



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAKIT HÜCRELERİ İÇİN TABAKALI KAPLAMA
YÖNTEMİ İLE POLİMER ELEKTROLİT
MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**Kimya Müh. Serpil YILMAZTÜRK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

Danışman

Doç.Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Mayıs 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAKIT HÜCRELERİ İÇİN TABAKALI KAPLAMA
YÖNTEMİ İLE POLİMER ELEKTROLİT
MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**Kimya Müh. Serpil YILMAZTÜRK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

Danışman

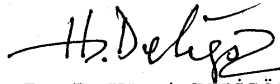
Doç.Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Mayıs 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 29/05/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

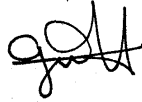
Tez Jürisi



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



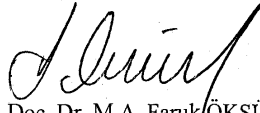
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ
Üniversite
Fakülte



Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 3345 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyerek bu tezin hazırlanmasında çok fazla emeği olan, bilgi ve tecrübelerini esirgemediğim benimle paylaşan, saygı ve sabırla her türlü fikrimi dinleyen ve destekleyen çok değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince analizlerimin gerçekleştirilmesi sırasında her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK ve sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e teşekkürlerimi sunarım.

Desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Hasine KAŞGÖZ'e, Yrd. Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a ve Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalı öğretim üyelerine tez çalışmam sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında yıllardır olduğu gibi yine benim yanımda olan ve her türlü desteği sağlayarak hayatımı kolaylaştıran Göksu SOYUBOL'a, bilgisinin yanı sıra, sahip olduğu üstün iyi niyetini her daim önüme sunan ve yardım dileklerimi hiçbir zaman geri çevirmeyen arkadaşım Hasan ÖZDEMİR'e, çalışma arkadaşlarım Mesut YILMAZOĞLU, Tuba KARACA ve Hakan DAMYAN'a çok teşekkür ederim.

Bana olan güvenlerini ve bana duydukları sevgiyi her daim hissettiren, zorluklar karşısında durmayı öğreten, tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da benden desteğini esirgemeyen her şeyden çok sevdiğim anneme, babama, biricik kardeşime ve bu tez çalışması boyunca benden çok uzakta olmasına rağmen her anımda yanımda olan ve manevi desteğini benden esirgemeyen, hayatımda çok önemli bir yere sahip olan Sinan GÜNEY'e sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2009

Serpil YILMAZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	İ
İÇİNDEKİLER	İİ
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	X
SEMBOL LİSTESİ	XII
ÖZET	XIII
SUMMARY	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ	3
2.3. YAKIT HÜCRESİNİN YAPISI VE ÇALIŞMA PRENSİBİ	6
2.3.1. Elektrot	8
2.3.2. Elektrolit	8
2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI	9
2.5. YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ.....	10
2.5.1. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)	12
2.5.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC).....	13
2.5.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC).....	14
2.5.4. Alkali Yakıt Hücresi (AFC)	15
2.5.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC).....	16
2.5.5.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi.....	16
2.5.5.2. Membran/Elektrot Yığını (Membrane/Electrode Assembly – MEA)..	18
2.5.6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC).....	24
2.5.6.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Bileşenleri ve Özellikleri	25
2.6. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR (PEM)	27
2.6.1. Nafion Membran Modifikasyonları	28

2.6.2. Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer) Yöntemi ile Membran Modifikasyonu.....	31
2.6.2.1. Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer)(LbL) Yöntemi.....	31
2.6.2.2. LbL Yönteminin Kullanılması ile Gerçekleştirilen Nafion Membran Modifikasyonları.....	33
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
3.1. KİMYASAL MADDELER	36
3.2. LBL YÖNTEMİ İLE ÇOK TABAKALI KOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI.....	36
3.2.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması	37
3.2.1.1. Deneysel Şartların Optimizasyonu İçin Kullanılan Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması.....	37
3.2.1.2. Tuz İçeren Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması.....	38
3.2.1.3. Farklı Tip Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması.....	39
3.2.2. Membranların Kimyasal Yöntemle Hidrofilize Edilmesi ve LbL Yöntemi İle Kaplanması.....	39
3.3. ANALİZLER İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER.....	40
3.3.1. UV-visible Spektroskopi Analizi.....	40
3.3.2. Proton İletkenlik (Empedans) Analizi.....	41
3.3.3. Metanol Geçirgenlik Testleri	43
3.3.4. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FE-SEM) Analizleri....	45
3.3.5. Termogravimetrik Analizler (TGA).....	46
3.3.6. İyon Değişirme Kapasitesi	46
4. BULGULAR.....	48
4.1. UV-VİS ANALİZİ BULGULARI.....	48
4.1.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Konsantrasyonunun Etkisi	48
4.1.2. Polielektrolit Çözeltilerinin pH'nın Etkisi.....	50
4.1.3. Polielektrolit Çözeltilerine Daldırma Süresinin Etkisi.....	53
4.1.4. Polielektrolit Çözeltilerine Tuz İlavesinin Etkisi	54
4.1.5. Farklı Polielektrolit Etkisi.....	55
4.1.6. Farklı Membran Destek Kullanımının Etkisi	56

4.2. PROTON İLETKENLİK (EMPEDANS) ANALİZİ BULGULARI.....	57
4.2.1. Farklı Konsantrasyondaki Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları	57
4.2.2. Farklı pH Değerindeki Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları	61
4.2.3. Tuz İçeren Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları.....	64
<i>4.2.3.1. Tuz Olarak NaCl İçeren Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları</i>	<i>64</i>
<i>4.2.3.2. Tuz Olarak MgCl₂ İçeren Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları</i>	<i>69</i>
4.2.4. PAH/PVS Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları.....	75
4.2.5. Farklı Membran Destekler Üzerine PAH/PSS Polielektrolit Çözeltilerinin Kaplanması İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları	81
4.3. METANOL GEÇİRGENLİK TESTİ BULGULARI	85
4.3.1. PAH/PSS Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları	87
4.3.2. Tuz İçeren Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları	88
<i>4.3.2.1. Tuz Olarak NaCl İçeren Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları</i>	<i>89</i>
<i>4.3.2.2. Tuz Olarak MgCl₂ İçeren Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları</i>	<i>91</i>
4.3.3. Tuz İçeren PAH/PVS Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları	93
4.3.4. Nafion®112 Membran Desteğın Üzerine Kaplama Yapılarak Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları	95
4.4. FE-SEM ANALİZİ BULGULARI	96
4.5. TG ANALİZİ BULGULARI.....	97
4.6. İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (IEC) BULGULARI	104
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	107

5.1. UV ANALİZİ SONUÇLARI.....	108
5.2. PROTON İLETKENLİK ANALİZİ SONUÇLARI.....	110
5.3. METANOL GEÇİRGENLİK TESTİ SONUÇLARI	117
5.4. TG ANALİZİ SONUÇLARI.....	120
5.5. YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN UYGUN MEMBRANIN SEÇİMLİLİK DEĞERİNE GÖRE SEÇİLMESİ.....	122
5.6. TEZ ÇALIŞMASININ DEVAMI İÇİN ÖNGÖRÜLER/PLANLAR.....	123
KAYNAKLAR.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	131

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi	4
Şekil 2.2	: Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi	5
Şekil 2.3	: Şematik yakıt pili.....	7
Şekil 2.4	: Yakıt hücresi birimleri.....	9
Şekil 2.5	: Yakıt hücresi çeşitler	12
Şekil 2.6	: PEMFC'nin yapısı	16
Şekil 2.7	: Membran-elektrot yığını (MEA) oluşturan tabakalar	18
Şekil 2.8	: Membran-Elektrot Yığını	19
Şekil 2.9	: Gözenekli Elektrotlu Polimer Elektrolit Membran	21
Şekil 2.10	: Bir Membran/Elektrot Yığınının Genişletilmiş Kesit Görüntüsünde Yapısal Detayların Görünümü.....	22
Şekil 2.11	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi	24
Şekil 2.12	: (a) DOW firması tarafından üretilen ve PEMFC'de kullanılan Nafion'un yapısı. (b) Bir floropolimer yapısı	27
Şekil 2.13	: Yüzeyi yüklü desteğin (membran) üzerine polikasyon ve polianyon çözeltilerinin ardışık olarak kaplanması ile çok tabakalı ince bir filmin oluşturulmasının şematik gösterimi	32
Şekil 3.1	: Çalışmalarda Kullanılan Katyonik ve Anyonik Polielektrolitlerin Kimyasal Yapısı.....	37
Şekil 3.2	: Ultra Saf Su Cihazı.....	38
Şekil 3.3	: Ultrasonik Banyo.....	38
Şekil 3.4	: LbL yöntemi ile membran desteğin sırasıyla katyonik ve anyonik polimer elektrolitlerle kaplanması.....	40
Şekil 3.5	: UV-vis spektrofotometresi ve “integrating sphere” parçası.....	41
Şekil 3.6	: Proton İletkenlik Ölçüm Sistemi	42
Şekil 3.7	: Two probe yöntemi ile AC iletkenlik ölçümünün gerçekleştirildiği sistem	43
Şekil 3.8	: Optimizasyon çalışmalarında kullanılan Metanol Geçirgenliği Test Hücresi	44
Şekil 3.9	: Optimizasyon çalışmalarından sonra kullanılan difüzyon hücresi... ..	45
Şekil 3.10	: Termal analizlerin gerçekleştirildiği TG/DTA sistemi	47
Şekil 4.1	: 10^{-1} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=1,8) ile 10 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektraları ve kaplama sayısına bağlı olarak absorpsiyon değerleri.....	49
Şekil 4.2	: 10^{-2} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=1,8) ile 18 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektraları ve kaplama sayısına bağlı olarak absorpsiyon değerleri.....	50

