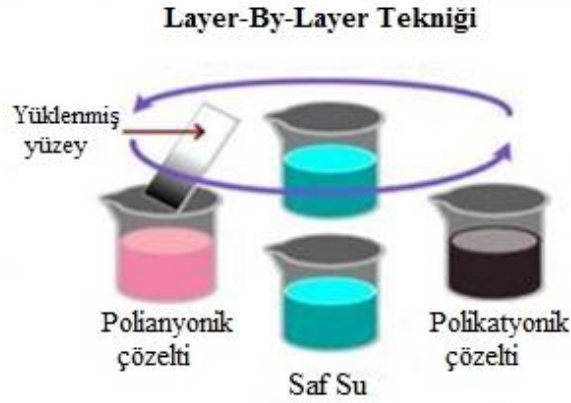
Zhang ve diğ. (2013a) bir diğer çalışmalarında, PVA/PDDA-OH⁻ membranlarda çapraz bağlama yöntemi, çapraz bağlanma süresi ve membran bileşiminin OH⁻ iletkenliği üzerine etkisini incelemişler ve kütlece 1:0.5 PVA/PDDA oranında membranın 170

$^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde degrade olmaya başladığını, 60°C 'de görece yüksek oksidatif kararlılık sergilediklerini, ve 80°C 'de 8 M KOH içerisinde yüksek bazik kararlılık sergilediklerini ifade etmişlerdir. Oda sıcaklığında 0.025 S.cm^{-1} olan OH^{-} iletkenliği, 80°C 'de 0.037 S.cm^{-1} 'e ulaşmıştır. H_2/O_2 yakıt hücresi testlerinde PVA/PDDA oranına bağlı olarak 11.5 mW.cm^{-2} ile 35.1 mW.cm^{-2} güç yoğunluğu elde edildiği rapor edilmiştir. Tokuyama A901'e çok yakın olan bu sonuçlarla PVA/PDDA- OH^{-} alkali yakıt hücrelerinde kullanıma uygun bulunmuştur. Ayrıca termal ve kimyasal çapraz bağlama yaparak, geçişen (interpenetrating) PDDA ağı ile OH^{-} iletiminin yanı sıra membran kararlılığının da arttırıldığı ifade edilmiştir.

Qiao ve diğ. (2013) alkali yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere uzun ömürlü ve yüksek güç yoğunluğuna sahip membranlar üretmek üzere yaptıkları çalışmada, GA ile çapraz bağlama işlemi uyguladıkları PVA/PDDA- OH^{-} membranlar sentezlemiştir. Farklı oranlarda harmanlanan membranlar arasında PVA/PDDA oranının kütlece 1:0.5 olduğu membran, yüksek iyonik iletkenlik (0.025 S.cm^{-1}) sergilemiştir. Bu membranla hazırlanan bir H_2/O_2 yakıt hücresi oda sıcaklığında 32.7 mW.cm^{-2} güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Ayrıca membran, 80°C 'de 360 saat boyunca 8 M KOH çözeltisine daldırılmış ve güçlü bazik kararlılık göstermiştir. Bunun sonucunda, alifatik iskelete sahip PVA/PDDA- OH^{-} membranın başarıyla çalıştığı, alkali yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere tamamen katyonsuz hidrokarbon membran elde edildiği ifade edilmiştir.

2.6.4. Tabakalı Kaplama (Layer-By-Layer) Yöntemi İle Membran Modifikasyonu

Layer-by-Layer tekniğinin temelini, yüzeyi yüklendirilmiş desteklerin elektrostatik olarak sırasıyla anyonik (negatif) ve katyonik (pozitif) yüklü polielektrolitlerle kaplanması oluşturmaktadır (Decher, 1997; Decher ve diğ. 1998) LbL tekniğinin deneysel uygulaması için basit bir gösterim Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14: Tabakalı kaplama uygulaması şematik gösterimi.

LBL yöntemi ile yüzeyi yüklü bir destek, zıt yüklü iki polielektrolitin sulu çözeltilerine art arda daldırılarak elektrostatik kuvvetler aracılığıyla kaplanır. Yüklü desteğin her bir daldırma adımından sonra yüzey yükü, bir sonraki tabakanın kaplanmasına olanak sağlayacak şekilde karşıt yükü kaplanmakta ve böylece güçlü elektrostatik kuvvetlerle stabilize edilmiş çok tabakalı bir filmin destek yüzeyinde oluşumu gerçekleştirilmektedir (Jiang ve diğ. 2006).

LbL yöntemi uygulanarak anyonik ve katyonik polielektrolitlerin nanometre mertebelerinde membran destek üzerine kaplanması ile yakıt hücresi uygulamaları için başlıca şu avantajların sağlanması amaçlanmıştır:

1. Kaplama kalınlıklarının ultra ince olması nedeniyle iletkenliğe karşı oluşabilecek direncin minimize edilmesi,
2. Hidrojen tipi yakıt hücrelerinde gazların seçimli geçirgenliği,
3. Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) uygulamalarında büyük ve çözülmesi gerekli bir problem olan katot tarafına metanol geçişinin etkin bir biçimde azaltılması,
4. Konvansiyonel polimer membran hazırlama ve yüzey modifikasyon yöntemlerine göre daha ucuz ve kolay uygulanabilir olması (Yılmaztürk, 2009).

Son yıllarda, yakıt hücresi uygulamaları için çok tabakalı kompozit membranlar hazırlamak üzere kullanılan LBL tekniğinin kullanımında artış yaşanmıştır. Farhat ve

Hammond (2005), LBL tekniğini uygulayarak çok tabakalı polielektrolit membranları poröz bir destek üzerine yerleştirerek, Membran Elektrot Düzenegi (MEA) üretmek için alternatif bir yöntem geliştirmişlerdir. Başka bir çalışmada, Jiang ve diğ. (2006) LBL tekniğiyle Nafion 1135 membran üzerine PDDA/PSS polielektrolit çiftini kaplamış ve tabaka sayısının artmasıyla metalonün karşı elektroda geçişinin azaldığını bildirmişlerdir.

Deligöz ve diğ. (2009), DMYH uygulamaları için Nafion membranlar üzerine LBL tekniği ile PAH/PSS tabakaları kaplayarak metanolün karşı elektroda geçişini azaltmışlardır. Membranların karakterizasyon çalışmaları sonucunda polielektrolit konsantrasyonunun ve pH'nın iletkenliği ve metanol bariyer özelliğini etkilediği anlaşılmıştır. Proton iletkenliği ve metanol bariyer özelliği için 10^{-1} monomol polielektrolit konsantrasyonunun ve 1.8 pH değerinin optimum değerler oldukları sonucuna varılmıştır. 10 tabaka PAH/PSS ince filmi kaplanan kompozit membranlarda uygun proton iletkenlik değerine ulaşılmış, metanol geçirgenliği saf Nafion'a göre %27 oranında azaltılmıştır.

Yılmaztürk ve diğ. (2012), Nafion 117 membran üzerinde PAH/PSS ve PAH/PAMPSA polielektrolit çiftlerini kullanarak LBL tekniğini uygulamış ve membrana dört farklı yolla katalizör tabakaları kaplamışlardır. Birinci yolda, LBL kompozit membranı H_2PtCl_6 çözeltisine daldırmışlardır. İkinci yolda, membran desteğin üzerine Pt-C (Hispec 3000) dağıtılmış pozitif yüklü polielektrolit uygulanmıştır. Üçüncü yolda, katalizör kaplı membran, tuz ilave edilmiş anyonik polielektrolit kullanılarak hazırlanmıştır. Dördüncü yolda, Nafion çözeltisi varlığında, LBL tabakaları içerisinde, indirgenerek çöktürülmüş Pt tuzu yüklenmiş Vulcan XC bileşikleri kullanılmıştır. Katalizör tabakaları kaplanmış membranlar içerisinde PAH/PSS- H_2PtCl_6 -Vulcan XC72-Nafion membranının tek hücre performansı, katalizör tabakası ve membran arasındaki temasın geliştirilmiş olması nedeniyle en yüksek verime (98 mW.cm^{-2}) ulaşılan performans olmuştur. Ayrıca bu membran ile saf Nafion 117 membrana göre %18 oranında daha yüksek hücre performansına ulaşılmıştır.

Xue ve Chan (2015), DMYH uygulamaları için Nafion membran yüzeyine LBL tekniği ile katyonik polielektrolit olarak Kitosan (CHI), anyonik polielektrolit olarak Polivinil Sülfirik Asit (PVS) kullanarak tabakalı kompozit membranlar meydana getirmiş ve metanol geçirgenliğini proton iletkenliğinin düşmesine neden olmayacak ölçüde

azaltmışlardır. Çalışmada, polielektrolit çözeltilerin konsantrasyonunun ve tabaka sayısının proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğini etkileyen en önemli faktörler olduğu ifade edilmiştir. CHI/PVS-Nafion membranda, proton iletkenliğinin metanol geçirgenliğine oranı artmış ve tek hücre performansı tek tabaka ile saf Nafion membrana göre %33 arttırılmıştır.

Literatürde ADMYH uygulamaları için LbL yöntemi kullanılarak hazırlanmış ADM ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tez çalışmamızdaki amaç KOH katkılı polimerik membranlarda, membran yüzeyinin LbL yöntemi uygulanarak ince film ile kaplanması sonucu, KOH desorpsiyonunu engellemek ve kaplamada kullanılan polikasyonun da iyon iletimine katkısını sağlayarak iyonik iletkenlikte artış ve hücre performansında kararlılık sağlamaktır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Poli(vinil alkol) (PVA) (Mw: 85000-124000, %99+hidrolize)	Sigma-Aldrich
Polidialildimetilamonyum klorür (PDDA) (Mw: 240000)	Polysciences
Glutaraldehit (GA)	SigmaAldrich
Poliäten glikol diglisidil eter (PEGDGE)	SigmaAldrich
Hidroklorik asit (HCl)	Emsure
Aseton	Sigma-Aldrich
Potasyum Hidroksit (KOH)	Sigma-Aldrich
Polistiren sülfonik asit sodyum tuzu (PSS) (Mw: 70000)	Sigma-Aldrich
Ultra saf su	Millipore

3.2. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

3.2.1. PVA-GA Membranların Hazırlanması

Geri soğutucu düzeneğinde 80-90 °C 'de 1 saat süreyle karıştırılarak hazırlanan %5'lik PVA çözeltisi, oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından çözelti-döküm metodu ile petri kaplarında 40 °C etüvde kurutulmuştur. Elde edilen membranlar %10 GA içeren aseton çözeltisinde 30 °C'de 1 saat boyunca çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Çapraz bağlama reaksiyonu HCl ile katalizlenmiştir.

3.2.2. PVA-PDDA-GA (PPG) Membranların Hazırlanması

Geri soğutucu düzeneğinde 80-90 °C 'de 1 saat süreyle karıştırılarak hazırlanan %5'lik PVA çözeltisi, oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından PDDA:PVA oranı 1:10 olacak şekilde %1'lik PDDA çözeltisi karıştırma işlemi sürdürülerek ilave edilmiştir. Çözelti-döküm metodu ile petri kaplarında 40 °C etüvde kurutulmuş, elde edilen membranlar %10 GA içeren aseton çözeltisinde 30 °C'de 1 saat boyunca çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Sonrasında asetonla yıkanmış ve kurutulmuştur.



Şekil 3.1: PPG membran.

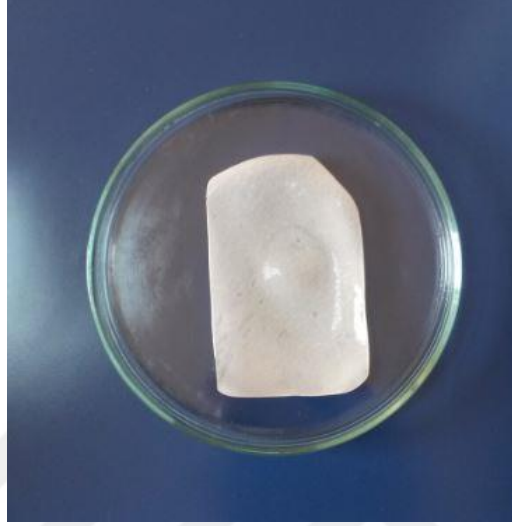
3.2.3. PVA-PEGDGE Membranların Hazırlanması

Geri soğutucu düzeneğinde 80-90 °C 'de 1 saat süreyle karıştırılarak hazırlanan %5'lik PVA çözeltisi, oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Üzerine PVA:PEGDGE oranı 1:1 olacak oranda %25'lik PEGDGE çözeltisi ilave edilmiş, karıştırılmıştır. Ardından çözelti döküm tekniği ile petri kaplarına dökülen polimer çözeltisi 40 °C etüvde kurumaya bırakılmıştır.

3.2.4. PVA-PDDA-PEGDGE (PPP) Membranların Hazırlanması

Geri soğutucu düzeneğinde 80-90 °C'de 1 saat süreyle karıştırılarak hazırlanan %5'lik PVA çözeltisi, oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak karıştırılmaya devam edilmiştir. Üzerine sonuçta PVA:PDDA:PEGDGE oranı 10:1:15 olacak şekilde, önce %1'lik PDDA

çözeltisi, sonra %25'lik PEGDGE çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından çözelti döküm tekniği ile petri kaplarına dökülen polimer çözeltisi 40 °C etüvde kurumaya bırakılmıştır.



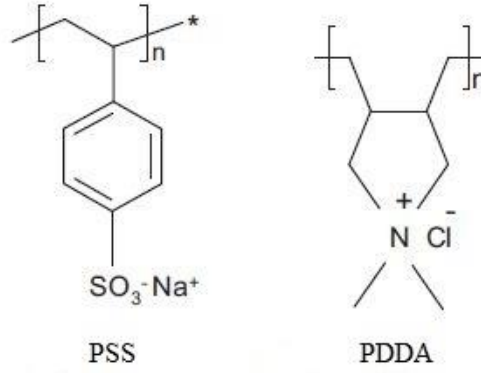
Şekil 3.2: PPP membran.