Şekil 4.3	: 10^{-3} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=1,8) ile 16 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbands değerleri.....	50
Şekil 4.4	: 10^{-1} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=5,5/1,8) ile 18 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbands değerleri.....	52
Şekil 4.5	: 10^{-2} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=5,5/1,8) ile 18 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbands değerleri.....	52
Şekil 4.6	: 10^{-3} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=5,5/1,8) ile 20 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbands değerleri.....	53
Şekil 4.7	: 10^{-3} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=1,8) kullanılarak 10 ve 15 dakikalık daldırma süresi ile 10 tabaka kaplanmış çok tabakalı kompozit membranların UV-vis spektraları.....	54
Şekil 4.8	: 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile 10 tabaka kaplama sonucu hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbands değerleri (10^{-1} monomol, pH=1,8)	55
Şekil 4.9	: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile 10 tabaka kaplama sonucu hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbands değerleri (10^{-1} monomol, pH=1,8)	56
Şekil 4.10	: 10^{-1} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH= 1,8) ile Nafion [®] 112 membran üzerine 10 tabaka kaplama ile hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbands değerleri.....	57
Şekil 4.11	: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH= 1,8)	59
Şekil 4.12	: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-2} monomol, pH= 1,8)	59
Şekil 4.13	: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-3} monomol, pH= 1,8)	60
Şekil 4.14	: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH= 5,5/1,8)	62
Şekil 4.15	: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-2} monomol, pH=5,5/1,8)	63
Şekil 4.16	: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-3} monomol, pH=5,5/1,8)	63
Şekil 4.17	: 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8).....	66
Şekil 4.18	: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8).....	66
Şekil 4.19	: 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8)	68
Şekil 4.20	: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8).....	68

Şekil 4.21	: 1M MgCl ₂ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ monomol, pH=1,8).....	70
Şekil 4.22	: 0,1M MgCl ₂ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ monomol, pH=1,8).....	71
Şekil 4.23	: 1M MgCl ₂ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ monomol, pH=1,8).....	73
Şekil 4.24	: 0,1M MgCl ₂ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ monomol, pH=1,8).....	73
Şekil 4.25	: Farklı konsantrasyonlarda (1M ve 0,1M) NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanmış 5 tabakalı kompozit membranların Na ⁺ ve H ⁺ formları için Nyquist eğrileri	75
Şekil 4.26	: Farklı konsantrasyonlarda (1M ve 0,1M), NaCl ve MgCl ₂ içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanmış 5 tabakalı, H ⁺ formundaki kompozit membranların Nyquist eğrileri	76
Şekil 4.27	: PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı kompozit membranların Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ /10 ⁻² monomol, pH= 1,8).....	77
Şekil 4.28	: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ /10 ⁻² monomol, pH= 1,8)	79
Şekil 4.29	: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların H ⁺ formları için Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ /10 ⁻² monomol, pH= 1,8).....	79
Şekil 4.30	: Nafion [®] 117 membran ve 1M NaCl içeren PAH/PVS çözeltilerinden 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranın görüntüsü	81
Şekil 4.31	: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranların Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ monomol, pH=1,8/1,8).....	82
Şekil 4.32	: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı kompozit membranların Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ monomol, pH=1,8/1,8).....	84
Şekil 4.33	: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı, H ⁺ formundaki kompozit membranların Nyquist eğrileri (10 ⁻¹ monomol, pH=1,8/1,8).....	85
Şekil 4.34	: Metanol geçişini engellemek için LbL tekniğiyle hazırlanan kompozit membranların yapısı için ideal bir gösterim.....	87
Şekil 4.35	: Ultra saf su içeren B bölmesindeki metanol konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi.....	88
Şekil 4.36	: Nafion [®] 117 membran ve 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranın görüntüsü	91
Şekil 4.37	: Nafion [®] 117 membran ve 1M MgCl ₂ içeren PAH/PSS çözeltilerinden 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranın görüntüsü	93

Şekil 4.38	: 30 tabaka PAH/PVS kaplanmış Nafion [®] 117 membranının SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.39	: 30 tabaka PAH/PSS kaplanmış Nafion [®] 117 membranının SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.40	: PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5 ve 10 tabaka kaplanmış membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri	99
Şekil 4.41	: PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 5 ve 10 tabaka kaplanmış membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri	99
Şekil 4.42	: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5, 10 ve 20 tabaka kaplanmış, H ⁺ formundaki membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri	103
Şekil 4.43	: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5, 10 ve 20 tabaka kaplanmış, H ⁺ formundaki membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri	103
Şekil 4.44	: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 10 ve 20 tabaka kaplanmış, H ⁺ formundaki membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri	104
Şekil 4.45	: Nafion [®] 117 membran ve tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden, 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların görüntüsü	116

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri.....	11
Tablo 4.1	: Farklı konsantrasyonlardaki polielektrolit çözeltileri ile çok tabakalı kaplanmış kompozit membranların proton iletkenlik değerleri.....	60
Tablo 4.2	: Polielektrolit konsantrasyonu ve kaplanan tabaka sayısının bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi	63
Tablo 4.3	: NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve Na ⁺ formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi	66
Tablo 4.4	: Farklı konsantrasyonda NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi	68
Tablo 4.5	: MgCl ₂ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve Mg ⁺² formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi	71
Tablo 4.6	: Farklı konsantrasyonlarda MgCl ₂ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi	73
Tablo 4.7	: PAH/PVS polielektrolitlerinden hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi	76
Tablo 4.8	: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi.....	79
Tablo 4.9	: PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinin Nafion [®] 112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi	82
Tablo 4.10	: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolitlerinin Nafion [®] 112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi	83
Tablo 4.11	: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolitlerinin Nafion [®] 112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan ve H ⁺ formuna çevrilen kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi.....	85
Tablo 4.12	: Polielektrolit çözeltilerinin pH değeri ve kaplama sayısına bağlı olarak kompozit membranların metanol geçirgenlik değerleri	88
Tablo 4.13	: NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların konsantrasyon ve tabaka sayısına bağlı olarak metanol geçirgenlik değerleri.....	89

Tablo 4.14	: Farklı konsantrasyonda $MgCl_2$ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların konsantrasyon ve tabaka sayısına bağlı olarak metanol geçirgenlik değerleri.....	91
Tablo 4.15	: Tuz içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak metanol geçirgenliklerinin değişimi.....	94
Tablo 4.16	: PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinin Nafion [®] 112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak metanol geçirgenlik değerlerinin değişimi.....	95
Tablo 4.17	: PAH/PSS ve PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 5 ve 10 tabaka kaplama sonucu hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak ısı davranışlarının değişimi	99
Tablo 4.18	: Farklı konsantrasyonda tuz içeren polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan Na^+ formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak ısı davranışlarının değişimi	100
Tablo 4.19	: Tuz içeren polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan H^+ formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak ısı davranışlarının değişimi	103
Tablo 4.20	: Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan Na^+ ve H^+ formundaki kompozit membranların IEC değerleri.....	105
Tablo 5.1	: Nafion [®] 117 membran ve hazırlanan kompozit membranların seçimlilik değerleri.....	122

SEMBOL LİSTESİ

DMFC	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
PEMFC	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
MEA	: Membran Elektrot Yığını (Membrane Electrode Assembly)
GDL	: Gaz Difüzyon Tabakası (Gas Diffusion Layer)
LbL	: Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer)
PAH	: Polialilamin hidroklorit
PSS	: Polistiren sülfonik asit sodyum tuzu
PVS	: Polivinil sülfat potasyum tuzu
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
σ	: Proton iletkenliği (S/cm)
L	: Pt elektrotlar arasındaki mesafe (cm)
R	: Kütle Direnci (Ω/cm)
A	: Membran yüzey alanı (cm ²)
d	: Membranın kalınlığı (cm)
P	: Metanol geçirgenlik hızı (cm ² /sn)
n	: Kaplama sayısı
Z	: Empedansın gerçek kısmı
Z'	: Empedansın imajiner kısmı
T_i	: Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)
T₁₀	: %10 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (°C)
T₅₀	: % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (°C)
T_s	: Bozunmanın sonlandığı sıcaklık (°C)

ÖZET

YAKIT HÜCRELERİ İÇİN TABAKALI KAPLAMA YÖNTEMİ İLE POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Son yıllarda, tüm dünyada temiz ve sürdürülebilir enerjiye olan ihtiyacın sürekli artış göstermesi, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yakıt hücrelerine olan ilgiyi büyük oranda artırmış ve bu konuda önemli gelişmeler kaydedilmiştir.

Günümüzde, özellikle taşıtlar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar gibi yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC) ve doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) tercih edilmektedir. Bu tip yakıt hücrelerinde; yaygın olarak yüksek proton iletkenliği, iyi kimyasal ve ısıl kararlılık özelliklerinden dolayı Nafion gibi perflorosülfonik polimerler membran elektrolit olarak tercih edilmektedirler. Ancak DMFC uygulamalarında, ticari Nafion membran boyunca anottan katoda doğru gerçekleşen yüksek metanol geçişi hücre performansını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu nedenle, proton iletkenliği değerini değiştirmeksizin, metanol geçişini azaltmak için Nafion membranların modifikasyonu üzerine birçok çalışma yapılmaktadır.

Tez çalışmalarında; Nafion membran üzerinde çok tabakalı üstün metanol bariyer özellik gösteren polielektrolit komplekslerin Tabakalı Kaplama Yöntemi (Layer-by-Layer, LbL) kullanılarak oluşturulması ve membran seçicilik değerlerinin artırılması hedeflenmektedir. Bu amaçla, polielektrolit çözelti konsantrasyonu, pH değeri, daldırma zamanı, farklı polielektrolit türü, polielektrolit çözeltilerine tuz ilavesi ve farklı membran destek tipi gibi kaplama koşullarının, hazırlanan LbL kompozit membranların proton iletkenliği (σ) ve metanol geçirgenliğine etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Ek olarak, polielektrolit tabakalarındaki yük içeriğinin ve iyon formu türünün de membran seçiciliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Membran destek üzerine kaplanan çoklu tabakaların oluşumu UV-vis spektrofotometresi ile takip edilmiş ve Nafion membranın her iki yüzeyinde de çoklu tabakaların kaplama sayısına bağlı olarak lineer bir şekilde geliştiği tespit edilmiştir. LbL kompozit membranların hücre performans karakterizasyonu ve kaplama koşullarının optimizasyonu için, hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlikleri oda sıcaklığında, su içerisinde Empedans Analiz cihazı ile geniş bir frekans aralığında ölçülmüştür. Metanol geçirgenlik testleri ise camdan yapılmış özel bir difüzyon düzeneğinde 30 saat süreyle ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompozit membranların ısıl dayanım özellikleri TG-DTA analizi ile incelenerek, orijinal Nafion membran ile karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, kaplama koşullarının ve yüzey özelliklerinin kompozit membranların proton iletkenliği ve metanol bariyer özellikleri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahip oldukları, kaplama koşullarının değişimiyle bu özelliklerin geliştirilebileceği tespit edilmiştir. Polialilamin hidroklorit/polistiren sülfonik asit sodyum tuzu (PAH/PSS) model sistemine ait optimizasyon denemelerinde, tabaka kalınlığının, yük yoğunluğu ve türünün hazırlanan kompozit membranın proton iletkenliği, metanol geçirgenliği ve ısıl dayanım özelliklerine etki eden en önemli parametreler olduğu saptanmıştır. 0,1M NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranlarda, tabakadaki iyon türünün H^+ formuna çevrilmesi ile, orijinal Nafion membrana göre yaklaşık 2-3 kat daha yüksek σ değeri sergilediği,

metanol bariyer özelliğinin ise %25-29 aralığında geliştirildiği belirlenmiştir. Ayrıca tuz içeren yüksek yük yoğunluğuna sahip anyonik polielektrolitin (Polivinil sülfat potasyum tuzu-PVS) kullanılması ile hazırlanan kompozit membranın orijinal Nafion membrana göre, metanol bariyer özelliğinin %43 oranında iyileştirildiği ve yaklaşık 3 kat daha yüksek σ değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Yakıt hücresi performansı için önemli bir kriter olan membran seçimliliğinin (proton iletkenliği/metanol geçirgenliği oranı) LbL kaplama yöntemi ile geliştirilen bu kompozit membranlarda, Nafion®117 membrana göre 3-4 kat iyileştirildiği sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

DEVELOPMENT OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES BY LAYER BY LAYER (LbL) TECHNIQUE FOR FUEL CELL APPLICATIONS

Recently, the fuel cells which directly convert chemical energy to electric energy have attracted a great attention due to a huge and increasing demand for clean and sustainable energy and there has been important development about this subject.

Nowadays, polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) and direct methanol fuel cells (DMFC) have been especially preferred in the applications required high power density such as vehicles, cell phones and notebooks. Perfluorosulfonic acid polymers such as Nafion are the most common membrane electrolytes used in these types of fuel cells owing to their high proton conductivity and good chemical and thermal stability. However, high methanol crossover through the Nafion membrane from the anode to the cathode causes a significant reduction in fuel cell performance in DMFC applications. That's why, there has been extensive research activity in the modification of Nafion membranes to reduce the methanol crossover without reducing proton conductivity value.

In the thesis studies, it is aimed to prepare an effective multilayer methanol barrier thin film on Nafion membrane by Layer-by-Layer technique and to improve membrane selectivity value. For this purpose, the influences of deposition conditions such as concentration of polyelectrolyte solutions, pH value, dipping time, type of polyelectrolyte, presence of salt in polyelectrolyte solutions and type of membrane supports on proton conductivity (σ) and methanol permeability of the self-assembled LbL composite membranes were investigated in detail. In addition, the effects of the charge content and type of ionic form of polyelectrolyte layers on the membrane selectivity were also studied. The formation of the self-assembled multilayers of films on Nafion was followed by UV-vis spectroscopy and it was found that the multilayers growth linearly on the both sides Nafion membrane depending on the number of adsorbed multilayers. To characterize cell performance of the LbL self-assembled composite membranes and optimize the LbL deposition conditions, the proton conductivity measurements were carried out by using AC impedance analyzer at room temperature in water over a wide range of frequency. Methanol cross-over measurements were performed by using a home-made diffusion cell in 30 hours period. The thermal behavior of the composite membranes was investigated by TG-DTA analysis and compared with that of pristine Nafion. The results showed that the deposition conditions and surface properties significantly affect the proton conductivity and methanol blocking properties of the composite membranes and these properties can be improved by choosing the suitable deposition conditions. Upon the optimization study of polyallylamine hydrochloride/polystyrene sulfonic acid sodium salt (PAH/PSS) model system, we determined that the most important parameters, which affect the proton conductivity, methanol permeability and thermal behavior of the composite membrane, are the layer thickness, charge density and type. The multilayered membranes prepared from polyelectrolytes containing 0.1M NaCl with H⁺ form have

exhibited 2-3 times higher σ values than that of pristine Nafion, while the methanol barrier property was improved in the range of 25-29%. Furthermore, it was found that improvement in methanol barrier property was 43% and nearly three times higher than that of the membranes obtained from highly charged polyvinyl sulfate potassium salt (PVS) as anionic polyelectrolyte. The membrane selectivity values (proton conductivity/methanol permeability ratio), which is important parameter for fuel cell performance, of the composite membranes prepared by LbL deposition technique was found to 3-4 times higher than that of pristine Nafion[®]117.

1. GİRİŞ

Dünyadaki fosil enerji kaynaklarının giderek azalması, hızlı nüfus artışı, endüstrileşme ve mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, asit yağmurları gibi) bilim adamlarını ve uluslararası kuruluşları yenilenebilir, uzun vadede ucuza mal edilebilir ve çevre dostu temiz enerji kaynaklarından yararlanmaya yöneltmektedir. Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak doğal üretim kaynakları (güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik vb.) ve nükleer enerji ele alınmaktadır[1]. Fosil yakıtların yerini alabilecek, çevreyle dost ve dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek alternatif enerji kaynakları içerisinde hidrojen enerjisi önemli bir yere sahiptir.

Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren ve hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücreleri, önemli enerji dönüşüm teknolojilerinden biridir. Temiz, çevre dostu ve yüksek verime sahip olan yakıt hücrelerinin, uygun fiyat uygulamalarıyla gelecekte enerji ihtiyacını karşılamada ilk sırayı alacağı düşünülmektedir.

Temel olarak elektrotlar ve bunların arasına sıkıştırılmış elektrolitten oluşan bir yakıt hücresi, yakıtlardaki (hidrojen, metanol, doğal gaz vb.) kimyasal enerjiyi, düşük enerjili minimum hareket içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir prensiple elektrik ve ısı enerjisine dönüştürür[2]. Yakıt hücreleri; yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya doğrudan yoldan verilmesine, kullanılan elektrolit veya elektrot cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler[3].

Yakıt hücrelerinin bir türü olan Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMFC), yüksek enerji yoğunluğu, işletim kolaylığı ve yüksek verimlilik özelliklerinden dolayı, taşınabilir cihazlar ve ulaşım uygulamaları için umut verici bir enerji kaynağıdır[4]. Ancak yakıt olarak kullanılan metanolün elektrolit boyunca, anot tarafından katot tarafına difüzyonu sonucunda katotta elektrokimyasal oksidasyona uğraması, yakıt

veriminin azalmasına, yakıt kayıplarına, katotta voltaj düşüşüne ve hücrede aşırı ısıl yüklenmeye neden olmaktadır[5].

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinin ticarileşmesini önemli ölçüde etkileyen metanol geçişinin engellenmesi amacıyla birçok araştırmacı çeşitli yöntemler ve teknolojiler denemiş ve başarılı sonuçlar elde etmiştir. Araştırmacılar tarafından kullanılan yöntemler içerisinde, uygulama kolaylığı ve diğer yöntemlere göre nispeten maliyetinin daha düşük olması gibi avantajlarından dolayı Tabakalı Kaplama Yöntemi (Layer-by-Layer) son yıllarda en çok ilgi çeken yöntemlerden birisi haline gelmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında; DMFC uygulamaları için Tabakalı Kaplama Yöntemi (LbL) kullanılarak düşük metanol geçirgenliği ve yüksek proton iletkenliğine sahip nano seviyede çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, ticari Nafion membranların üzerinde çok tabakalı üstün metanol bariyer özellik gösteren polielektrolit komplekslerin oluşturulması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polielektrolit çözeltilerinin konsantrasyon, pH, daldırma zamanı, tuz ilavesi, farklı polielektrolit türleri ve farklı membran destek tipleri gibi kaplama koşullarının kompozit membranların metanol geçirgenlik özelliklerinin yanı sıra proton iletkenliği, iyon değişim kapasitesi, ısıl ve morfolojik özellikler üzerindeki etkisi de karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Yakıt hücresi, yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmaksızın, yakıt ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucu enerji üretir. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmasına rağmen; metan, doğal gaz, etanol ve metanol gibi yakıtlar da yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmaktadır[6].