Polimerlerin homojen olarak dağıtılabilmesi ve daha iyi çözündürülebilmesi için, tüm polimer çözeltisi ilave aşamalarının ardından çözeltiler yaklaşık 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla, 1 saat de ultrasonik banyo içerisinde karıştırılmıştır. Ayrıca çalışmadaki tüm çözeltilerin hazırlanması sırasında iletkenliği 25 °C'de 18.2 mΩ olan ultra saf su kullanılmıştır.

Tüm membranlar, oda sıcaklığında 24 saat 4 M KOH çözeltisi içerisinde bekletilerek KOH katkılanmış, ardından deiyonize su içerisinde pH=7 değerine ulaşılan dek defaten yıkanmıştır.

3.2.5. LBL Yöntemi İle Çok Tabakalı Membranların Hazırlanması

Çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması sırasında kullanılacak olan ve Şekil 3.3'te kimyasal yapısı verilen anyonik ve katyonik polielektrolitlerin ultra saf su içerisindeki 10^{-2} M çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler pH=5.5 değerine ayarlanmıştır.



Şekil 3.3: Çalışmada kullanılan polielektrolitlerin yapısı (Su, 2012).

Çalışmada, tabakalı kaplama için, PDDA içeriği ile pozitif yüklenmiş olan PPG ve PPP membranlar öncelikle 10^{-2} monomol Poli(stiren sülfonat sodyum tuzu) (PSS) çözeltisine daldırılarak ilk tabaka oluşumu sağlanmıştır. Ardından Şekil 2.14'te görüldüğü gibi 10^{-2} monomol konsantrasyonundaki polianyon (PSS) ve polikatyona (PDDA) ardışık daldırma işlemleri gerçekleştirilerek istenen tabaka sayısında kaplı membranlar hazırlanmıştır. Membranlar polielektrolit çözeltileri içerisinde 5'er dakika, saf su içerisinde 1'er dakika bekletilmiştir. Çevrimleri sona eren membranlar kurutulmuş ve özellikleri yitirmemeleri için inert atmosferde saklanmıştır. Bu çevrim, istenen sayıda tekrarlanabilir. Çalışmada PPG ve PPP membranlar için 5 ve 10 çevrim gerçekleştirilerek 5 ve 10 tabaka ince film kaplı kompozit ADM'ler hazırlanmıştır.

3.3. DENEY ŞARTLARININ OPTİMİZE EDİLMESİ

3.3.1. Glutaraldehit Konsantrasyonunun Optimizasyonu

PVA membranlar $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, birer saat süreyle %2.5, %5, %7.5, %10'luk GA çözeltileriyle çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Ardından her işlemin 24 saat sürmesi kaydıyla sırasıyla; $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ etüvde kurutulmuş, 4M KOH katkılanmış, yeniden $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ etüvde kurutulmuş, suya daldırılmışlardır.

3.3.2. KOH Konsantrasyonunun Optimizasyonu

%10'luk GA çözeltisiyle $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir saat süreyle çapraz bağlanan PVA membranlar, 24 saat süreyle $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ etüvde kurutulmalarının ardından 24 saat için farklı konsantrasyonlardaki KOH çözeltilerine daldırılmak suretiyle KOH katkılanmıştır.

3.3.3. KOH Katkılama Süresinin Optimizasyonu

PVA membranlar, birer saat süreyle %10'luk GA çözeltisi ile 30 °C su banyosunda çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuş; ardından 8, 16 veya 24 saat süre boyunca sırasıyla 40 °C etüvde kurutulmuş, 4M KOH çözeltisine daldırılmış, tekrar 40 °C etüvde kurutulmuş, suda bekletilmişlerdir.

3.4. ANALİZLER İÇİN KULLANILAN CİHAZ VE YÖNTEMLER

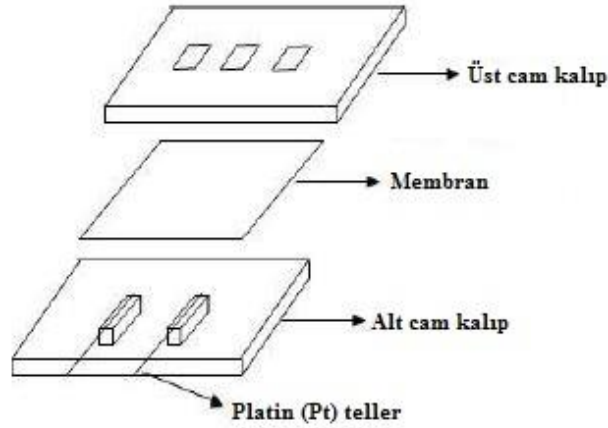
3.4.1. İletkenlik (Empedans) Analizi

Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan membranlarda aranılan en önemli özellik, yüksek iyon iletkenliği göstermesi olduğu için, hazırlanan kompozit membranların iyonik iletkenlik testlerinin gerçekleştirilmesi oldukça önem taşımaktadır. İletkenlik ölçümleri, AC Empedans Spektroskopisi ile membranın kalınlığı yönünde iki nokta (two probe) veya dört nokta (four probe) ölçüm tekniği ile yapılmaktadır. Fakat iki nokta ölçümleri, uygulanması daha kolay olduğu ve daha kararlı sonuçlar verdiği için daha sık kullanılmaktadır (Ma ve diğ. 2005).

Hazırlanan ADM'lerin iyonik iletkenlik ölçümleri, Solartron 1260 Frekans Yanıtı Analizörü (Frequency Response Analyzer-FRA) ve Solartron 1296 Dielektrik Arayüz (Dielectric Interface) (Şekil 3.4) kullanılarak 20 MHz-1 Hz frekans aralığında, 10 mV akım altında, oda sıcaklığında (22 °C ± 1) ve ultra saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir. İki nokta tekniği kullanılarak membranların iyonik iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği hücreye ait basit bir gösterim Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: AC empedans spektroskopisi analiz sistemi.



Şekil 3.5: Two probe yöntemi ile AC iletkenlik ölçümünün gerçekleştirildiği sistem.

Empedans analizi sonucunda elde edilen datalar Z-view programı kullanılarak işlenmiş ve Nyquist eğrileri çizdirilerek direnç değerleri tespit edilmiştir. Membran kalınlıkları bir kumpas yardımıyla itinayla ölçülmüştür. Ardından, direnç verileri kullanılarak anyon iletkenlik değerleri aşağıda verilen (3.1) eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Lee ve diğ. 2009, Lu ve diğ. 2013).

$$\sigma = \frac{L}{R \times A \times d} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

σ : Anyon iletkenliği ($S.cm^{-1}$)

L : Pt elektrotlar arasındaki mesafe (cm)

d : Membranın kalınlığı (cm)

A : Membran yüzey alanı (cm^2)

R : Kütle direnci ($\Omega.cm^{-1}$)

3.4.2. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FE-SEM) Analizleri

Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM), malzemelerin yüzeylerinin ve kesitlerinin, yüksek ölçüde büyütülmesiyle morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır (Yılmaztürk, 2009).

Sentezlenen ADM'lerin yüzeylerinin gözlenmesi için FEI Quanta FEG-450 marka SEM cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan kompozit membranlar kurutulduktan sonra sıvı azot içerisine daldırılarak kırılmış, ardından 10 nm kalınlığında altın kaplama yapılarak görüntülemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: Taramalı elektron mikroskobu.

3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimlerin sıcaklık artışının veya zamanın bir fonksiyonu olarak değerlendirildiği bir termal analiz yöntemidir. Bu analizle membranların sıcaklığa bağlı ağırlık kayıpları üzerinden ısıl dayanımları değerlendirilmektedir.

Hazırlanan ADM'lerin ısıl kararlılıkları Şekil 3.7'de görülen, Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazı ile tayin edilmiştir. Analiz, azot akımı altında, 25-700 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7: Termal analiz cihazı.

3.4.4. FT-IR Analizi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi)

Çalışmada FT-IR analizleri, hazırlanan polimer elektrolit membranların kimyasal yapılarının karakterizasyonu için kullanılmıştır. Ölçümler Perkin Elmer Spektrum One FTIR-ATR (attenuated total reflectance) cihazıyla, 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: FT-IR cihazı.

3.4.6. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri

ADM'lerin iletkenliği açısından önem taşıyan amorf-kristalin yapıları Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı ile tayin edilmiştir. Ölçümler 2θ (derece) $20-50^\circ$ açıları arasında gerçekleştirilmiştir.

3.4.7. Su Tutma Kapasitesi

Su, ADM'lerde iletim kanalları meydana getirir ve böylece iyon iletkenliğinde rol oynar. Bu nedenle su tutma kapasitesi anyon iletkenliği açısından önemli bir yere sahiptir. Su tutma kapasitesi, membranın içerisine hapsettiği su miktarının membran ağırlığına oranlanmasıyla elde edilir.

Çalışmada testlerde ifade edilen sürelerde suya daldırılan membranlar, sudan çıkarılmalarının ardından yüzeyleri bir kağıt mendil vasıtasıyla titizlikle silinmiş, ıslak ağırlıkları (W_{su}) ivedilikle ve hassasiyetle ölçülmüştür. Sonrasında yine aynı sürede süreyle 40°C etüvde kurutulmuş ve kuru tartımları alınmıştır (W_{kuru}). (3.2) eşitliği kullanılarak her bir membran için su tutma kapasiteleri tayin edilmiştir.

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{W_{su} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.8. Temas Açısı Ölçümü

ADM'lerin yüzey hidrofilitite/hidrofobitesi membranın ıslanabilirliğinin bir göstergesi olup, iyon iletimi için membranın hidrofilik yapıda olması gerekmektedir. Hazırlanan ADM'lerin yüzey hidrofilitesini incelemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Analiz için KSV Attension THETA marka optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı kullanılmıştır. Burada ifade edilen temas açıları standart damla tekniği ile ölçülen sabit temas açılarıdır ve su damlasının hacmi 5 μL 'de sabit tutulmuştur.



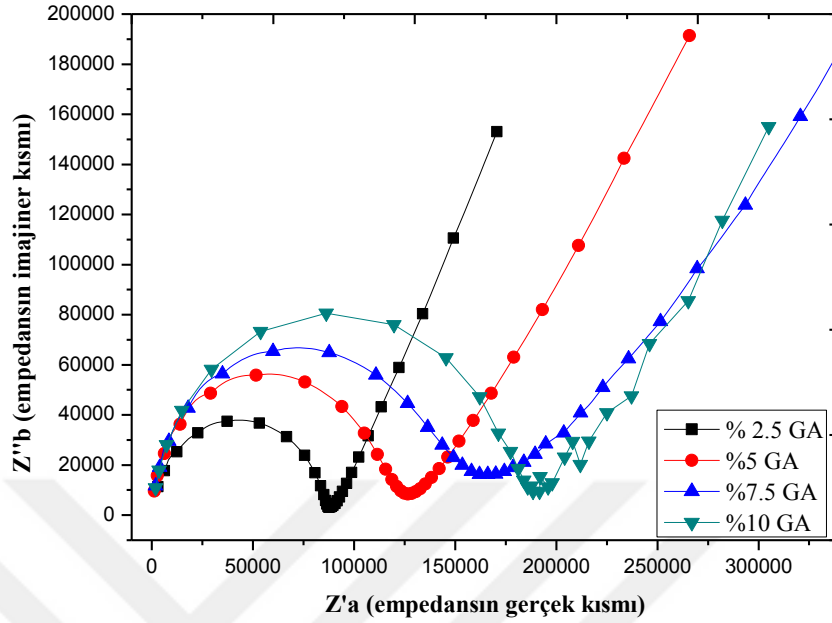
4. BULGULAR

4.1. GLUTARALDEHİT İLE ÇAPRAZ BAĞLI PVA ESASLI ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN ÇALIŞMALARI

Çalışmada GA ve PEGDGE olmak üzere iki adet çapraz bağlayıcı ajan kullanılmıştır. GA ve PEGDGE'nin birbirinden farklı kimyasal yapıları nedeniyle membranlar, değişik yollarla sentezlenmiş ve elde edilen membranların görünüm, esneklik, mukavemet açısından birbirlerinden oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Sentez esnasında PEGDGE ile çapraz bağlanan membranlarda arttırılan ve azaltılan PEGDGE oranı homojen bir membran elde edilememesine sebep olduğu için, PVA:PEGDGE oranı 1:1 olan membran herhangi bir karakterizasyon testine tabi tutulmadan uygulanmıştır. GA ile çapraz bağlama işlemine tabi tutulacak olan membranlar için, kullanılacak olan GA konsantrasyonu iyonik iletkenliği değerlendirilerek optimize edilmiştir. Ayrıca membranlara katılacak olan KOH'ın konsantrasyonunu ve katılma süresini belirlemek amacıyla PVA-GA membranlar üzerinden optimizasyon çalışmaları yapılmış, uygun görülen konsantrasyon ve süre tüm membranlara uygulanmıştır.

4.1.1. Glutaraldehit Konsantrasyonunun Optimizasyonu

Şekil 4.1'de değişik yüzdelerde GA ile çapraz bağlama işlemi uygulanmış olan PVA-GA membranların AC analizi sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden faydalanılarak hesaplanan anyon iletkenlik değerleri ve su tutma kapasiteleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: %2.5, %5, %7.5 ve %10'luk GA çözeltileri ile çapraz bağlanan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri.

Tablo 4.1: %2.5, %5, %7.5 ve %10'luk GA çözeltileri ile çapraz bağlanan PVA-GA membranların su tutma kapasiteleri ve OH⁻ iletkenlik değerleri.