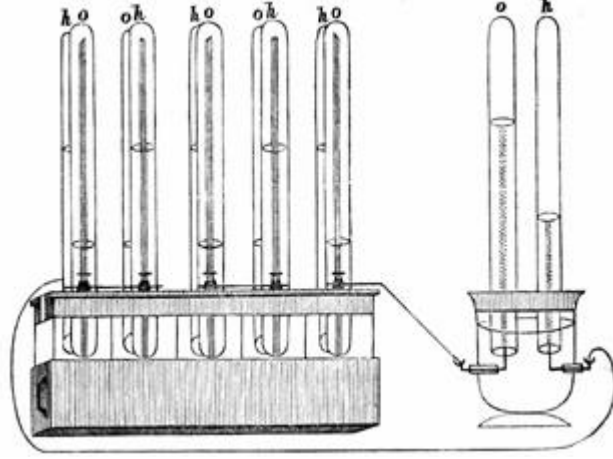
Küresel ısınma, enerji kaynaklarının artan bir hızla tükenmesi ve temiz-sürdürülebilir alternatif enerjilere olan büyük ihtiyaç yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Yakıt hücreleri, kullanılan yakıt tipine bağlı olarak yanma sonucu sadece su, ısı ve az miktarda CO₂'in açığa çıkması nedeniyle, enerji kaybının az olduğu “temiz enerji” kapsamında değerlendirilmektedir. Yakıt hücrelerini normal tersinir pillerden ayıran en önemli işlevsel özelliği; yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece kesintisiz güç üretimine devam edebilmeleridir. Bu sebeple yakıt hücrelerinin; elektrik üretiminde olduğu kadar temiz taşıt sektöründe de gelecekte çok önemli bir yer edineceği düşünülmektedir.

1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt hücreleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde de başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabilirdiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılardır. Ayrıca, yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır[7].

2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Yakıt hücresi üzerine yapılan ilk çalışma 1839 yılında Sir William Grove tarafından H₂-O₂ pili üzerinde gerçekleştirilmiştir. Gösterimi Şekil 2.1'de sunulan bu sistemde Grove, sülfürik asit içerisine daldırılmış iki platin elektrottan suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmiştir[8]. Grove yaptığı çalışmalar sonucunda elde ettiği sisteme “gaz pili” adını vermiş[9] ve daha sonraki

yıllarda bu sistemin birkaç tanesini birleştirerek daha fazla elektrik üretmeyi başarmıştır.



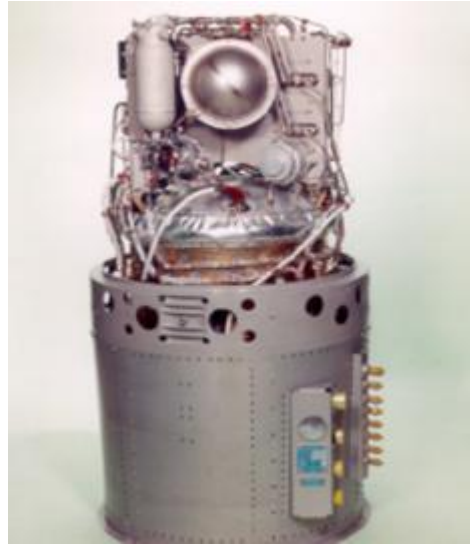
Şekil 2.1: 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi[8]

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889 yılında Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından, endüstriyel kömür gazı ve havanın kullanılması ile hazırlanmış bir yakıt hücresinin denenmesi sonucu ortaya konmuştur[9]. 1893 yılında Friedrich William Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın (elektrotlar, elektrolit, oksidasyon ve redüksiyon ajanları, anyonlar ve katyonlar) yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırarak yakıt hücresi kimyasının temelini atmıştır[10]. 1896 yılında William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır[6].

İlk başarılı yakıt hücresi 1932’de Francis Thomas Bacon tarafından geliştirilmiştir. Bacon, yaptığı çalışmada yakıttan hidrojen elde etmek yerine elektrolizle hidrojen elde etmiş ve pahalı bir malzeme olan platin elektrotlar yerine nikel elektrotlar kullanarak Mond ve Langer’ın tasarladığı yakıt hücresinin modifikasyonunu gerçekleştirmiştir. Hazırladığı bu hücreye “Bacon Hücresi” adını veren Thomas Bacon, böylece ilk alkali yakıt hücresini ortaya çıkarmıştır. 1959’da ise Bacon ve arkadaşları 5 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring, 20 beygir gücünde ve 15 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi modülü ile çalışan traktör dizayn etmiştir[9,11]. 1937 yılında Emil Baur, 1900 yılında ünlü bilim adamı Nernst’in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını

sağlamıştır. 1939 yılında ise Bacon'ın alkalın yakıt hücreleri üzerinde yaptığı çalışmanın önemini anlayan Pratt & Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır[6].

1960'lı yıllarda Amerikan Ulusal Uzay Dairesi, NASA, yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Nükleer reaktörlerin riskli olması, pillerin ve akülerin çok ağır ve kısa ömürlü olmaları, güneş enerjisinin ise çok pahalı olması nedeniyle NASA uzay çalışmalarında enerji kaynağı olarak yakıt hücrelerine önem vermiştir. General Elektrik (General Electric-GE) tarafından üretilen ve ilk olarak Gemini uzay aracında kullanılan yakıt hücresine ait gösterim Şekil 2.2'de verilmiştir[8,12].



Şekil 2.2: Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi[8]

1970'li yıllarda petrole uygulanan ambargo nedeniyle araştırmacılar yakıt hücreleri üzerine yaptıkları çalışmalara hız vermişlerdir. Birçok ülke ve şirket yakıt hücrelerinin yaygın olarak ticaretleşmesi için yapılan çalışmalara destek vermiş ve bu destekler sonucunda yakıt hücreleri çalışmaları için Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur[8,9]. Ayrıca bu yıllarda DuPont firmasının yüksek verimli Nafion membranı üretmesiyle birlikte proton değişim membranlı yakıt hücresi uygulamalarında önemli gelişmeler kaydedilmiştir[12].

1980'li yıllar boyunca, yakıt hücresi teknolojisi kamu kurumları ve otomobil fabrikaları tarafından test edilmeye başlanmış ve yapılan çalışmalar sonucunda önemli teknik gelişmeler kaydedilmiştir. 1992 yılında Ballard firması proton değişim membran yakıt hücresine (PEMFC) motor yaparak, bu motorların dizel motorlarla aynı performansı sergilediğini tespit etmiştir. Daha sonra bu firma, 200 kW güç üreten yüksek yoğunluklu ticari PEMFC içeren otobüs üretmiş ve böylece yakıt hücrelerinin başarısını kanıtlayarak, ulaşım, havalandırma, ısklandırma gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmasını sağlamıştır[11].

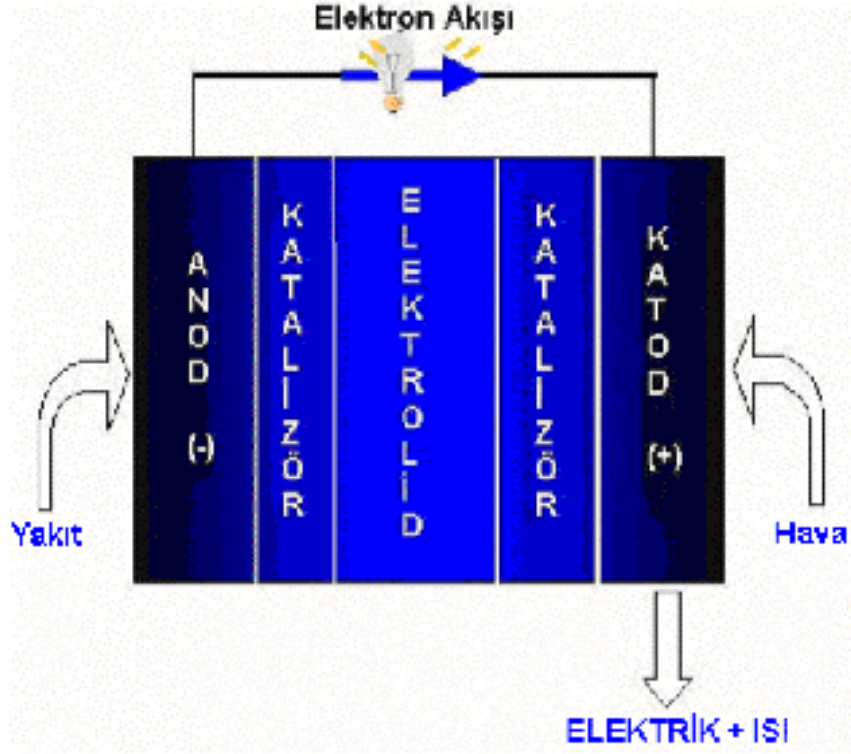
Son yıllarda Elektrik Güç Araştırma Enstitüsü (Electric Power Research Institute), Amerikan Gaz Kurumu (American Gas Association), Gaz Araştırma Enstitüsü (Gas Research Institute) gibi çok sayıda üretici, elektrik ve gaz hizmet dağıtım grupları ve çeşitli federal grupların çok sayıda girişimleri ile uygulama, araştırma ve geliştirme çalışmalarına destek verilmiştir. Buna paralel olarak Avrupa ve Japonya'daki Ar-Ge çalışmaları da aynı şekilde artan destek görmüş olup, şu anda bu konuda birçok önemli proje yürütülmektedir[13].

2.3. YAKIT HÜCRESİNİN YAPISI VE ÇALIŞMA PRENSİBİ

Yakıt hücresinde gaz yakıtlardaki kimyasal enerji, düşük enerjili minimum hareket içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir prensiple temel olarak elektrik ve ısı enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücreleri düşük gürültü seviyesinde az kirlenici açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler. Yakıt olarak doğrudan hidrojen kullanımında tek yan ürün olarak saf su oluşmaktadır. Termik makineler ile ulaşılabilecek maksimum termodinamik verim; Carnot çevriminin verimi ve malzeme dayanım limitleri ile sınırlanmış olup, gerçekte %40 seviyesinde kalmaktadır. Kimyasal enerjinin önce ısı sonra mekanik enerjiye ve takiben elektrik enerjisine dönüştürülmesi yerine, daha yüksek verimle doğrudan doğruya elektrik enerjisine dönüştürüldüğü yakıt hücresi ise Carnot çevriminin sınırlamalarından bağımsızdır ve %60'ın üzerindeki termik verimlere ulaşabilmektedir[2].

Temel olarak bir yakıt pili; anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit kısımlarından oluşur. Ayrıca reaksiyonu hızlandırmak için yakıt

pili tipine göre farklı katalizörler de kullanılır. Şekil 2.3’de yakıt hücresinin basit bir gösterimi sunulmuştur.



Şekil 2.3: Şematik yakıt pili[2]

Bir yakıt hücresi sisteminde; anoda gönderilen yakıttan ayrılan elektronlar, bir dış devre üzerinden katoda doğru yoluna devam ederken, elektronları ayrılan yakıtın protonları elektrolit üzerinden katoda doğru hareket eder ve burada anottan gelen elektronlar ve hava ile reaksiyona girerek enerji ve su elde edilir. Böylelikle dış devreden dolaştırılan elektronların bulunduğu akım kolunda elektrik akımı oluşur. Yakıt hücresinin tipine göre sistemde farklı katalizör malzemeler de kullanılır. Örneğin; PEM yakıt hücresinde elektrolitin her iki yüzeyinde preslenmiş olarak genellikle platin katalizör kullanılır.

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 beslendiği 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.

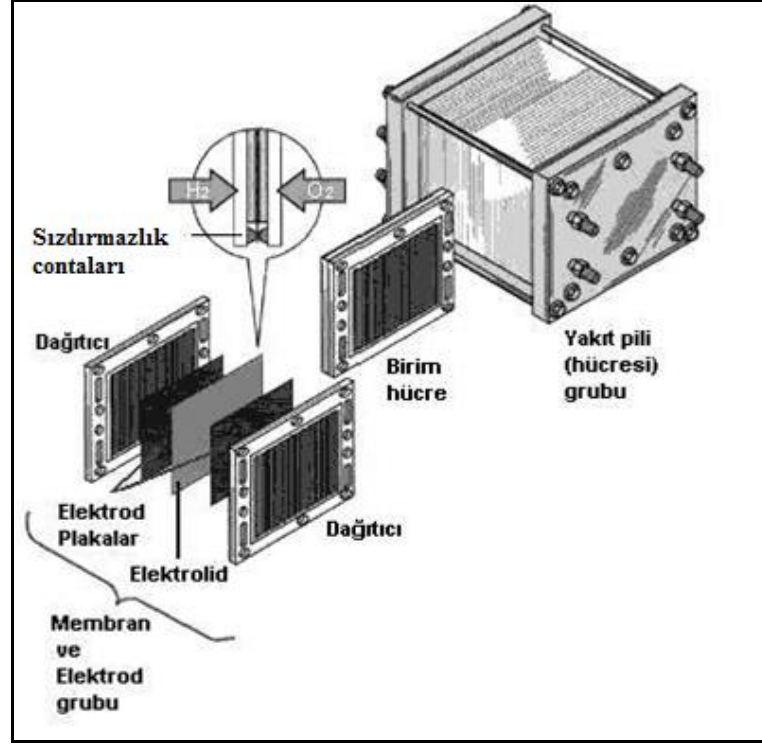
2.3.1. Elektrot

Yakıt hücrelerinde gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrotlar kullanılabilir[6]. Ancak genellikle gözenekli gaz elektrotları tercih edilmektedir. Çünkü tepkime alanı tepkime hızını sınırladığı için, gözenekli elektrotlar sahip oldukları yüksek yüzey alanı ile daha yüksek akım yoğunlukları sağlarlar.

2.3.2. Elektrolit

Elektrolitin görevi; iyonik yükleri elektrotlar arasında taşımak ve çözünmüş tepkime gazlarını elektrota iletmektir. Bu sayede 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 safsızlıkların 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 olanlar da ise eriyik veya katı oksit elektrolitler tercih edilmektedir[14].

Bir yakıt hücresinden elde edilen gerilim (PEM tipi yakıt pili için yaklaşık 0.7 V) ve güç değerleri çok düşük olduğu için, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt hücresi seri bağlanarak istenen gerilim ve güç değerleri elde edilir. Bu hücrelerin arasına iki kutuplu levhalar yerleştirilerek, elektrotlara gaz sağlanması ve hücrelerin elektriksel olarak bağlanması gerçekleştirilir. Sandviç şeklindeki bu hücre ve levha grubuna “Yakıt hücresi grubu” (Yakıt pili modülü) adı verilir[2]. Yakıt pili modülünü oluşturan tüm parçalar Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: Yakıt hücresi birimleri [2]

2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

Geliştirilmekte olan yakıt hücrelerinin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Avantajları:

- Çevresel kirlilik oranı oldukça düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla (doğal gaz, LPG ve metanol gibi) çalışabilir.
- Yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir
- Modüler yapıdadır.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu gerektirmez.
- Güvenilir bir sistemdir.
- İşletim özellikleri uygulamada kolaylık sağlar.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur[8].

Dezavantajları:

- İlk kurulum aşamasında diğer sistemlere göre maliyetleri yüksektir.
- Çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren sistemlerdir.
- Yakıt olarak kullanılan hidrojen pahalıdır ve hidrojen dağıtım ağı kurulmamıştır[2].

2.5. YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolitin tipine, elektrolit üzerinden taşınan iyon türüne, reaktanların (yakıt ve oksitleyici) bileşimine, işletim sıcaklığı ve basıncına, yakıtın doğrudan veya dolaylı olarak beslenmesine bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Elektrolit seçimi, işletim prensibi ve tasarımı dahil olmak üzere, yakıt hücresi özelliklerini tanımladığı için yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitin tipine göre adlandırılırlar[15]. Bu sınıflandırmaya göre 6 tip yakıt hücresi bulunmaktadır. Bunlar;

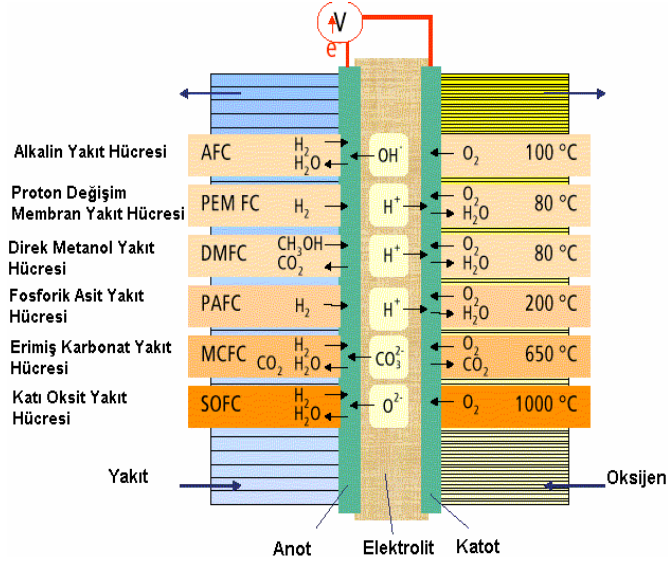
- Fosforik asit yakıt hücresi (Phosphoric acid fuel cell-PAFC)
- Katı oksit yakıt hücresi (Solid oxide fuel cell-SOFC)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (Molten carbonate fuel cell-MCFC)
- Alkali yakıt hücresi (Alkaline fuel cell-AFC)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (Direct methanol fuel cell-DMFC)
- Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (Polymer electrolyte membrane fuel cell-PEMFC)

Yakıt hücrelerinin çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık gösterir. Tablo 2.1’de yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri[16]

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

Ayrıca kullanılan elektrolit tipine, anot/katot arası taşınan aktif türe ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak yakıt hücreleri için bir genel gösterim Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5: Yakıt hücresi çeşitleri[8]

2.5.1. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)

Elektrolit olarak %100 derişik fosforik asit kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, fosforik asidin iyonik iletkenliği düşük olduğundan, PAFC'nin çalışma sıcaklığı 150-220°C arasında değişmektedir. Basit dönüşüm sağladıkları ve bazı yakıt hücresi türlerine göre daha düşük sıcaklıklarda çalışabildikleri için en fazla gelişim gösteren yakıt hücreleridir. Bu yakıt hücresi tipinde yük taşınımı, hidrojen iyonu ile gerçekleşir. Anotta, hidrojen molekülleri elektron ve protonlarına ayrılır. Açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, fosforik asit elektrolitinden geçerek katota ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek su oluşturur[9]. PAFC'de gerçekleşen anot, katot ve toplam hücre reaksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir:



1990'lı yıllarda oldukça ekonomik bir sistem olmakla beraber günümüzde güç santrali uygulamalarında kullanımı hedeflenmektedir. ONSI Corporation PC25 Şirketi 200 kW'lık üniteleri ticaretleştirmeyi hedeflemektedir. Şirket bu sistem ile eş zamanlı elektrik ve ısı temini ile absorpsiyonlu çiller ile soğutma sağlayabilmektedir. Tokyo Elektrik Güç Şirketi tarafından geliştirilmiş olan 11 MW'lık bir sistem söz konusu olup, fizibilite ve ucuzlatma çalışmaları devam etmektedir. 200 MW'lık hedefe günümüzde hala ulaşamamıştır[6].