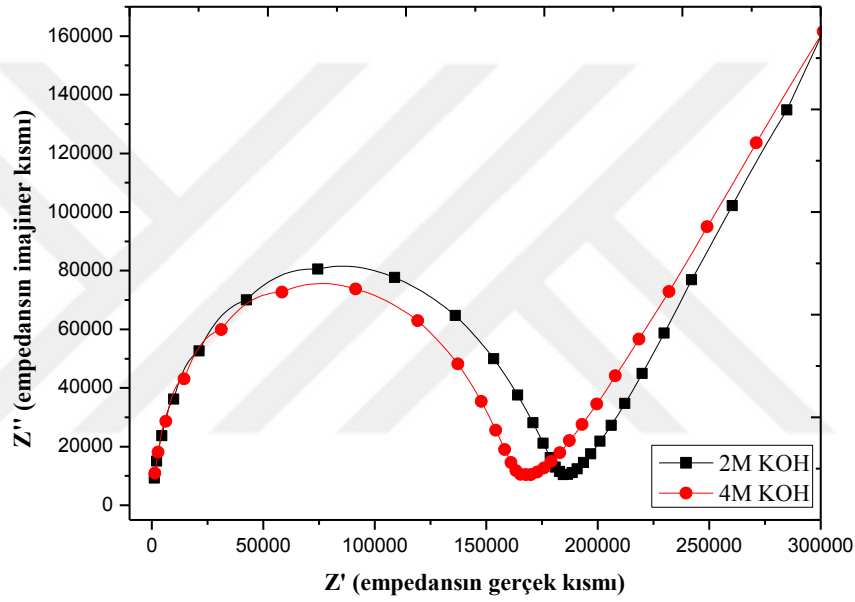
Gluteraldehit Yüzdesi	Su Tutma (%)	İletkenlik (σ) (mS.cm ⁻¹)
%2.5	138	3.34
%5	113	1.15
%7.5	100	0.52
%10	20	0.34

Tabloda görüldüğü üzere, GA oranı yükseldikçe membranların su tutma kapasiteleri düşmüştür. %2.5'luk GA çözeltisiyle çapraz bağlanan PVA-GA membran, ağırlığının %138'i kadar suyu polimer matrisi içerisine hapsediğinden, %10'luk GA ile çapraz bağlanan membranda su tutma kapasitesi, %20'ye kadar gerilemiştir. Bununla birlikte iletkenlik de düşmüştür. %2.5'luk GA ile çapraz bağlanan PVA-GA membranın anyon iletimi 3.34 mS.cm⁻¹ iken, %10'luk GA ile çapraz bağlanan membranda iletkenlik 0.34

mS.cm^{-1} 'e kadar gerilemiştir. Artan çapraz bağ yoğunluğu polimer zincir hareketliliğini kısıtlayarak ve serbest hacmi azaltarak su tutma oranının düşmesine neden olmaktadır.

4.1.2. KOH Konsantrasyonunun Optimizasyonu

Şekil 4.2'de 2M ve 4M KOH çözeltisine daldırılan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri verilmiş, Tablo 4.2'de bu membranların su tutma kapasiteleri ve hesaplanan iletkenlik değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.2: 2 M ve 4 M KOH katkılanan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri.

Tablo 4.2: 2 M ve 4 M KOH çözeltisine daldırılan PVA-GA membranların su tutma kapasiteleri ve iletkenlik değerleri.

KOH Konsantrasyonu	Su Tutma (%)	İletkenlik (σ) (mS.cm^{-1})
2 M	28	0.12
4 M	20	0.34

Su tutma kapasiteleri, 2 M KOH katkılı olduğunda %28, 4 M KOH katkılı olduğunda %20 olarak hesaplanmıştır. Membranlara KOH katkılanmasının, su tutma kapasitesi üzerinde,

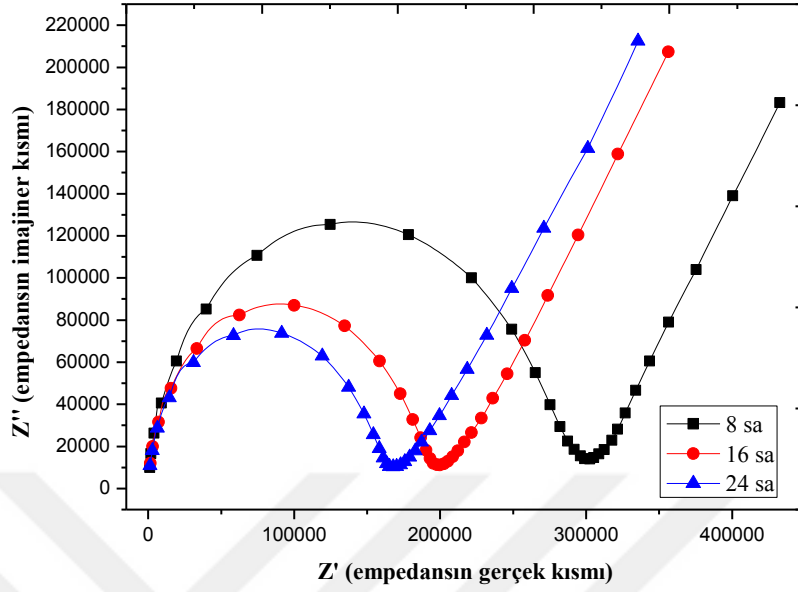
bu oranda değişiklik meydana getirecek bir etkisinin olmadığı ifade edilmiştir (Merle, 2012). Karşılaşılan küçük orandaki fark, bunu desteklemektedir.

Şekil 4.2'deki Nyquist eğrisine bakıldığında, KOH konsantrasyonundaki artışın, direnci düşürdüğü görülmektedir. Membrana alkali katkılı olduğunda, PVA polimer molekülünde bulunan oksijen (O) ile KOH moleküllerinde bulunan OH⁻ arasında hidrojen bağları ve indüksiyon kuvvetleri gibi dipol-dipol etkileşimleri gerçekleşir ve bu da OH⁻ iyonunun PVA esaslı membran boyunca iyonik taşınımını sağlar. KOH konsantrasyonundaki artış sonucunda yapı içerisinde daha fazla yük taşıyıcı grubun (OH⁻) bulunduğu ve böylece iyonik iletkenlikte artış sağlandığı literatürde rapor edilmiştir (Fu, 2010).

2 ve 4 M KOH çözeltileri ile katkılanan membranlar karşılaştırıldığında membranın yapısında (renk ve membran bütünlüğü) bir değişim meydana gelmediği görülmüştür. Bu nedenle çalışmaların devamında daha yüksek iyonik iletkenlik elde edilmesini sağladığı için 4 M KOH çözeltisi kullanılmıştır.

4.1.3. KOH Katkılama Süresi Optimizasyonu

Şekil 4.3'te 8, 16 ve 24 saat sürelerle KOH çözeltisine daldırılan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri verilmiş, Tablo 4.3'te bu membranların su tutma kapasiteleri ve hesaplanan iletkenlik değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.3: 8, 16, 24 saat süreyle KOH katkılanan ve suya daldırılan PVA-GA membranların Nyquist eğrileri.

Tablo 4.3: 8, 16, 14 saat süreyle çapraz bağlanan PVA-GA membranların su tutma kapasiteleri ve iletkenlik değerleri.

Zaman (sa)	İletkenlik (σ) (mS.cm^{-1})
8	0.14
16	0.19
24	0.34

Şekil 4.3'teki Nyquist eğrileri incelendiğinde, membranlara KOH katkılama sürelerinin artmasının, direnç değerlerini düşürdüğü gözlenmektedir. Buna bağlı olarak Tablo 4.3'te de görüldüğü gibi, direncin düşüşü anyon iletkenliğinin artmasını sağlamıştır. PVA ile KOH arasındaki reaksiyon süresinin arttırılmasının daha fazla molekülün dipol-dipol etkileşimine girmesi ve bunun sonucunda daha fazla miktarda KOH'ın yapıya katkılanmasını sağlaması sonucunda iletkenlikte artış meydana geldiği düşünülmektedir.

4 M KOH çözeltisi içerisine daldırılarak farklı sürelerde bekletilen membranlar karşılaştırıldığında membranların yapısında (renk ve membran bütünlüğü) bir değişim

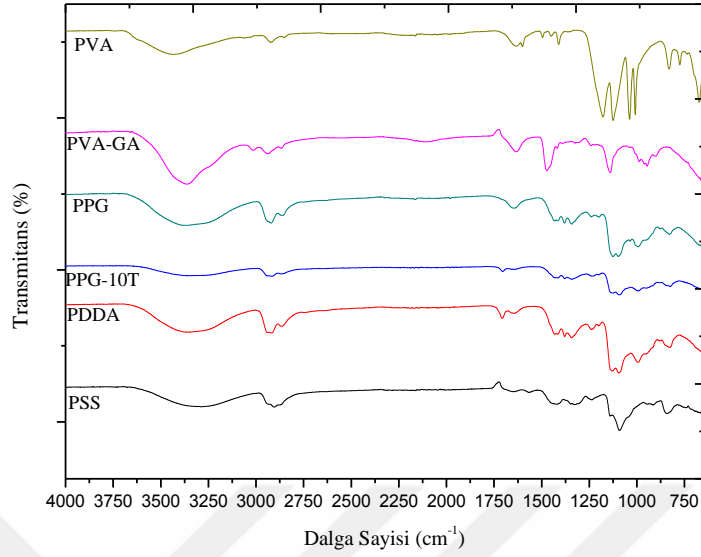
meydana gelmediği görülmüştür. Bu nedenle çalışmaların devamında daha yüksek iyonik iletkenlik elde edilmesini sağladığı için ADM'ler 4 M KOH çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilerek katkılanmıştır.

4.1.4. FTIR Analizi

FTIR analizi, membran yapılarında bulunan karakteristik kimyasal grupları tayin etmek için yapılmıştır. Bu analiz ile çapraz bağlanma reaksiyonu ve tabakalı kaplama yöntemi ile yüzeyde oluşan ince film yapısındaki yeni fonksiyonel grupların tespit edilmeye çalışılmıştır. Analiz, tüm karakteristik piklerin görüntülediği $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında görüntülenmiştir. Şekilde GA ile çapraz bağlanarak tabakalı kaplama yapılan membranların karakteristik pikleri görülmektedir.

Şekil 4.4'te PVA-GA, PPG ve PPG-10T'ye ait spektrumlarında, PVA zinciri üzerinde GA ile reaksiyona girmeden kalmış OH^- grubuna ait pik 3000 ile 3700 cm^{-1} dalga boyu arasında görülmektedir. PVA-GA spektrumunda, 1703 cm^{-1} 'de reaksiyona girmemiş GA'nın yapısındaki serbest $-\text{CHO}$ grubuna ait pik, 1645 cm^{-1} 'de PVA'nın $-\text{OH}$ grubu ile GA'nın $-\text{CHO}$ arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu ile meydana gelen $\text{C}-\text{O}$ bağına ait pik, 1130 cm^{-1} 'de çapraz bağlanma reaksiyonu ile meydana gelen $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ grubuna ait pik görülmektedir (Qiao ve diğ. 2010, Zhao ve diğ. 2014).

PDDA'nın, 1640 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{N}$ (N^+R_4) bağına ait karakteristik absorpsiyon piki bulunmaktadır (Zhang ve diğ. 2013b, Chen ve diğ. 2010). PVA/PDDA-GA (PPG) membranda düşük şiddette gözlenen bu pikin şiddetinin, LBL işlemi sırasında polikasyon olarak PDDA'nın kullanıldığı PPG-10T membran ait spektrumda arttığı görülmüştür. PPG-10T membranına ait spektrumunda görülen, 1030 cm^{-1} dalga boyundaki düşük şiddetli absorpsiyon piki LBL işlemi sırasında polianyon olarak kullanılan PSS'teki sülfonat grubunun varlığını göstermektedir (Qin ve diğ. 2013). Bu pikler, LBL yöntemi ile membran yüzeyine ince film kaplanmış olduğunu ortaya koymaktadır.



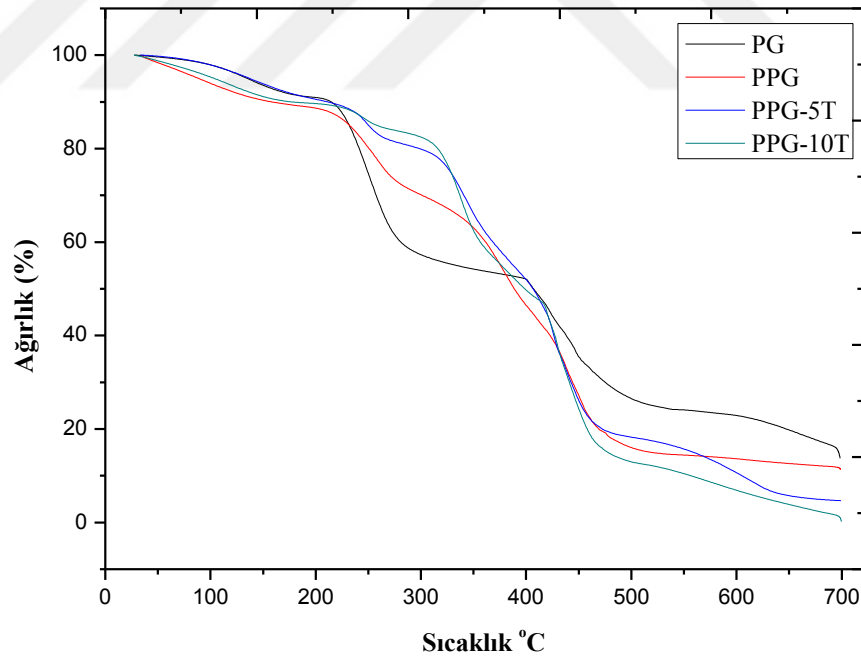
Şekil 4.4: GA ile çapraz bağlı membranların FT-IR analizi.

4.1.5. TGA Analizi

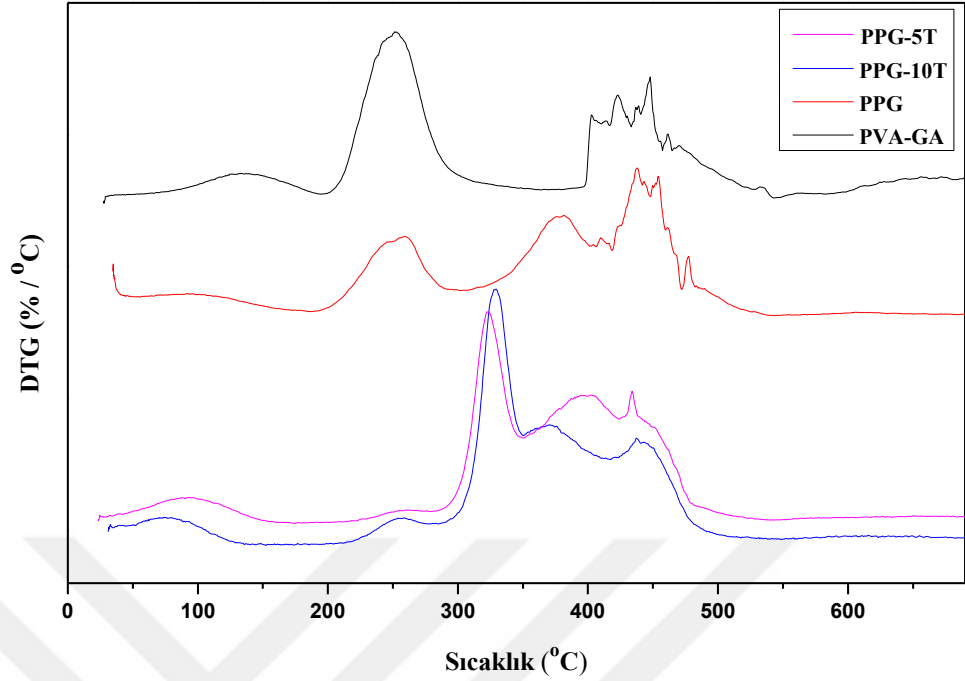
Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılacak membranlar için önemli parametrelerden bir membranın ısıl kararlılığıdır. Polimer elektrolit membranların yakıt hücresi çalışma sıcaklıklarında kimyasal yapısını koruması gerekmektedir. Bu nedenle hazırlanan membranlar için 25-700 °C aralığında TG ve DTG analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir. Şekil 4.5'te GA ile çapraz bağlı membranların TG eğrileri, Şekil 4.6'da DTG grafikleri verilmiştir.

GA ile çapraz bağlı membranlarda, 150 °C'ye kadar gözlenen ağırlık kaybı, membranların yapısında bulunan serbest suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Çapraz bağlı PVA yapısına PDDA'nın ilave edilmesiyle suyun uzaklaşmasından kaynaklanan ağırlık kaybının %6'dan %8'e yükseldiği görülmüştür. PDDA'nın hidrofilik yapısı nedeniyle daha fazla serbest su absorpsiyonuna neden olduğu düşünülmektedir. PVA-GA membrana ait TG ve DTG profilinde iki adımda gerçekleşen ısıl bozunma görülmüştür. 200 °C'den başlayıp, 300 °C'ye kadar devam eden %35 ağırlık kaybı çapraz bağlı membran yapısının bozunması sonucunda, 395-530 °C arasında meydana gelen %30 ağırlık kaybı PVA ana zincirinin bozunması sonucunda meydana gelmiştir. Membran yapısına PDDA'nın katıldığı PPG membranına ait DTG grafiğinde (Şekil 4.6) suyun

uzaklaşmasından sonra ısıl bozunmanın üç adımda gerçekleştiği görülmüştür. 200-300 °C aralığında çapraz bağlı membran yapısının bozunması, 300-400 °C aralığında yapıdaki PDDA'nın bozunması ve 400-530 °C arasında PVA ana zincirinin bozunması sonucunda toplam %85 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Tabaka ince film kaplı membranlara bakıldığında; PPG-5T ve PPG-10T membranlara ait TG grafiklerinde serbest suyun uzaklaşmasının ardından dört adımda ısıl bozunma gerçekleştiği görülmüştür. Bunlar, 210-270 °C, 270-350 °C, 350-420 °C ve 430-515 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiş olup, ağırlık kayıplarının sırasıyla membran yapısının, polielektrolit kompleks tabakasının, PDDA yapısının ve PVA ana zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Tüm membranların Şekil 4.5'deki TG profilleri karşılaştırıldığında, tabakalı kaplama ile membran yüzeyinde polielektrolit kompleks yapısında oluşturulan filmin 25-350 °C sıcaklık aralığında membranlarda meydana gelen ağırlık kaybını azalttığı ve sıcaklık dayanımını arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.5: GA ile çapraz bağlı membranların TG eğrileri.



Şekil 4.6: GA ile çapraz bağlı membranların DTG grafikleri.

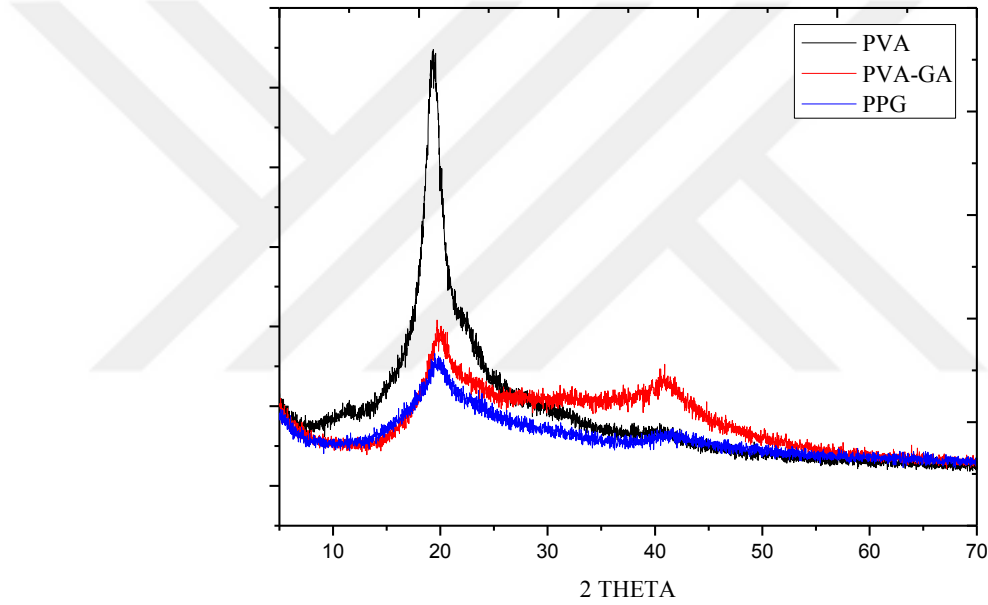
Tablo 4.4: GA ile çapraz bağlı membranların ağırlık kayıpları.

Membran/Sıcaklık	Ağırlık Kaybı (%)		
	150 °C	300 °C	700 °C
PVA-GA	6	43	87
PPG	6	30	89
PPG-5T	8	12	91
PPG-10T	8	18	99

4.1.6. XRD Analizi

Polimerlerin kiralinitesi polimer matrisinde iyon iletimini etkilemekte olup, amorf yapılarda iletim, kristalin yapılardan daha kolay gerçekleşmektedir. Bu nedenle membranların iyon iletkenliği için önem taşıyan membran morfolojisini değerlendirmek amacıyla X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır. Analiz, 2θ (derece) ile $20-50^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7’de, PVA-GA ve PVA/PDDA-GA (PPG) membranların XRD analizleri görülmektedir.

Saf PVA, yan zincirlerdeki hidroksil gruplarından dolayı yarı kristalin bir yapı sergilemekte olup, 2θ açısında 20° 'de güçlü bir pik vermektedir (Zeng ve diğ. 2012, Ye ve diğ. 2013). Şekil 4.7'de çalışmamızda kullanılan saf PVA'ya ait XRD diyagramında 19° 'de şiddetli bir pik görülmektedir. PVA-GA membranın XRD profilinde, 19° 'de görülen pik şiddetinde azalma görülmüştür. GA ile PVA zincirlerinin çapraz bağlanması kristalineteyi azaltarak amorfluğu arttırmıştır. Yapı içerisine PDDA ilavesinin de amorfluğu arttırdığı tespit edilmiştir. PDDA'nın, PVA yan zincirindeki hidroksil etkileşimini azalttığı, bu nedenle de amorfğun arttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.7: PVA, PVA-GA ve PPG membranların X-ışını kırınım diyagramları.

4.1.7. Su Tutma Kapasitesi Testi

Su tutma kapasitesi, membranın absorbe ettiği su miktarını ifade eder. Membran içerisinde suyun mevcudiyeti hem membranın iyonik iletkenliğiyle, hem de mekanik dayanımıyla yakından ilişkilidir. Polimer matrisinde artan su içeriğinin iyon hareketliliğini arttırması sonucunda iyonik iletkenlik yükselir (Qiao ve diğ. 2012). Bu durum, daha iyi hücre performansının gözlenmesini ve verimin artmasını sağlar. Membranın aşırı oranda su tutması mekanik dayanımın düşmesine ve membranın içerdiği iyonik grup (OH^-) konsantrasyonunu da düşürerek iletkenliğinin azalmasına yol açabilir.

Membranın düşük oranda su tutması ise membranın mekanik dayanımının düşmesine ve kolay kırılır hale gelmesine neden olabilir. Bu iki durum da yakıt hücre performansı üzerinde olumsuz bir etki yaratacağından, membranın uygun oranda su tutması oldukça önemlidir (Merle ve diğ. 2012).

PVA bazlı bir membranın su tutma kapasitesi, PVA matrisindeki çapraz bağlanma yoğunluğu ile ilişkilidir. Artan çapraz bağlanma yoğunluğu ile polimer yapısı rijid ve kompakt hale gelir ve su tutma kapasitesi azalır (Zhang ve diğ. 2013a).

Tablo 4.5'te GA ile çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuş membranların su tutma kapasiteleri gösterilmiştir. PVA-GA membranın su tutma kapasitesi %20 iken, PDDA ilave edilmiş olan PPG membranda bu oran %17'ye düşmüştür. GA ile çapraz bağlanma sonucu membranların suda çözünen saf PVA membran suda çözünmeyen hale dönüşmüş olup, rijid hale gelen membranların düşük oranda su tuttuğu görülmüştür. Membran yapısına PDDA'nın girmesi ile su tutma kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Tabakalı kaplama yapılmış membranlarda da, tabaka sayısının artmasıyla su tutma kapasitesi artmıştır.

Tablo 4.5: GA ile çapraz bağlı membranların su tutma kapasiteleri.

Membran	Su Tutma (%)
PVA-GA	20
PPG	17
PPG-5T	17
PPG-10T	22

4.1.8. Temas Açısı Ölçümü

Membranların temas açısı ölçümleri, tabakalı kaplama ile yüzey hidrofilitelerinde meydana gelen değişimleri tayin etmek için yapılmıştır. Ölçülen sağ ve sol temas açıları ile bunların ortalama değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

PVA esaslı membranlar hidrofilitik özelliğe sahiptirler. Çapraz bağlı PVA membranların hidrofilitesi PVA zinciri üzerinde GA ile çapraz bağlanma reaksiyonuna giren hidrofilitik

OH⁻ gruplarının azalması sonucu çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak düşmektedir. PVA matrisine PDDA'nın katılması (PPG) hidrofiliteyi düşürmüştür. LBL tekniği ile membran yüzeyine PDDA/PSS polielektrolit tabakalarının kaplanması, temas açısını oldukça arttırarak hidrofilitenin yükseldiğini göstermiştir. Tabakalı kaplamanın temas açısını yükselttiği, fakat artan tabaka sayısının temas açısını düşürerek hidrofiliteyi düşürdüğü görülmüştür.

Tablo 4.6: GA ile çapraz bağlı membranların Temas Açısı değerleri.

Membran	Temas Açısı		
	Sağ	Sol	Ortalama
PVA-GA	59.0	58.4	58.7
PPG	25.6	24.1	24.9
PPG-5T	64.6	68.7	66.7
PPG-10T	42.6	44.8	43.7

4.1.9. İyonik İletkenlik Testi (Empedans Analizi)

ADMYH'lerde yüksek verim elde edilebilmesi için, membranın iyonik iletkenliği anahtar rol oynamaktadır. Hücre performansının maksimum seviyelere çıkabilmesi için ADM iletkenliğinin mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir.

Tablo 4.7'de GA ile çapraz bağlanan tüm ADM'lerin iyonik iletkenlik değerleri gösterilmektedir. PPG membran, PVA-GA mebrandan yüksek iyonik iletkenlik göstermiştir. Kuarternerize bir kopolimer olan PDDA, N⁺R₄ (kuaternize amonyum) grubu üzerinden yük taşıyıcı olarak iyon iletimine katkı sağlamaktadır (Zhang ve diğ. 2013b). Bu nedenle membran yapısı içerisinde PDDA varlığı, iyonik iletkenliği arttırmıştır. Membranlara LBL tekniğiyle tabakalı kaplama yapılırken polikasyon olarak PDDA'nın kullanılmasından dolayı ince film kaplı membranların iyonik iletkenliğinde artış görülmüştür.

Tablo 4.7: GA ile çapraz bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri.

Membran	İyonik İletkenlik (mS.cm ⁻¹)
PVA-GA	0.34
PPG	0.52
PPG-5T	0.65
PPG-10T	0.62

4.1.10. Uzun Süreli Kararlılık Testi

ADMYH uygulamalarında, ADM'lerin kimyasal kararlılığı ve sürdürülebilir iyonik iletkenlik en önemli hususlardır. Bu çalışmada, iyon iletiminden sorumlu KOH'ın, membran yüzeyinin LBL yöntemi uygulanarak ince filmle kaplanmasıyla membran yapısından hücre ortamına sızması önlenmeye çalışılmıştır. Membranların uzun süreli kararlılıklarını tayin etmek için tüm membranlar oda sıcaklığında deiyonize suya daldırılmış ve 15 gün boyunca belirli zamanlarda anyon iletkenlikleri ölçülmüştür. Tablo 4.8'de GA ile çapraz bağlanan membranların iyonik iletkenliklerinin zamana bağlı değişimi görülmektedir. Tüm membranlarda zamanla iyonik iletkenliğin düştüğü görülmüştür. Ancak, tabakalı kaplama yapılan membranın iletkenliğindeki azalma beklendiği gibi daha az gerçekleşmiştir. Membran yüzeyine kaplanan PDDA/PSS polielektrolit kompleks filmin, KOH sızıntı oranını düşürdüğü öngörülmektedir.