2.5.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)

Yüksek sıcaklıkta (1000°C) çalışan bir yakıt hücresi türüdür. Bugüne kadar ticari alanda en az gelişme gösteren yakıt hücresi olmasına rağmen gelecekteki uygulamalarda en verimli yakıt hücresi olacağı düşünülmektedir. SOFC'ler yüksek sıcaklıkta çalışmaları için doğal gazın ve diğer yakıtların hidrojene dönüşmesi için, ayrı bir verim ve dışarıdan ısı veya buhar verilmesine gerek yoktur. Yüksek sıcaklıktaki hücre içerisindeki yakıt, hidrojen ve karbon monoksit dönüştürülerek elektrik oluşumunu sağlar. Atık gazlar, elektriksel verimi arttırmak için bir gaz türbinine gönderilir. Bu tür hibrid sistemlerde verim %70'lere kadar çıkabilir[17]. Hücreler genellikle, seramikten ve 1000°C'de oksijen iyonlarının hareketli olduğu bir elektrolitten oluşturulur. Hücre üretimi zor ve maliyeti oldukça yüksektir.

Hava elektrodunda, oksijen bir dış devre aracılığıyla sağlanan elektronlar ile reaksiyona girerek oksijen iyonları (O_2^{2-}) formuna dönüşür. Negatif yüke sahip bu iyonlar, elektrolitten geçerek pozitif elektroda doğru hareket etmeye başlarlar. Bu sırada, anoda hidrojen ve karbon monoksit beslenmektedir. Anoda ulaşan oksijen iyonları, hidrojen ve karbon monoksit ile reaksiyon vererek su ve karbondioksit oluşturur ve serbest elektronlar açığa çıkar[13]. Yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar;

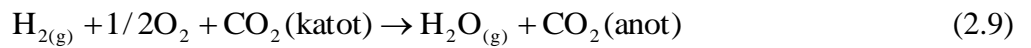


Yttrium-zirkonyum veya seryum-gadolinium oksit karışımları ile yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar vermektedir. Bu tip yakıt pillerinde karşılaşılan en büyük sorun, saf hidrojen dışında kullanılan yakıtlar ile birlikte oluşan kükürt kirliliğidir[6].

Küçük ve büyük ölçekte enerji üretimi için geliştirilen Katı Oksit Yakıt Hücresi ile ilgili BMW hidrojen/benzin yakıtı ile beslenen Katı Oksit Yakıt Hücreli aracı prototip olarak üretmiş olup, Ar-Ge çalışmalarına devam etmektedir. Siemens Westinghouse tarafından 100 kW kapasiteli bir ünite 5 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu sistemlerde ulaşılan verim %46 mertebesindedir[6].

2.5.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)

Erimiş karbonat yakıt hücreleri yüksek verimlilikleri, kW başına daha düşük ilk yatırım ve daha küçük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (680°C) sahip olmaları nedeniyle, elektrik hizmetleri ihtiyacını karşılamak için özellikle uygundur. Güç üretim verimlilikleri %50 civarındadır. LiKCO₃ ve LiNaCO₃ gibi karbonatlar, eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılır. MCFC’de yakıt olarak doğal gaz kullanıldığı gibi, kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da kullanılabilir. Yüksek sıcaklıkta çalışmaları için, doğal gaz ve diğer hidrokarbon yakıtların MCFC içinde dönüşümü mümkündür. Ayrıca yakıt dönüşüm ünitesi gerektirmezler[13]. MCFC’de gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

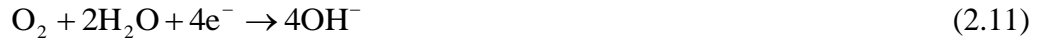


Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (MCFC), Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC) ve Fosforik Asit Yakıt Hücreleri’nin (PAFC) sınırlı olan çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiş sistemlerdendir. Fuel Cell Inc tarafından

doğal gaz ile çalışan 1,93 MW'lık bir sistem üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Sistem 4100 saat %44'e yakın bir verim ile çalıştırılmıştır. Harrison Mining Corporation ise kömür ile çalışan 250 kW'lık bir sistem üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu yakıt hücresi sistemlerinde meydana gelen sorunların temelinde, ısı yalıtkanlığa sahip olan malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozunarak karbonlaşmaları ve yakıt hücresi yağınları arasında kısa devre oluşturmalarıdır[6].

2.5.4. Alkali Yakıt Hücresi (AFC)

Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanıldığı alkali yakıt hücresinin yakıt elektrodunda, hidrojen molekülleri elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşür. Açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, potasyum hidroksit elektrolitinden geçerek yakıt elektroduna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek suyu oluşturur. AFC'in işletim sıcaklığı 80°C civarındadır. Güç üretim verimlilikleri %42-73 arasındadır[13]. Bu yakıt hücresi türünde gerçekleşen tüm reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

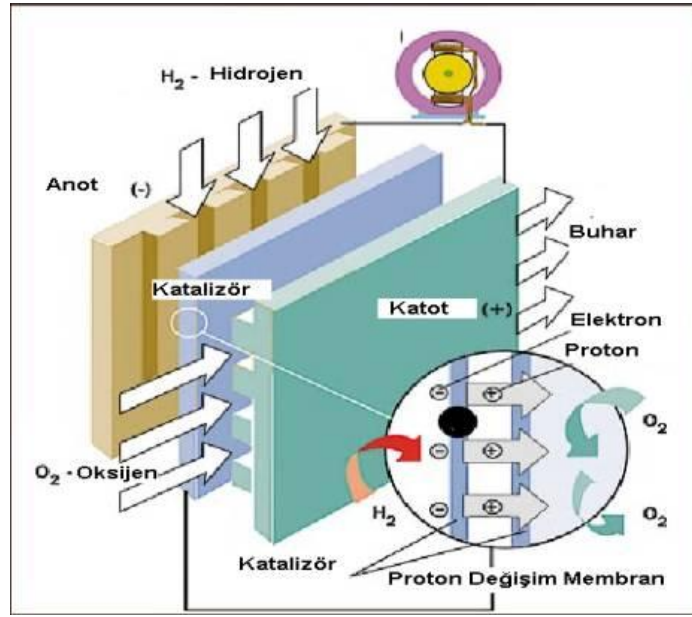


Bu tip yakıt hücreleri ilk olarak uzay gemilerinde kullanılmıştır. ZETEC isimli bir firma tarafından ticarileştirilmeye çalışılmaktadır. Üretim ve kullanımlarında birtakım güçlükler bulunmaktadır. Bu güçlükler;

1. KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ absorpsiyonu nedeniyle hareketli uygulamalarda pratik değildir.
2. Anot olarak Ni ve katot olarak Ag kullanılmakta olup, bu katalizörler ile güç üretimi düşüktür[6].

2.5.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)

1950'li yıllarda General Elektrik tarafından bulunan PEM teknolojisi, o yıllarda ilk defa NASA tarafından Gemini uzay aracında güç ünitesi olarak kullanılmıştır. Günümüzde, PEM yakıt hücreleri otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmekte ve denemelerde kullanılmaktadır. Proton değişim membran ve katı polimer elektrolit yakıt hücreleri olarak da adlandırılan polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin basit bir gösterimi Şekil 2.6'da sunulmuştur[6].



Şekil 2.6: PEMFC'nin yapısı[18]

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra, uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde uygulanması amacıyla geliştirilmiştir. PEM yakıt hücrelerinin düşük çalışma sıcaklığında yüksek verimle enerji üretmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmaması nedeniyle en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür[18].

2.5.5.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri

PEM yakıt hücreleri; anot, katot ve bu iki elektrot arasına yerleştirilmiş polimer elektrolit membrandan oluşmaktadır. Her iki elektrotta birer kenarından ince platin katalizör tabakası ile örtülmüştür. Yakıt olarak kullanılan hidrojen, yakıt hücresinin anot

kenarından beslenmekte ve platin katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrılmaktadır. Açığa çıkan serbest elektronların elektrolit üzerinden geçişi mümkün olmadığı için dış devreden geçerek elektrik akımı oluşturmaktadırlar. Protonlar ise, seçici geçirgen olan polimer elektrolit membran üzerinden geçerek katoda doğru hareket ederler. Katotta havadan gelen oksijen ve dış devreden gelen elektronlar ile protonlar birleşerek saf su ve ısı oluştururlar[19].

PEM yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



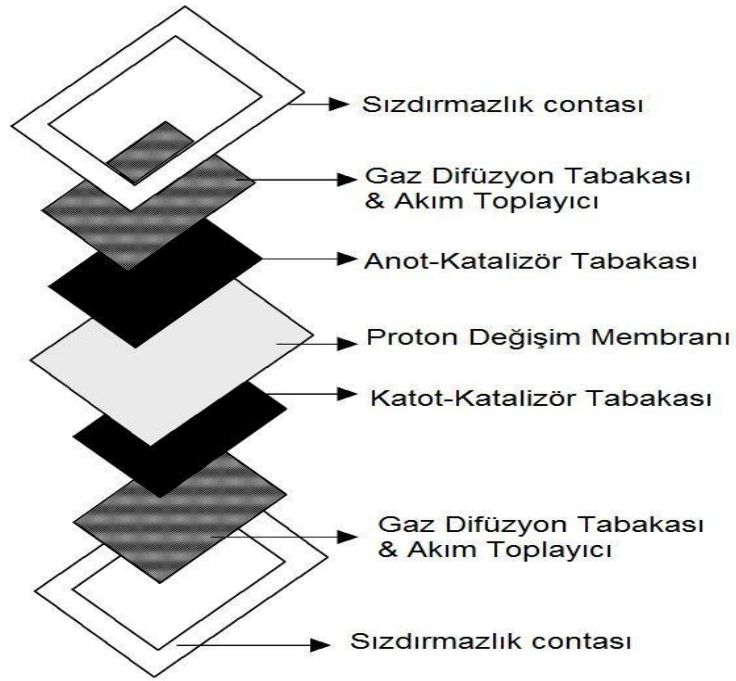
Günümüzde 50 kW'lık güç üreten PEM yakıt hücreleri piyasada satılmakta olup, 250 kW'a kadar güç üretimi yapan yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu teknolojinin geniş bir kullanım alanına sahip olabilmesi için, birkaç teknolojik engelin aşılması için Ar-Ge çalışmaları hızla sürmektedir. Bu özelliklerin başında katalizör ve membran malzemelerinin pahalılığından dolayı meydana gelen yüksek fiyat ve düşük sıcaklıklarda çalışmalarından dolayı CO ve diğer safsızlıkların etkisiyle zehirleyici özelliği bulunan saf hidrojen kullanımını zorunlu kılmasıdır. Bu önemli iki problem üzerinde çalışmalar son hızıyla devam etmektedir[6].