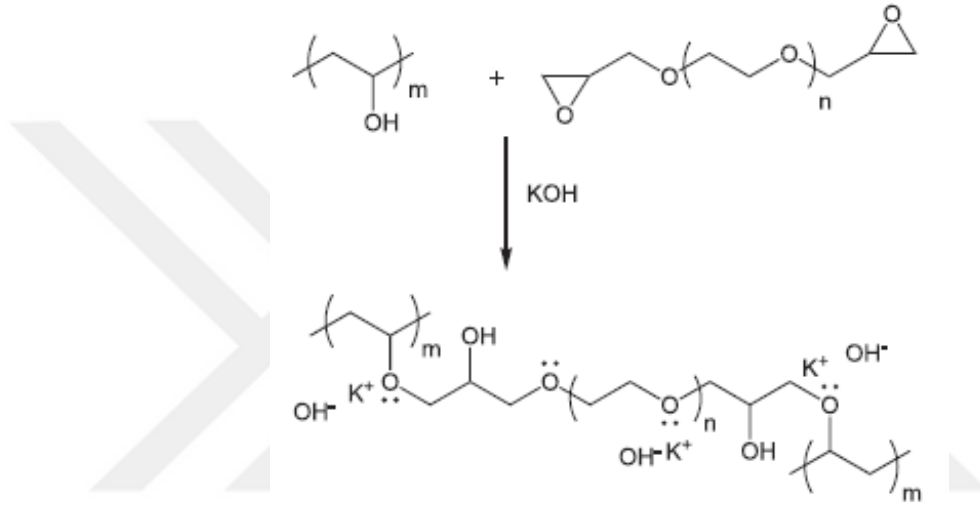
Tablo 4.8: GA ile çapraz bağlı membranların uzun süreli kararlılık testi sonuçları.

Membran	Gün	İyonik İletkenlik (mS.cm ⁻¹)					İletkenlik Kaybı
		0	1	7	12	15	%
PVA-GA		0.34	0.31	0.20	0.16	0.14	59
PPG		0.52	0.68	0.39	0.36	0.31	40
PPG-5T		0.65	0.80	0.65	0.48	0.42	38
PPG-10T		0.62	0.36	0.41	0.38	0.45	27

4.2. POLİETİLEN GLİKOL DİGLİSİDİL ETER İLE ÇAPRAZ BAĞLI PVA ESASLI ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN ÇALIŞMALARI

4.2.1. FTIR Analizi

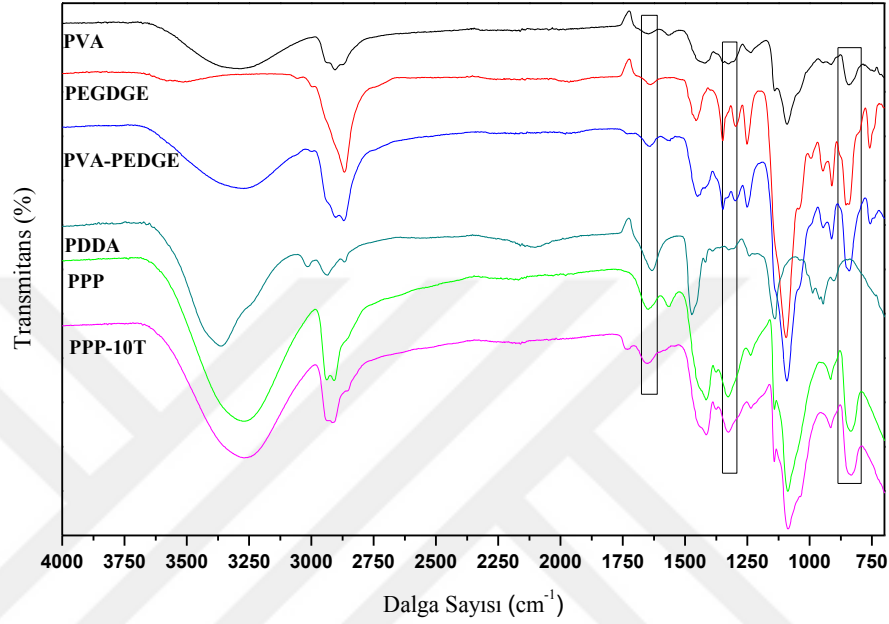
PVA polimer zincirinin PEGDGE ile çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu aşağıda meydana gelen yapının oluşması beklenmektedir:



Şekil 4.8: PVA-PEGDGE ile çapraz bağlanma reaksiyonu şematik gösterimi (Merle ve diğ. 2012).

PEGDGE ile çapraz bağlı membranların FT-IR spektrumları Şekil 4.9’da görülmektedir. PVA’ya ait karakteristik OH⁻ gerilme titreşim piki 3000-3500 cm⁻¹ ve alkil grubu C—H gerilme titreşim bandı 2800-2900 cm⁻¹’de görülmektedir. Saf PEGDGE’ye ait karakteristik polietilen glikol absorpsiyon piki IR spektrumunda 1095 cm⁻¹ dalga boyunda görülmektedir. Çapraz bağlanma sonucu elde edilen PVA-PEGDGE membranın spektrumunda saf PVA’ya ait 1095 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin şiddetinin, PEGDGE ile çapraz bağlanma sonucu yapıya polietilen glikol zincirin katılmasıyla birlikte arttığı görülmüştür. PVA-PDDA harman yapının PEGDGE ile çapraz bağlanması sonucu hazırlanan PPP membrana ait spektrumda 1095 cm⁻¹’de PEGDGE’ye ait pik ve 1640 cm⁻¹’de PDDA’da ki C—N bağına ait karakteristik pik görülmektedir. Tabakalı kaplama sonucu yüzeyde biriken PDDA ve PSS’e ait karakteristik pikler PPP-10T membranına ait

spektrumunda görülmektedir. 1030 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli absorbands piki PSS'e ait sulfonat grubunun PPP yüzeyindeki varlığını göstermekte olup, tabakalı kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermektedir.

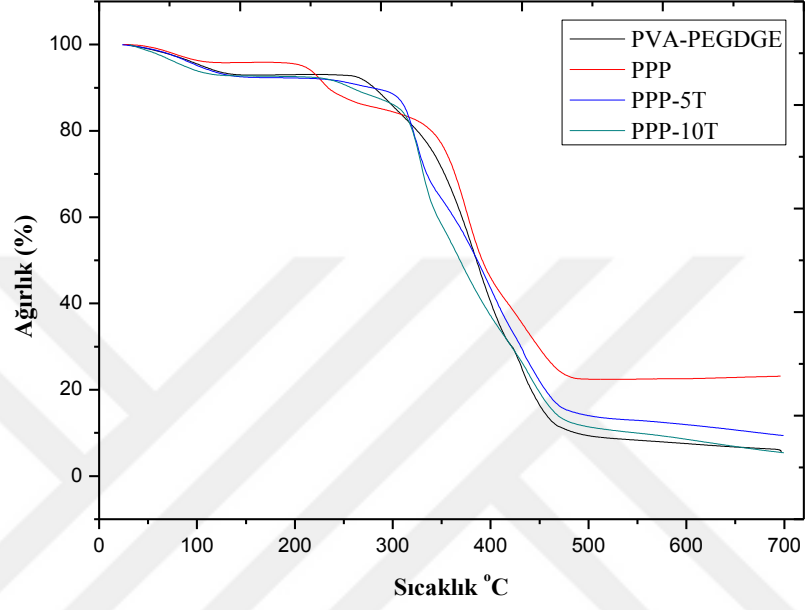


Şekil 4.9: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların FT-IR spektrumları.

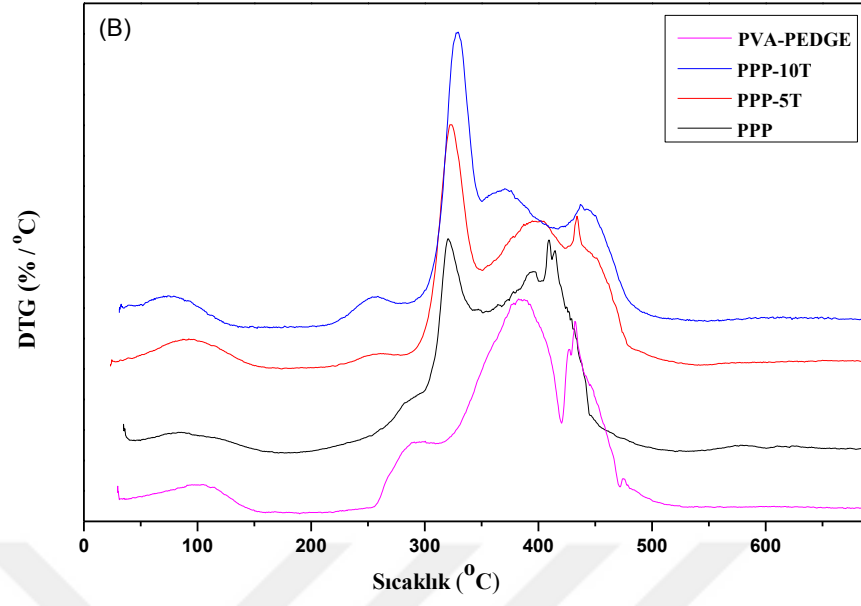
4.2.2. TGA Analizi

25-700 °C aralığındaki ısı kararlılıkları analiz edilen PEGDGE ile çapraz bağlı membranların TGA eğrileri şekil...de gösterilmiştir. PVA-PEGDGE, PPP, PPP-5T ve PPP-10T membranlar 300 °C'de sırasıyla ağırlıklarının %19, %16, %12, %14 ve %12'sini kaybetmişlerdir. PEGDGE ile çapraz bağlı PVA membran GA ile çapraz bağlı PVA membrana göre daha yüksek ısıl dayanım göstermiştir. PVA-GA'ya ait TGA grafiğinde görülen 200-300 °C'de görülen ağırlık kaybı, PVA-PEGDGE membranın gelişen ısıl kararlılığı ile 250-320 °C'ye kaymıştır. PEGDGE ile çapraz bağlanma sonucu gelişen ısıl kararlılık PVA yan zincirinin PEGDGE ile yaptığı moleküller arası üç boyutlu ağ yapıdaki çapraz bağlanmadan kaynaklanmaktadır (Merle ve diğ. 2012). Tabakalı kaplanan membranlar, PVA-PEGDGE membrana benzer TG eğrileri sergilemiş olmalarına rağmen DTG eğrilerine bakıldığında tabakalı kaplama uygulanmamış PPP

membran ile tabakalı PPP-5T/10T bozunma adımlarındaki farklılık görülmektedir. Bu durum yüzeyde kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleşebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.10: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların TG eğrileri.

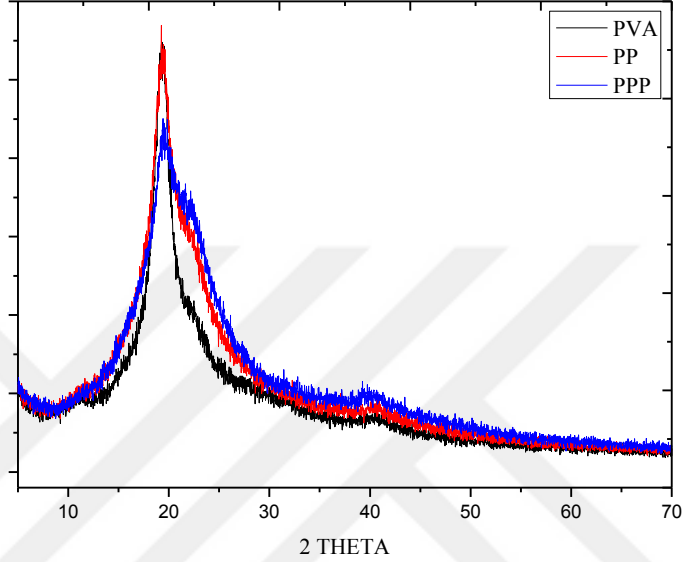


Şekil 4.11: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların DTG grafikleri.

Tablo 4.9: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların TGA ısı kayıpları.

Membran	Sıcaklık (C°)	Ağırlık Kaybı (%)		
		150	300	700
PVA-PEGDGE		6	19	99
PPP		6	16	98
PPP-5T		8	12	89
PPP-10T		8	14	95

4.2.3. XRD Analizi



Şekil 4.12: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların X-ışını kırınım diyagramları.

PVA, PVA-PEGDGE ve PPP membranların X-ışını kırınım diyagramları incelendiğinde, yarı kristalin yapıya sahip PVA'nın 2θ 19-20° değerindeki karakteristik piki görülmektedir (Ye ve diğ. 2013). PVA'nın PEGDGE ile çapraz bağlanması sonrasında 2θ açısındaki pik şiddetinde değişme görülmemekle birlikte pik genişliğinde artış görülmüştür. Bu durum, yapının amorfliğinde artış olduğunu göstermektedir. Yapıya PDDA'nın da ilave olması ile hem pik şiddetinde hem de genişliğinde artış olduğu görülmüştür. PDDA yapıya girmesi ile yapı içerisindeki polimer zinciri, KOH ve PEGDGE arasındaki H bağları ve iyonik etkileşimlerin azalması sonucu kristalinite azalma olduğu düşünülmektedir.

4.2.4. Su Tutma Kapasitesi Testi

PEGDGE ile çapraz bağlanan membranların Su Tutma kapasitesi Tablo 4.10'da gösterilmiştir. Suda çözünen PVA membran PEGDGE ile çapraz bağlanma sonucu suda kararlı hale gelmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan PEGDGE uzun zincirli bir

yapıya sahiptir. Çapraz bağlama sonucu iki PVA zinciri arasında bağ oluşumu ile PVA zincirleri arasındaki etkileşimin düşmesi ve PEGDGE'in uzun zincirli yapısı nedeniyle membran yapısında serbest hacimde artış olması sonucunda PVA-PEGDGE membranın su tutma kapasitesi yaklaşık %220 olarak bulunmuştur. Kısa bir molekül olan GA ile çapraz bağlı membranın su tutma kapasitesi ile karşılaştırıldığında PEGDGE'nin uzun zincirli yapısının su tutma oranını fazla miktarda arttırdığı görülmektedir. Yapıya PDDA'nın ilave olması sonucunda yüksek molekül ağırlığı ve dolayısıyla uzun polimer zincirlerinin PVA zincirleri arasına hapsolmesi nedeniyle serbest hacmin daha da artması sonucu su tutma kapasitesinin arttığı görülmektedir. Tabakalı kaplama ile yüzeyde meydana gelen polielektrolit kompleksin su tutma oranını düşürdüğü tespit edilmiştir.

Tablo 4.10: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların su tutma kapasiteleri.

Membran	Su Tutma (%)
PVA-PEGDGE	222
PPP	326
PPP-5T	295
PPP-10T	294

4.2.5. Temas Açısı Ölçümü

Hazırlanan membranların kompozisyonuna ve tabakalı kaplama uygulamasına bağlı olarak yüzey hidrofilit/hidrofobitesininin değişimlerini incelemek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. PEGDGE ile çapraz bağlı membranın GA ile çapraz bağlı membrana göre oldukça düşük temas açısı değerine sahip olup, membranın hidrofilitesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Membran yapısına PDDA'nın ilave edilmesi ile hidrofilit de bir miktar artış görülmüştür. Tabakalı kaplama uygulaması sonucunda membran yüzeyinde biriken PSS-PDDA filmin özelliğine bağlı olarak temas açısı yükselme yani hidrofilitede azalma tespit edilmiştir. GA ile çapraz bağlı membranlarda olduğu gibi tabaka sayısının artması ile hidrofilit artmıştır.

Tablo 4.11: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların temas açısı değerleri.

Membran	Temas Açısı		
	Sağ	Sol	Ortalama
PVA-PEGDGE	29.9	28.5	29.2
PPP	28.8	24.8	26.8
PPP-5T	47.2	47.4	47.1
PPP-10	41.9	41.9	41.9

4.2.6. İyonik İletkenlik Testi

PEGDGE ile çapraz bağlı membranın iletkenlik değeri 1.05 mS.cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. İletken olmayan PVA'nın PEGDGE ile çapraz bağlanması sonucu katılanan KOH'ın membran içerisinde kalmasının, PVA-PEGDGE'in yüksek su tutma kapasitesinin bu artışı sağladığı düşünülmektedir. Siklik kuarterner amonyum yapıllı PDDA, katyonik grup taşıması nedeniyle ADM'lerde yük taşıyıcı görevini de gerçekleştirmektedir (Zhang ve diğ. 2013b, Qiao, 2013). Membran yapısına PDDA'nın ilave edilmesi ile iyonik iletkenlikte artış görülmüştür. Yüzeyin tabakalı kaplama ile kaplanması sonucu yüzeyde biriken PDDA miktarının artması neticesinde iyonik iletkenlikte de artış olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.12: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri.

Membran	İyonik İletkenlik (mS.cm^{-1})
PVA-PEGDGE	1.05
PPP	1.35
PPP-5T	1.41
PPP-10T	1.49

4.2.7. Uzun Süreli Kararlılık Testi

PEGDGE ile çapraz bağlı tüm membranlarda KOH'ın membrandan desorpsiyonu sonucu zamanla iyonik iletkenliğin düştüğü görülmüştür. Tabakalı kaplama yapılan

membranlarda iletkenlik kaybı %28 değerine kadar gerilemiştir. Membran yüzeyinde biriken PDDA miktarının artması ve kaplanan PDDA/PSS polielektrolit kompleks filmin KOH desorpsiyonu için fiziksel bir bariyer görevi yaparak düşürdüğü öngörülmektedir.

Tablo 4.13: PEGDGE ile çapraz bağlı membranların uzun süreli kararlılık testi sonuçları.

Membran	Gün	İyonik İletkenlik (mS.cm ⁻¹)					İletkenlik Kaybı
		0	1	7	12	15	%
PVA-PEGDGE		1.05	1.05	0.69	0.55	0.45	57
PPP		1.35	1.38	1.38	1.18	1.14	16
PPP-5T		1.41	1.41	1.04	1.01	0.88	38
PPP-10T		1.49	1.24	0.91	1.08	1.08	28

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yerküre üzerindeki fosil yakıtların giderek azalması ve çevre kirliliğinin ciddi boyutta artması sonucunda, son yıllarda alternatif enerji arayışları hız kazanmıştır. Yakıt hücreleri, geleceğin enerji üretim sistemleri olarak kabul edilmektedir. Yakıt hücresi türleri içerisinde ticarileşmesi en olası hücre türünün Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi olduğu düşünülmektedir. Genel kısımlarda da söz edildiği gibi; elektrolit olarak polimer membran kullanımı durumunda, proton taşıyan membranların yanı sıra anyon iletebilen membranların kullanımının da mümkün olabildiğini gösteren çalışmalar yapılmıştır. Bunun üzerine pek çok kaynakta, Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri, Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PDMYH) ve Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri (ADMYH) olarak ayrı ayrı ele alınmaya başlanmıştır. ADMHY'lerde PDMYH için ticari olarak sıkça kullanılan Nafion benzeri başarılı bir membran üretilmemiş olduğundan, Anyon Değişim Membran (ADM) sentez çalışmaları sürmektedir.

Tez çalışmasında, ADMYH'lerde kullanılmak üzere PVA esaslı ADM'ler üretilmiştir. Diğer malzemelere göre düşük maliyetli olması ve kolay bulunması nedeniyle tercih edilen PVA'nın, hem suda çözünmesine engel olmak hem de ısı, mekanik ve fizikokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, sentezlenen membranlar çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuştur. Çapraz bağlayıcı ajan olarak ayrı ayrı Glutaraldehit ve Polietilen Glikol Diglisidil Eter kullanılmıştır. Ardından membranlara KOH katılarak alkali tuzun elektrokimyasal özellikleri membrana kazandırılmıştır. PVA ana matrisine anyon yük taşıyıcısı olarak katyonik grup taşıyan Poli diallil dimetil amonyum klorür (PDDA) harmanlanmış ve elde edilen membranlar Tabakalı Kaplama (Layer-By-Layer, LBL) Yöntemi İle PSS/PDDA (sırası ile negatif ve pozitif) polielektrolit kompleks tabakalarıyla kaplanmıştır. GA ile çapraz bağlanan membranlarda çapraz bağlayıcı oranı, KOH konsantrasyonu ve etkileşim süresi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Tüm membranların kimyasal yapısını tayin etmek üzere FTIR analizi, ısıl kararlılıklarını incelemek için TG analizi, kristaliniteleri hakkında fikir sahibi olmak için XRD analizi yapılmış; iletkenlik üzerinde önemli etkisi bulunan su tutma kapasiteleri ölçülmüş, temas açısı analizi ile yüzey hidrofiliteleri değerlendirilmiştir. Membranların yakıt hücresinde kullanılabilmesi için en önemli parametre olan anyon iletkenliği, oda sıcaklığı ve %100 nem (saf su içerisinde) koşullarında AC empedans ölçümü yapılarak hesaplanmıştır. ADM'lerde karşılaşılan, KOH'ın membran dışına sızması sonucu zamanla iletkenliğinin sorunu, 40 gün süren uzun süreli kararlılık testleriyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, üç aşamada irdelenmiştir. Öncelikle, çapraz bağlanma işlemleri GA ile yapılan membranlar için yapılan optimizasyon çalışmaları değerlendirilmiştir. Bir diğer aşamada kullanılan iki farklı çapraz bağlayıcı ajan türünün membranlar üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır. Son olarak, LBL yöntemi ile ince film tabakası kaplanan membranların, diğer membranlara göre üstünlükleri incelenmiştir.

5.1. GLUTARALDEHİT İLE ÇAPRAZ BAĞLI PVA ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMA KOŞULLARININ OPTİMİZASYONUNUN SONUÇLARI

Literatürde, yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan PVA esaslı membranlar için GA konsantrasyonunun optimize edildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle GA konsantrasyonunun optimizasyonu, kütlece %2.5, %5, %7.5, %10 oranında GA çözeltileri ile çapraz bağlanan membranların iyonik iletkenlik değerleri üzerinden değerlendirilmiştir.

Artan GA oranı ile anyon iletkenliğinin düştüğü görülmüştür (%2.5 - 3.34 mS.cm⁻¹, %10 - 0.34 mS.cm⁻¹) Merle ve diğ. (2012) tarafından çapraz bağlayıcı ajan olarak PEGDGE kullanarak yapılan benzer bir çalışmada, artan çapraz bağlayıcı oranı ile polimer matrisindeki zincir hareketliliğinin kısıtlandığı, bu durumun da iyon iletkenliğini düşürdüğü rapor edilmiştir. Çalışmamızda literatür ile uyumlu olarak artan GA sonucu çapraz bağ yoğunluğunun artması ile zincir hareketliliğinin azaldığı ve bunun sonucunda iyonik iletkenliğin düştüğü düşünülmektedir.

Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılacak olan membranların yüksek iyonik iletken olmaları gerektiği kadar, uygulanabilirlikleri açısından fiziksel dayanımlarının da yüksek olması gerekir. GA oranı %10'dan düşük olan membranlarda renk değiştirme, kırılma,

çatlama, KOH'tan zarar görme gibi problemlerle karşılaştığı için GA oranının yükseltilmesi ihtiyacı doğmuştur. Anyon iletkenliğinin ve mekanik dayanımın eş zamanlı olarak değerlendirilmesi sonucunda optimum GA miktarı %10 olarak öngörülmüştür.

KOH konsantrasyonunun optimize edilmesi için, PVA-GA membranlar oda sıcaklığında 24 saat süreyle 2 M ve 4 M KOH çözeltilerine daldırılmıştır. Artan KOH konsantrasyonu ile iletkenliğin arttığı görülmüştür (2 M - 0.12 mS.cm⁻¹, 4 M - 0.34 mS.cm⁻¹). Fakat daha yüksek KOH konsantrasyonunda PVA-GA membranlarda sararma, çatlama gibi sorunlarla karşılaştığı için 4 M konsantrasyonu uygun görülmüştür. Fu ve diğ. (2010) tarafından yapılan benzer bir çalışmada en yüksek anyon iletkenlik değerine 2-4 M arasında ulaşılmış ve 4 M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda KOH katkılanmasının, iletkenliğin azalmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu durumu artan KOH absorpsiyonu sonucu polimer zincir zincir hareketliliğinin azalması, konsantrasyonun artırılması durumunda dahi daha fazla OH⁻'in polimer içerisine alınamaması ve membranda süpernatant halde biriktiği şeklinde açıklanmışlardır.

KOH'ın katkılanma süresinin optimize edildiği testte, membranın KOH ile etkileşim süresinin anyon iletkenliğini arttırdığı görülmüştür (8 sa - 0.14 S.cm⁻¹, 24 sa - 0.34 S.cm⁻¹). Literatürde GA ve PEGDGE ile çapraz bağlanan PVA esaslı membranlar için KOH katkılama süresinin optimize edildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır ancak uzun süreli bazik kararlılığın incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Zhang ve diğ. (2013a) tarafından gerçekleştirilen ve 360 saat süren bir uzun süreli bazik kararlılık denemesinde, en yüksek iletkenlik değerine ilk 24 saatin sonunda ulaşılmış ve bu süre boyunca gözlenen iletkenlik artışının KOH'ın polimer matrisine emiliminin devam etmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Tez çalışmamız sonucunda 24 saat sonunda en yüksek iletkenlik değerine ulaşılmış olup, optimum katkılama süresi değerinin literatür verileri ile uyumlu olarak 24 saat olduğu öngörülmüştür.

5.2. ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ÇAPRAZ BAĞLAYICI AJAN TÜRÜNÜN ETKİSİNİN İNCELENMESİNİN SONUÇLARI

Literatürde, PVA esaslı membranlar için çapraz bağlayıcı ajanların membranın kimyasal ve fiziksel kararlılığı üzerinde meydana getirdiği farklı sonuçları incelemek amacıyla GA

ve PEGDGE'nin etkisinin karşılaştırıldığı çalışmalara rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışmada, GA ve PEGDGE olmak üzere iki adet çapraz bağlayıcı ajan türü kullanılmış, tüm membranlar için karakterizasyon testleri yapılmış, elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Hem GA ile çapraz bağlanan membranlar, hem de PEGDGE ile çapraz bağlanan membranlar için yapılan FTIR analizleri ile, çapraz bağlanma aşamalarının gerçekleştiği ve membran yüzeylerine LBL yöntemi ile ince film tabakalarının kaplandığı ispat edilmiştir. IR spektrumunda 1645 cm^{-1} 'de bulunan pik, PVA'nın $-\text{OH}$ grubu ile GA'nın $-\text{CHO}$ grubu arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu ile meydana gelen $\text{C}=\text{O}$ bağına aittir ve PVA ile GA'nın çapraz bağlanma reaksiyonuna işaret etmektedir (Qiao ve diğ. 2010, Zhao ve diğ. 2014). Saf PEGDGE'nin IR spektrumunda, 1095 cm^{-1} 'de polietilen glikolden kaynaklanan absorpsiyon bandının şiddetindeki artış, PVA ile PEGDGE arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiğini ve PVA-PEGDGE membranların başarıyla oluşturulduğunu ortaya koymuştur. Saf PDDA'nın $\text{C}-\text{N}(\text{N}^+\text{R}_4)$ bağına ait, 1640 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik absorpsiyon pikinin PVA/PDDA-GA (PPG) membrana ait spektrumda gözlenmesi, PDDA'nın membran yapısına girdiğine işaret etmektedir. LBL tekniği ile 10 tabaka PDDA/PSS ince film tabakası kaplanan PPG-10T membranda, polikasyon olarak PDDA kullanılması sonucunda söz konusu pikin şiddetinin artması ve polianyon olarak kullanılan PSS'in 1030 cm^{-1} dalga boyunda gösterdiği düşük şiddetli absorpsiyon pikinin varlığı, PPG membranlara tabakalı kaplamanın yapılmış olduğunu göstermektedir (Chen ve diğ. 2010, Qin ve diğ. 2013, Zhang 2013b). PVA/PDDA-PEGDGE (PPP) membranlarda polikasyon PDDA ilavesiyle $\text{C}-\text{N}(\text{N}^+\text{R}_4)$ bağına ait 1640 cm^{-1} 'deki karakteristik pikin şiddetinde artış söz konusuysen, diğer karakteristik piklerde değişiklik olmadığı bulgusu, bu membranlarda LBL yöntemi ile ince film kaplanmasının gerçekleştirildiğini göstermektedir.