PEM yakıt hücreleri en yüksek 80°C civarında çalıştılarından ve bu sıcaklık gerçekleşen reaksiyonlar için düşük olduğundan elektrotlar ince platin tabakaları ile desteklenmektedir. Düşük çalışma sıcaklığı PEMFC için hem avantaj hem de dezavantaj sağlamaktadır. Düşük çalışma sıcaklığı, hücre atmosferik koşullarda çalıştırıldığında ve yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında sistemin devreye girmesi hızlı bir şekilde olduğundan avantaj sağlamaktadır. Diğer taraftan platin tabakaları ile desteklenen elektrotların, elektrokimyasal reaksiyonu ilerletebilmesi ve daha fazla proton açığa çıkartabilmesi için sıcaklık gerektiğinden dolayı dezavantaj

göstermektedir. Ayrıca, karbon monoksit (CO) 150°C'den düşük sıcaklıklarda platin üzerini kaplayarak hidrojenin bu aktif sitelere kimyasal adsorpsiyonu ve elektrooksidasyonunu engelleyerek hücre performansının düşmesine neden olmaktadır[20].

2.5.5.2. Membran/Elektrot Yığını (Membrane/Electrode Assembly – MEA)

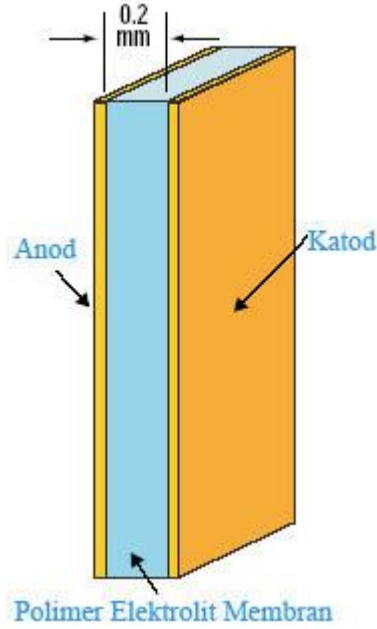
Bir membran-elektrot yığını (MEA); Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, proton değişim membranı, anot, katot, gaz difüzyon tabakaları ve sızdırmazlık contaları kısımlarını içeren yedi tabakadan oluşmaktadır[21]. MEA'yı oluşturan her bir tabakanın yakıt hücresinin performansı üzerinde önemli bir rolü bulunmaktadır.



Şekil 2.7: Membran-elektrot yığını (MEA) oluşturan tabakalar[21]

PEM yakıt hücrelerinde MEA'nın gelişimi çeşitli jenerasyonlardan geçmiştir. Orijinal MEA 1960'lı yıllarda Gemini uzay programı için yapılmış ve membran alanı için cm^2 başına 4 mg platin (4 mg/cm^2) kullanılmıştır. Günümüz teknolojisinde bu değer, üretici firmalara göre çeşitlilik göstermesine rağmen, kullanılan katalizör miktarı $0,5 \text{ mg/cm}^2$ 'ye kadar indirilmiştir[19].

Membran-elektrot yığınındaki membranın kalınlığı, membranın tipine göre değişiklik gösterir. Katalizör tabakasının kalınlığı ise, her bir elektrotta kullanılan platin miktarına bağlıdır. Yaklaşık olarak $0,15 \text{ mg Pt/cm}^2$ içeren katalizör tabakasının kalınlığı $10 \text{ }\mu\text{m}$ civarında olup, bu değer bir yaprak kağıdın kalınlığının yarısından daha azdır. Yaklaşık $200 \text{ }\mu\text{m}$ ya da $0,2 \text{ mm}$ toplam kalınlığa sahip bu membran-elektrot yığını (Şekil 2.8), anot-katod arasındaki $0,7$ voltluk gerilimde MEA'nın her santimetre karesi için yaklaşık $0,5$ amperden daha fazla akım elde edilmesine olanak sağlar. Ancak bu durum, MEA'yı meydana getiren tüm bileşenlerin çok iyi bir şekilde tasarlanması halinde söz konusudur[19].



Şekil 2.8: Membran-Elektrot Yığını[19]

Membran-elektrot yığını oluşturulan bileşenleri şu şekilde sınıflandırabiliriz:

a) Polimer elektrolit membran:

PEM yakıt hücrelerinin en önemli kısmını proton iletim özelliğine sahip polimer esaslı membranlar oluşturmaktadır. Membranın yakıt hücresindeki görevi, protonu anot bölgesinden katod bölgesine en yüksek hız ve verimde iletmektir. Hidrojen molekülü, asidik membran üzerindeki aktif siteler (genellikle sülfonik asit grupları) ile platinin temas ettiği bölgelerde elektronunu verir ve proton haline dönüşür. Takiben, membranın

yapısındaki su molekülleri açığa çıkan proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anotta katot tarafına taşınmasını sağlar[22]. Polimer elektrolit membranın sahip olduğu bu yapı, membranın iyonlara karşı seçici bir geçirgen olarak davranmasına ve yakıt hücresi sisteminin çalışma prensibini yerine getirmesine olanak sağlar.

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan membranların yüksek verimle çalışabilmeleri için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda membranın tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaştığı gözlenmiştir[18].

Son 10 yıl içerisinde, yakıt hücresi membranlarının geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, başlıca polimerik membranlar üzerine yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları yer almaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az olması, fiyatlarının yüksek olması ve üstün özelliklerinin yanı sıra dezavantajlarının bulunması, alternatif membranların hazırlanması için yapılan araştırmaların hız kazanmasına neden olmuştur. Ayrıca alternatif membran arayışlarının yanı sıra birçok araştırmacı, ticari olarak yaygın bir kullanıma sahip olan Nafion membranların bazı özelliklerinin iyileştirilerek yakıt hücresi uygulamalarında daha verimli hale getirilmesi üzerinde önemli çalışmalar gerçekleştirmektedirler[23-29].

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanılacak alternatif membranların taşınması gereken başlıca özellikler şu şekildedir[18,30];

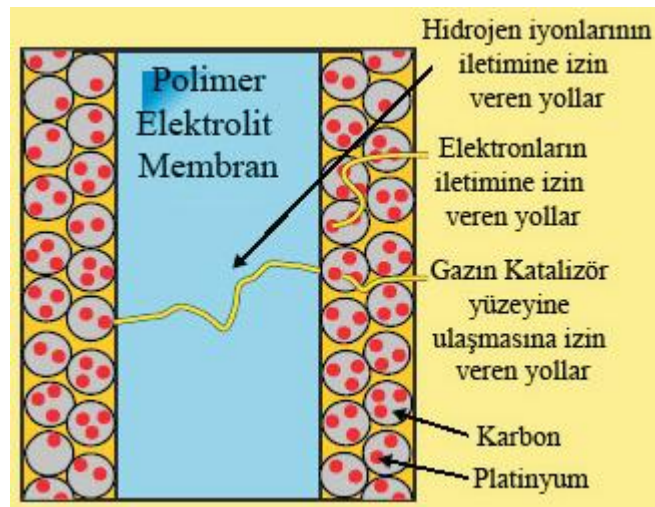
- Yüksek proton iletkenliğine (düşük elektrik direncine) sahip olması,
- Su, yakıt (hidrojen veya metanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
- Çalışma şartlarında kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olması,
- Uygulama sistemlerinde mekanik dayanım ve kararlılık göstermesi,
- Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir.

b) Elektrotlar:

Tüm elektrokimyasal reaksiyonlar, anotta meydana gelen yükseltgenme reaksiyonu ve katotta gerçekleşen indirgenme reaksiyonu olmak üzere iki ayrı tepkimeden oluşur. Anot ve katot birbirinden elektrolit tabakası ile ayrılır. Yükseltgenme reaksiyonunda

gaz haldeki hidrojen, proton iletken elektrolitten geçerek katoda giden hidrojen iyonlarını ve dış devreden katoda gelen elektronları üretir. İndirgenme reaksiyonunda ise, havadan sağlanan oksijen katoda gelir ve burada hidrojen iyonları ve elektronlarla birleşerek su ve atık ısı oluşturur. Bu iki yarı-reaksiyon, polimer elektrolit membran yakıt hücresinin düşük çalışma sıcaklığında oldukça yavaş gerçekleşir. Bu nedenle reaksiyonların hızını arttırmak için hem anot hem de katotta katalizör kullanılması gerekmektedir[19].

Katalizör olarak her iki elektrotta platin katalizör kullanılarak yarı-reaksiyonların yüksek bir oranda gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Platin pahalı bir malzeme olmasına rağmen, bu tür uygulamalar için eşsiz bir malzemedir. Çünkü; platin, H ve O atomlarını kendine bağlayabilir ve aynı zamanda son ürünü elde etmek için bunları tekrar serbest bırakabilir. Örneğin; anot prosesinde H_2 molekülünden ayrılan H atomları platin yüzeyine bağlanırlar ve platin atomları H atomunu iyon ve elektronlarına ayrıştırır. Anotta gerçekleşen bu proseste H atomlarının platine bağlanma kuvvetleri (ne çok zayıf ne de çok güçlü) çok önemlidir ve bu özellik iyi bir katalizörde bulunması gereken en önemli özelliktir. PEM yakıt hücresi için en iyi katalizörü elde etmek platinin pahalı bir malzeme olmasından dolayı önemli bir dezavantaj oluşturmakta ve bu nedenle yakıt hücresi sistemlerinin araştırma-geliştirme çalışmaları içerisinde elektrotlarda kullanılan katalizör malzemelerin maliyetlerinin azaltılması da önemli bir yere sahiptir. Bu amaçla katalizörü mümkün olan en büyük yüzey alanı ile üretmek geliştirilen yöntemler içerisinde en iyi yollardan biridir[19].