TGA analizleri ile GA ve PEGDGE ile çapraz bağlanan membranların ısıl kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Isıl dayanımlar, membranların $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ağırlık kayıpları üzerinden değerlendirilmiştir; bu sıcaklıkta PVA-GA membranda ağırlık kaybının %43 iken, PVA-PEGDGE membranın ağırlık kaybının %19 olması PEGDGE ile çapraz bağlanan membranların ısıl dayanımlarının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Merle ve diğ. (2012), PEGDGE'nin polimer matrisine girmesi ile PVA yan zinciri ve PEGDGE

arasında gerçekleşen moleküller arası çapraz bağlanmanın üç boyutlu ağ yapısının meydana gelmesine yol açtığını, bu sıcaklıktaki enerjinin çapraz bağlı membranlardaki eter bağı kırılmaya yetmediği şeklinde yorumlamışlardır. Sonuç olarak PEGDGE ile çapraz bağlı PVA membranın GA ile çapraz bağlı olandan daha yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu söylenebilir. Her iki çapraz bağlayıcı ajan türünde de yapıya PDDA'nın girmesi ile ağırlık kayıplarında düşüş gözlenmiştir (PPG %43-%30, PPP %19-%16). Bu durum PDDA'nın ısı dayanımını artırdığını ortaya koymuştur. Zhang ve diğ. (2013b) tarafından PVA/PDDA membranlardaki PDDA oranı değiştirilerek incelemeler yapılan bir çalışmada, PDDA'nın yapıyı yoğun ve kompakt hale getirdiği, buna bağlı olarak termal kararlılığı da artırdığını belirtilmiştir. Her iki çapraz bağlayıcı ajan türü için, LBL tekniğinin uygulandığı membranlarda 300 °C'de meydana gelen ağırlık kaybındaki azalma (PPG için %30 iken PPG-10T için %18, PPP için %16 iken PPP-10T için %14) membranların ince film tabakaları ile kaplandığını ve bu sayede membranların ısı dayanımlarının arttığını göstermektedir.

XRD analizleri, çapraz bağlayıcı ajan türleri üzerinden değerlendirilmiştir. PVA yarı kristalin yapıda olup, kristalinite yan polimer ana zincire bağlı —OH gruplarından kaynaklanmaktadır (Zeng ve diğ. 2012). GA ile çapraz bağlandığında amorfliğin arttığı tespit edilmiştir (Fu ve diğ. 2010). PVA-GA membranlar üzerinde yaptıkları bir çalışmada, bu membranlara KOH katkılanmasının amorfliğin artırdığını, burada KOH'ın plastifiyan etki gösterdiğini, böylece polimerin esnekliğini ve amorfliğini artırdığını ifade etmişlerdir. GA ile çapraz bağlanma sonucu ve KOH katkılanması ile PVA polimer zincirleri arasındaki etkileşimin azalması sonucunda amorfliğin arttığı düşünülmektedir. PVA membranın PEGDGE ile çapraz bağlanmasının ise amorfliğe bir katkısı olmadığı görülmektedir. Her iki çapraz bağlayıcı ajan türünde de membranlara PDDA ilave edilmesiyle amorfliğin arttığı görülmüştür. Sentez sırasında polimer zincirleri arasına PDDA'nın girmesi, moleküler etkileşimi azalttığı için her iki çapraz bağlayıcı ajan türüyle çapraz bağlanan membranlarda amorfliğin artmasını sağlamıştır.

Tüm membranlar için yapmış olduğumuz, yüzey hidrofilitelerini tanımlamamıza yardımcı olan temas açısı analizleri sonucunda da çapraz bağlayıcı ajanlar GA ve PEGDGE'nin etkileri karşılaştırılmıştır. Genel olarak PEGDGE ile çapraz bağlanan tüm membranların yüzey hidrofilitesi GA'li membranlardan yüksek olduğu tespit edilmiştir. GA ile çapraz

bağlanan membranların çapraz bağ yoğunluğunun PEGDGE ile çapraz bağlanan membranlardan fazla olması nedeniyle hidrofilliğin azaldığı ve temas açısının arttığı sonucuna varılmıştır.

Membranların su tutma kapasiteleri, çapraz bağlayıcı ajan türleri açısından karşılaştırılmıştır. PEGDGE ile çapraz bağlanan membranların su tutma kapasiteleri (PVA-PEGDGE %222, PPP %326), GA ile çapraz bağlananlara göre (PVA-GA %20, PPG %17) çok yüksektir. GA ile daha yüksek çapraz bağ yoğunluğunda ve daha kompakt yapıda membranların elde edildiği öngörülmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması zincir hareketliliğini kısıtlamakla birlikte membrandaki serbest hacmi de azaltmaktadır (Merle ve diğ. 2012). Daha uzun molekül zincirine sahip olan PEGDGE ile çapraz bağlama reaksiyonu sonucunda polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacmin oluştuğu öngörülmektedir. Hem serbest hacmin artması hem de düşük çapraz bağ yoğunluğunun PEGDGE ile çapraz bağlı membranların su tutma kapasitesinde artışa sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, temas açısı analizi sonuçlarında da belirtildiği gibi, PVA-PEGDGE membran, PVA-GA membranda daha hidrofilik olup sonuçlar su tutma kapasitesi değerleri ile uyumludur.

İyonik iletkenlik, farklı çapraz bağlayıcı ajan türleri üzerinden karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. PEGDGE ile çapraz bağlanan tüm membranlar (PVA-PEGDGE 1.05 mS.cm^{-1} , PPP 1.35 mS.cm^{-1}) GA ile çapraz bağlananlardan (PVA-GA 0.34 mS.cm^{-1} , PPG 0.52 mS.cm^{-1}) yüksek iyonik iletkenlik göstermişlerdir. Membranda yeterli suyun varlığı, yüksek iyon iletiminin önkoşulu olduğu için, membranların iyonik iletkenlikleri üzerinde su tutma kapasitelerinin önemli ölçüde etkili olduğu belirtilmiştir. Polimer matrisi içerisinde bulunan su kümeleri, iyon taşınım kanalları oluşturmaktadır (Zhang ve diğ. 2013b). PEGDGE ile çapraz bağlanan membranların daha yüksek su tutma kapasitelerinin aynı zamanda katılanan KOH miktarının artmasına olanak sağladığı ve böylece iyonik iletkenliğe katkı sağlandığı düşünülmektedir. Hem membran yapısı içerisinde artan KOH miktarının hem de yüksek su tutma kapasitesinin, PEGDGE ile çapraz bağlanan membranlarda GA ile çapraz bağlanan membranlardan daha yüksek iyonik iletkenlik değerlerine ulaşılmasını sağladığı öngörülmektedir. Her iki çapraz bağlayıcı ajan türünde de membran yapısına PDDA'nın girmesi, iyon iletkenliğe önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Kuaternize kopolimer yapıdaki PDDA, sahip olduğu katyonik

gruplar ile yük taşıyıcı görevi yaparak anyon iletimini sağlayabilmektedir. Tez çalışmamız verileri ile uyumlu olarak, Zhang ve diğ. (2013b) tarafından yapılan bir çalışmada, harman yapıdaki PVA/PDDA membranın iyonik iletkenliğinin harman bileşiminde ki PDDA oranının değiştirilmesinden etkilendiği rapor edilmiştir.

Membranların uzun süreli performanslarını değerlendirmek üzere 15 gün süren kararlılık testleri yapılmış. 15 günün sonunda hem GA hem de PEGDGE ile çapraz bağlanan membranların tümünün iletkenliklerinde KOH'ın yapıdan ayrılmasından kaynaklanan azalma gözlenmiştir. PVA-PEGDGE ile PVA-GA membraların iletkenlik kayıpları arasında büyük bir farklılık (%59-57) tespit edilmemiştir. Düşük çapraz bağ yoğunluğunun PEGDGE ile çapraz bağlı membranlarda KOH'ın sızıntısını engelleyemediği düşünülmektedir.

Yakıt hücresi uygulamalarında membranların uzun süreli kimyasal ve mekanik dayanım sergilemeleri, membranların ticari kullanıma uygun olabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Uzun süreli kararlılık testinde AC empedans analizlerinin membran yapısında çatlama, kırılma gibi fiziksel bozunmalar gözlenmeden tamamlanabilmiştir. PEGDGE'nin polimerik zinciri yapısı ile plastifiyan olarak davrandığı, membranın esnekliğini arttırdığı gözlenmiştir (Merle ve diğ. 2012). Esnekliğin yapısının artmasının yanı sıra artan su tutma kapasitesi ile membranların mekanik dayanımlarında düşüş olduğu gözlenmiştir.

5.3. ÇOK TABAKALI İNCE FİLM KAPLAMANIN ADM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ SONUÇLARI

Yakıt hücresi uygulamalarında elektrolit olarak kullanılacak bir membran elde edebilmek için, membranın yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra fiziksel ve kimyasal kararlılığını uzun süre devam ettirebilmesi de önem taşımaktadır. ADMYH için geliştirilen heterojen yapıdaki membranların uygulamada kullanılabilmesi için aşılması gereken en önemli problem iyon çözünen polimer türünde hazırlanan KOH katkılanmış membran yapısından iyon taşıyıcı olarak görev yapan KOH'ın hücre ortamına sızması sonucu iyonik iletkenlikte zamanla kayıp oluşması ve kararlı performans sağlanamamasıdır. İyon iletkenliğinin dolayısıyla hücre performansının düşmesini azaltmak için harman yapıda PVA/PDDA membranlar hazırlanmış, çapraz

bağlama reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve membrane yüzeyleri tabakalı kaplama yöntemi ile PSS/PDDA polielektrolit kompleks tabakası kaplanarak ince film kaplı ADM'ler hazırlanmıştır.

LBL yöntemi ile membrane yüzeyinin ince film tabakaları ile kaplanması, membranların ısıl davranışlarını, yüzey hidrofilitite /hidrofobite özelliğini, iyonik iletkenliğini ve iletkenlik kararlılıklarını doğrudan etkilemiştir. Isıl analiz sonuçlarında tabakalı kaplama uygulamasıyla membran yüzeyinde oluşan polielektrolit kompleks yapısında ki ince film ile birlikte, tüm sıcaklıklarda membranlarda meydana gelen ağırlık kaybının tabakalı kaplama yapılmamış membranlara göre daha az olduğu görülmüştür. 300 °C'de tabakalı kaplama uygulanmamış PPG membranın ağırlık kaybı %30 iken, PPG-10T membranda bu oranın %18'e düşmüştür. Aynı sıcaklıkta PPP membranın ağırlık kaybı %16 iken PPP-10T membranda ağırlık kaybı %14 olmuştur. Yılmaztürk ve diğ. (2009) tarafından yapılan benzer bir çalışmada Nafion 117 membran PAH/PSS polielektrolit çiftiyle kaplanmıştır. Bu çalışmada, 10 tabaka kaplanmış membranların ısıl dayanımlarının Nafion 117 membrana göre yüksek olduğu ifade edilmiştir. Bu sonuçlar, PVA esaslı membranlara LBL yöntemi ile tabakalı kaplama yapılmasının, membranların artan sıcaklık karşısında direncinin yükseldiğini, ısıl dayanımını arttırdığını göstermektedir.

Tabakalı kaplama ile yüzeyde oluşturulan film, ADM'nin yüzeyinin hidrofil/hidrofob yapısını değiştirmiştir. Her iki çapraz bağlayıcı membran yüzeyine de tabakalı kaplama uygulaması sonucunda membran yüzeylerinde biriken PSS-PDDA filmin özelliğine bağlı olarak temas açısı değeri değişmiştir. PSS'in sahip olduğu aromatik halkanın hidrofobik yapısının 5 tabaka kaplamanın olduğu membranların (PPG-5T ve PPP-5T) temas açısı değerlerinde artışa yani hidrofobitenin artmasına neden olduğu öngörülmektedir. Tabaka sayısının artmasıyla hidrofilitenin arttığı görülmüştür. Yüzeyde oluşan filmin morfolojisi temas açısını etkileyen parametreler arasındadır. Tabaka sayısının artması ile yüzeyde oluşan polielektrolit kompleks yapısındaki filmin pürüzlülüğünün arttığı ve bu nedenle hidrofilitte de artış olduğu düşünülmektedir.

ADM'lerde iyon iletkenliği için büyük önem taşıyan su tutma kapasitesi, tabakalı kaplama işlemi uygulanan membranlar için değerlendirilmiştir. Yüzeyin polielektrolit ince film ile kaplanması, GA ile çapraz bağlanan membranlarda su tutma kapasitesini düşük oranda arttırmıştır (PPG: %17, PPG-10T: %22). PDDA/PSS ince film tabakasının

kaplanması ile PEGDGE içeren membranların su tutma kapasitelerinde tabakalı kaplama yapılmayan membranlara göre düşük oranda azalma gözlenmiştir (PPP: %326, PPP-10T: %294).

Polielektrolit kompleks ile membrane yüzeyinin kaplanması ile KOH'ın desorpsiyonunu engellemek amaçlanmış olup, LBL tekniğinin uygulanmasında polielektrolitlerden bir olacak olan polikasyon yapısı ile iletkenliğe katkı sağlanması da amaç edinilmiştir. Çalışmada hem GA ile çapraz bağlanan membranlarda (PPG 0.52 mS.cm⁻¹, PPG-5T 0.65 mS.cm⁻¹, PPG-10T 0.62 mS.cm⁻¹) hem de PEGDGE ile çapraz bağlanan membranlarda (PPP 1.35 mS.cm⁻¹, PPP-5T 1.41 mS.cm⁻¹, PPP-10T 1.49 mS.cm⁻¹) PDDA/PSS polielektrolit çifti ile tabakalı kaplama yapılmasının iyon iletkenliğini artırdığı ortaya koyulmuştur.

Çalışmada, membran içerisinde bulunan KOH'ın membran dışına sızarak iletkenliği azaltmasını engellemek amacıyla LBL tekniğiyle membran yüzeyleri PDDA/PSS polielektrolit kompleks yapısında ince film ile kaplanmıştır. KOH'ın membran dışına sızması sonucunda iletkenliğin zamanla düşmesi beklenen bir problem olmasına rağmen bütün membranlarda LBL tekniğinin uygulanması ile iletkenlik kararlılığında artış sağlanabildiği görülmüştür. Uzun süreli kararlılık testi sonuçları değerlendirildiğinde KOH'ın membran dışına sızmasının, LBL uygulanmış membranlarda daha az olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda film oluşumu için kullanılan polielektrolitlerden biri olan PDDA'nın katyonik yapısının iyonik iletkenliğin artışı da sağladığı tespit edilmiştir. PEGDGE ile çapraz bağlanan membranlarda LBL tekniği uygulanması ile iletkenlik 15 günün sonunda %28 iletkenlik kaybı ile 1.08 mS.cm⁻¹ seviyesinde kalmıştır.

Sonuç olarak tezde, yakıt hücresi uygulamaları için kararlı ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip ADM'lerin hazırlanması için yeni bir yaklaşım sunulmuş olup, elde edilen sonuçları şu şekilde özetleyebiliriz;

- (i) Çapraz bağlayıcı olarak PEGDGE kullanılması ile GA kullanılan PVA'dan daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip membranlar elde edilmiştir,
- (ii) PVA esaslı membranların yüzeyleri tabakalı kaplama yöntemi ile başarılı bir şekilde kaplanabilmiştir,

- (iii) Tabakalı kaplamada kullanılan polikasyonik yapı ile (PDDA) membranların iyonik iletkenliği arttırılmıştır,
- (iv) Tabakalı kaplama yöntemi ile hazırlanan membranların ısıl dayanımları geliştirilmiştir,
- (v) Tabakalı kaplama uygulanması ve de artan tabaka sayısı ile membranların uzun süreli kararlılıkları iyileştirilmiştir.

Tabakalı kaplama yöntemi ile membranların yüzeyinin ince filmle kaplanmasının hem yüksek hem de kararlı iyonik iletkenliğe sahip Anyon Değişim Membranların geliştirilebilmesi için umut verici bir yöntem olabileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Alkaya, L., Behçet, R., İlkılıç, C., 2008, Yakıt pilleri ve uygulama alanları, *Doğu anadolu bölgesi araştırmaları*, 6(3), 67-71.
- Arges, C.G., Ramani, V., Pintauro P.N., 2010, Anion exchange membrane fuel cells, *The electrochemical society interface*, Summer 2010, 31-35.
- Barbir, F., 2005, PEM fuel cells: theory and practice, *Elsevier*, USA.
- Bıykoğlu, A., 2003, Historical development, working principles, and state-of-the art of fuel cells, *Gazi üniversitesi fen bilimleri dergisi*, 16(3), 523-542.
- Chen, J., Liu, M., Liu, H., Ma, L., Gao, C., Zhu, S., Zhang, S., 2010, Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(N,N-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogel, *Chemical engineering journal*, 159, 247-256.
- Coutere, G., Alaeddine, A., Boschet, F., Ameduri, B., 2011, Polymeric materials as anion exchange membranes for alkaline fuel cells, *Progress in polymer science*, 36, 1521-1557.
- Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., 2003, Yakıt pilleri, *Tesisat mühendisliği dergisi*, Mayıs - haziran 2003, 18-30.
- 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.
- Decher, G., 1997, Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science*, 277, 1232.
- Decher, G., Eckle, M., Schmitt, J., Struth, B., 1998, Layer-by-Layer assembled multicomposite films, *Current opinion in colloid & interface science*, 3, 32.
- Doğan, M.F., Çolak, Ö.Ü., 2009, Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan polimerik membranın deneysel olarak incelenmesi, 5. *Uluslararası ileri teknolojiler sempozyumu*, 13-15 Mayıs 2009, Karabük, Türkiye.
- Farhat, T.R., Hammond, P.T., 2005, Designing a new generation of proton-exchange membranes using Layer-by-Layer deposition of polyelectrolytes, *Advanced functional materials*, 15, 945-954.

- Fauvarque, J.F., Guinot, S., Bouzir, N., Salmon, E., Penneau, J.F., 1995, Alkaline poly(ethylene oxide) solid polymer electrolytes. Application to nickel secondary batteries, *Electrochimica acta*, 40, 2449–2453.
- Fauvarque, J.F., 1996, Alkaline solid polymer electrolyte, electrode and electrochemical generator containing solid electrolyte, *Conservatoire national des arts et metiers*, France.
- Fu, J., Qiao J., Wang X., Ma J., Okada T., 2010, Alkali doped poly(vinyl alcohol) for potential fuel cell applications, *Synthetic metals*, 160, 193-199.
- Geise, G.M., Lee H.S., Miller, D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R., 2010, Water purification by membranes: the role of polymer science, *Journal of polymer science part b: polymer physics*, 48, 1685-718.
- Gümüšoğlu, T., 2012, *PEM yakıt hücresi performansını etkileyen parametrelerin optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Hou, H., Sun, G., He, R., Sun, B., Jin, W., Liu, H., Xin, Q., 2008, Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell, *International journal of hydrogen energy*, 33, 7172-7176.
- [Http://www.all-science-fair-projects.com/project1110_29_1.html](http://www.all-science-fair-projects.com/project1110_29_1.html), [Ziyaret tarihi: 10 Mayıs 2016].
- [Http://www.eie.gov.tr/eie-web/turkce/YEK/hidrojen/hidrojen_enerjisi.html](http://www.eie.gov.tr/eie-web/turkce/YEK/hidrojen/hidrojen_enerjisi.html), [Ziyaret tarihi: 11 Mayıs 2016].
- [Http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h_yakit_pilleri.aspx](http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h_yakit_pilleri.aspx), [Ziyaret tarihi: 14 Eylül 2016].
- [Http://www.eolss.net/sample-chapters/c08/e3-13-10-03.pdf](http://www.eolss.net/sample-chapters/c08/e3-13-10-03.pdf), [Ziyaret tarihi: 12 Mayıs 2016].
- [Http://www.fuelcelltoday.com/technologies/mcfc](http://www.fuelcelltoday.com/technologies/mcfc), [Ziyaret tarihi: 22 Nisan 2016].
- [Http://www.fuelcelltoday.com/technologies/sofc](http://www.fuelcelltoday.com/technologies/sofc), [Ziyaret tarihi: 22 Nisan 2016].
- [Http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm](http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm), [Ziyaret tarihi: 24 Nisan 2016].
- [Https://en.wikipedia.org/wiki/Apollo_Command/Service_Module](https://en.wikipedia.org/wiki/Apollo_Command/Service_Module), [Ziyaret tarihi: 14 Eylül 2016].
- [Https://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis), [Ziyaret tarihi: 18 Mayıs 2016].
- Jiang, S.P., Liu, Z., Tian, Z.Q., 2006, Layer-by-Layer self-assembly of composite polyelectrolyte - Nafion membranes for direct methanol fuel cells, *Advanced materials*, 18, 1068-1072.

- Kreuer, K.D., 2012, Fuel cells: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology, *Springer science & business media*, Almanya, ISBN: 1461457858, 9781461457855.
- Lee, S.Y., Yasuda, T., Watanabe, M., 2009, Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells, *Journal of power sources*, 24, 1478-1484.
- Liu, L.Q., Zeng, Q.H., Broadwell, I., Zhu, A.M. Xiong, Y., Tu, X.P., 2010, Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene, *Journal of membrane science*, 349, 237-243.
- Lo, C.F., Wu, J.F., Li, H.Y., Hung, W.S., Shih, C.M., Hu, C.C., Liu, Y.L., Lue, S.J., 2013, Novel polyvinyl alcohol nanocomposites containing carbon nanotubes with Fe₃O₄ pendants for alkaline fuel cell applications, *Journal of membrane science*, 444, 41-49.
- Lu, W., Shao, Z.G., Zhang, G., Zhao, Y., Li, J., Yi, B., 2013, Preparation and characterization of imidazolium- functionalized poly(ether sulfone) as anion exchange membrane and ionomer for fuel cell application, *International journal of hydrogen energy*, 38, 9285-9296.
- Lue, S.J., Wang, W.T., Mahesh, K.P.O., Yang C.C., 2010, Enhanced performance of a direct methanol alkaline fuel cell (DMAFC) using a PVA/fumed silica/KOH electrolyte, *Journal of power sources*, 195, 7991-7999.
- Ma, S., Kuse, A., Siroma, Z., Yasuda, K., 2005, Measuring conductivity of proton conductive membrane in the direction of thickness, *Espeç technology report*, 20, 12-20.
- Merle, G., Hosseiny, S. S., Wessling M., Nijmeijer, K., 2012, New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells, *Journal of membrane science*, 409-410, 191-199.
- Merle, G., Wessling M., Nijmeijer K., 2011, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review, *Journal of membrane science*, 377, 1-35.
- Oral, E., Çelik, V., 2005, Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi, *Mühendis ve makina*, 46(540), 30-40.
- Pan, W.H., Lue, S.S., Chang, C.M., Liu, Y.L., 2011, Alkali doped polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nanotube electrolyte for direct methanol alkaline fuel cell, *Journal of membrane science*, 376, 225-232.
- Qiao, J., Fu, J., Lin, R., Ma, J., Liu J., 2010, Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVP with improved alkali stability, *Polymer*, 51, 4850-4859.
- Qiao, J., Fu, J., Liu, L., Liu, Y., Sheng, J., 2012, Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-codiallyldimethylammonium

- chloride) (PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: effect of cross-linking, *International journal of hydrogen energy*, 37, 4580-4589.
- Qiao, J., Zhang, J., Zhang, J., 2013, Anion conducting poly(vinyl alcohol)/poly(diallyldimethylammonium chloride) membranes with high durable alkaline stability for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of power sources*, 237, 1-4.
- Qin, Z., Geng, C., Guo, H., Du, Z., Zhang, G., Ji S., 2013, Synthesis of positively charged polyelectrolyte multilayer membranes for removal of divalent metal ions, *Journal of materials research*, 28, 1449-1457.
- Rayment, C., Sherwin, S., 2003, *Introduction to fuel cell technology*, <https://www3.nd.edu/~msen/Teaching/DirStudies/FuelCells.pdf>, [Ziyaret tarihi: 10 Mayıs 2016].
- Sang, S., Zhang J., Wu, Q., Liao, Y., 2007, Influences of bentonite on conductivity of composite solid alkaline polymer electrolyte PVA-Bentonite-KOH-H₂O, *Electrochimica acta*, 52, 7315-7321.
- Sotouchi, H., 2009, Alkaline fuel cells, *Energy carriers and conversion systems with emphasis on hydrogen*, volume 2, 320-325.
- Su, B., Wang, T., Wang, Z., Gao, X., Gao, C., 2012, Preparation and performance of dynamic layer-by-layer PDADMAC/PSS nanofiltration membrane, *Journal of membrane science*, 423-424, 324-331.
- Şenol, R., Üçgöl, İ., Acar, M., 2006, Yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ve taşıtlara uygulanabilirliğinin incelenmesi, *Mühendis ve makina*, 47(563), 37-50.
- Wan, Y., Creber K.A.M., Pepply B., Bui, V.T., 2006, Chitosan-based electrolyte composite membranes II. mechanical properties and ionic conductivity, *Journal of membrane science*, 284, 331-338.
- Wu, G.M., Lin S.J., Yang C.C., 2006, Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes, *Journal of membrane science*, 275, 127-133.
- Xue, Y., Chan, S., 2015, Layer-by-layer self-assembly of CHI/PVS-Nafion composite membrane for reduced methanol crossover and enhanced DMFC performance, *International journal of hydrogen energy*, 40, 1877-1885.
- Yang, C.C., 2007, Synthesis and the characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC, *Journal of membrane science*, 288, 51-60.
- Yang, C.C., Li Y.J., Liou, T.H., 2011, Preparation of novel poly(vinyl alcohol)/SiO₂ nanocomposite membranes by a sol-gel process and their application on alkaline DMFCs. *Desalination*, 276:366-372.

- Ye, Y.S., Cheng M.Y., Xie X.L., Huang Y.J., Chang F.C., Hwang B.J., 2013, Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of power sources*, 239:424-432.
- Yıldırım, Y., 2011, *Yakıt pilleri ders notları*, <http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/yakitpilleri/cev346-yakit-pilleri.pdf>, [Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2016].
- Yılmaztürk, S., 2009, *Yakıt hücreleri için tabakalı kaplama yöntemi ile polimer elektrolit membranların geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Yılmaztürk, S. Gümüsoğlu, T., Arı, G.A., Öksüzömer, F., Deligöz, H., 2012, Fabrication and performance of catalyst-coated membranes by layer-by-layer deposition of catalyst onto Nafion for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of power sources*, 201, 88-94.
- Zeng, L., Zhao, T.S., Li, Y.S., 2012, Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide composite polymer membranes for alkaline direct ethanol fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 37, 18425-18432.
- Zhang, J., Qiao, J., Jiang, G., Liu, L., Liu, Y., 2013a, Cross-linked poly(vinyl alcohol)/poly (diallyldimethylammonium chloride) as anion-exchange membrane for fuel cell applications, *Journal of power sources*, 240, 359-367.
- Zhang, J., Zhou, T., Qiao, J., Liu, Y., Zhang, J., 2013b, Hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(diallyldimethylammonium chloride) for alkaline fuel cell applications: effect of molecular weight, *Electrochimica acta*, 111, 351-358.
- Zhao, Y., Yu, H., Xie, F., Liu, Y., Shao, Z., Yi, B., 2014, High durability and hydroxide ion conducting pore-filled anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications, *Journal of power sources*, 269, 1-6.
- Zhou, T., Zhang, J., Qiao, J., Liu, L., Jiang, G., Zhang, J., Liu, Y., 2013, High durable polyvinyl alcohol/quaternized hydroxyethylcellulose ethoxylate anion exchange membranes for DMAFC. *Journal of power sources*, 227, 291-299.
- Zugic, D.L., Perovic, I.M., Nikolic, V.M., Maslovara, S.L., Kaninski, M.P.M., 2013, Enhanced performance of the solid alkaline fuel cell using PVA-KOH membrane, *International journal of electrochemical science*, 8, 949-957.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Zehra ÖZCAN
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	15.11.1989
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0506 490 39 97
E-Posta Adresi	zehraozcan1@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Marmara Üniversitesi
Fakülte	Fen-Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Programı
Mezuniyet Tarihi	25.11.2016

Makale ve Bildiriler	
Arı, G.A., Özcan, Z., 2016, A novel approach for stable anion exchange membrane: self-assembled multilayer formation on the membrane via LbL method, <i>Synthetic Metals</i> , 220, 269-275.	