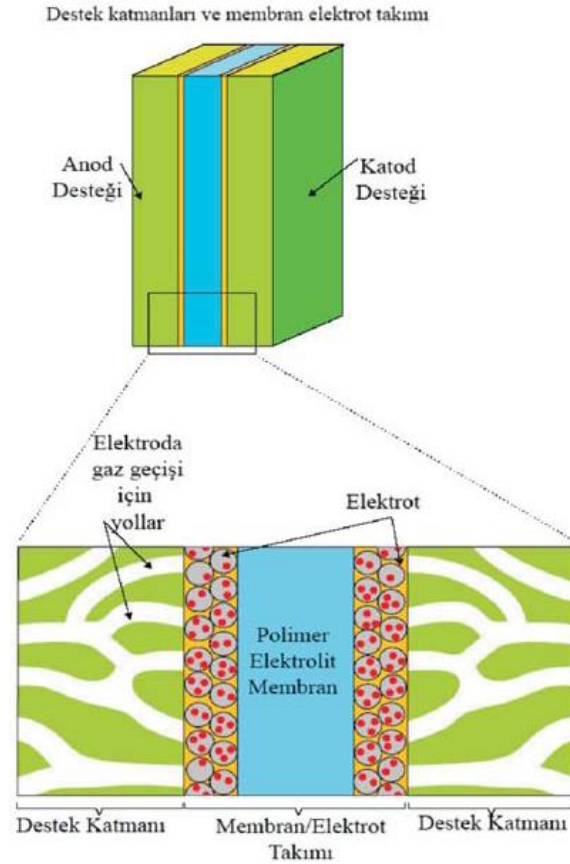


Şekil 2.9: Gözenekli Elektrotlu Polimer Elektrolit Membran[19]

Her bir elektrot, gözenekli yapıdaki karbondan ve bu karbon atomlarına bağlanmış platin atomlarından oluşur (Şekil 2.9). Böylece gaz molekülleri, gözenekli yapıdaki elektrottan geçerek katalizöre ulaşabilir. Burada kullanılan yaklaşık 2 nanometre çapındaki platin katalizör partikülleri, parçacık boyutunun küçük olmasına rağmen birim üniteye düşen parçacık sayısının fazla olması nedeniyle toplam yüzey alanının geniş olmasını sağlarlar. Sonuç olarak, yakıt hücresindeki kimyasal reaksiyonlar elektrolit zarın her tarafında aynı anda ve yüksek verimle gerçekleşir. Katalizörün yüksek orandaki bu dağılımı, yakıt hücresinde önemli ölçüde elektrik akımı üretimini gerçekleştirmeyi sağlar.

c) Gaz Difüzyon Tabakaları & Akım Toplayıcılar & Sızdırmazlık Contaları:

Yakıt hücresinin donanımı olan; gaz difüzyon tabakaları (destek katmanları) (Şekil 2.10) ve akım toplayıcı/akış alanları, bir membrandaki membran/elektrot yığından elde edilebilecek maksimum akıma göre tasarlanmalıdır.



Şekil 2.10: Bir Membran/Elektrot Yığınının Genişletilmiş Kesit Görüntüsünde Yapısal Detayların Görünümü[19]

Gaz difüzyon tabakalarının (Gas Diffusion Layer-GDL) asıl amacı; gaz akış kanallarından gelen reaktanları, katalizör tabakasının aktif yüzeyine homojen olarak difüzyonunu sağlamaktır. Ayrıca, GDL ürün olarak açığa çıkan suyun, elektronların ve reaksiyon ısısının düzgün bir şekilde taşınmasından sorumludur[21]. Destek katmanları olarak da bilinen GDL'den birisi anotta diğeri ise katotta bulunur ve genellikle gözenekli karbon kağıdı ya da karbon kumaştan üretilirler. Kalınlıkları tipik olarak 100-300 mikron (4-12 yaprak kağıt) arasındadır[19]. GDL'in anot ve katot üzerindeki görevi farklıdır. Örneğin; katotta oluşan sıvı haldeki suyun katalizör yüzeyinden kolayca uzaklaştırılması ve taşkın oluşmasının engellenmesi gerekmektedir. Çünkü sıvı haldeki su, katalizör kümelerini bloke eder ve katalizör üzerinden sisteme giren oksijeni engeller. Buna karşın, anot kısmındaki membranın tamamen kurummasının engellenmesi için bir miktar suya sahip olması gerekir ve tüm bu görevleri yerine getiren gaz difüzyon tabakalarıdır[21].

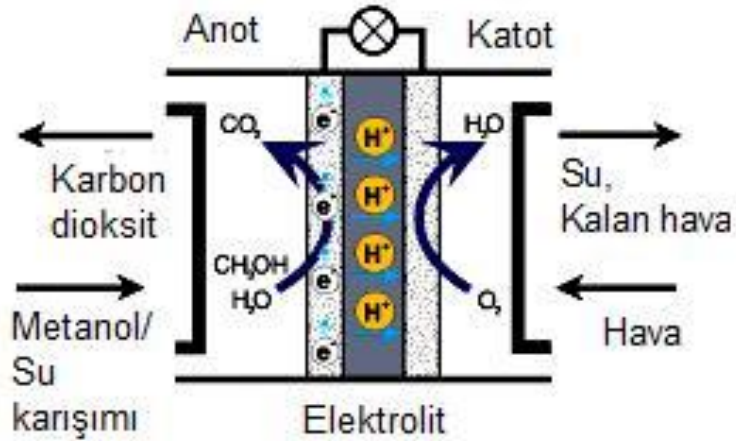
Her bir GDL'in dış yüzeyine sıkıştırılmış ve plaka olarak adlandırılan donanım parçalarının akış alanını düzenlemek ve akım toplayıcı olmak üzere iki ayrı görevi bulunmaktadır. Plakalar; hafif, güçlü, gaz geçirmez ve elektron iletken malzemelerden yapılmaktadır. Bu uygulamalar için kompozit plakalar geliştirilmiş olmasına rağmen, genellikle grafit veya metaller plaka imal edilmesinde kullanılmaktadır. Her bir plakanın ilk görevi gaz akış alanını sağlamaktır. Plakanın GDL'e bakan yüzüne kanallar açılmış ve bu kanallar yakıt hücresinin girişinden çıkışına reaktan gazın taşınmasında kullanılır. Plakadaki akış alanı, kanalların genişliğine ve derinliğine bağlı olarak membran/elektrot yığınının aktif alanı boyunca reaktan gazların dağılımında oldukça etkilidir. Akış alanı tasarımı ayrıca, membrana su sağlanmasında ve suyun katottan uzaklaştırılmasında etkilidir. Her bir plakanın ikinci görevi ise akım toplayıcı olmalarıdır. Hidrojenin oksidasyonu sonucu oluşan elektronlar hücreyi terketmeden önce; anottan, GDL'e ve takiben plakadan geçerek dış devreyi tamamladıktan sonra, katot plakasından hücreyi terketmelidir[19].

Sızdırmazlık contaları, aşırı sıkıştırma ve sızıntıyı engelleme fonksiyonlarını yerine getirirken, kompakt bir tasarım da sağlamalıdır. Bu contaların kalınlığı ve sıkıştırılabilirliği GDL üzerindeki sıkıştırma derecesini belirler[21].

2.5.6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)

Kullandığı yakıtın depolama kolaylığı ve bir reformlayıcıya ihtiyaç duymaması bakımından doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC), günümüzde diğer yakıt hücrelerine oranla daha çok dikkat çekmektedir. Son yıllarda, DMFC uygulamaları için kullanılan polimer elektrolit membranların (Nafion gibi) yakıt olarak kullanılan metanole karşı dayanımının artırılması ile daha yüksek güç yoğunluğu elde edilebileceğinden çok sayıda bilimsel ve teknolojik çalışma yapılmaktadır[23-29]. Ayrıca, yüksek güç yoğunluğu nedeniyle özellikle taşıtlarda ve taşınabilir cihazlarda kullanımı planlanmaktadır.

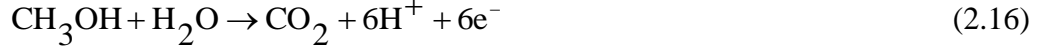
DMFC, PEM yakıt hücrelerinin bir çeşidi olup, yakıt olarak hidrojen yerine metanolün kullanıldığı bir yakıt hücresi türüdür[6]. Proton değişim membranlarının kullanıldığı DMFC, bir ön reformlamaya ve PEMFC’de olduğu gibi yüksek hacimde hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duymadan, metanolün doğrudan kullanımına olanak sağlayan bir yapıya sahiptir ve düşük sıcaklıklarda çalışmaları da mümkündür[31].



Şekil 2.11: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi[32]

Şekil 2.11’ de basit bir gösterimi verilen DMFC’nin çalışma prensibi PEM yakıt hücrelerine benzemektedir. Katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımının anot üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonu sonucu proton, elektron ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar seçici geçirgen olan

polimer elektrolit membrandan geçerek katota göç eder ve burada havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır[33,34]. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen elektronlar, iletken tel ile oluşturulan dış devre geriliminin oluşmasını sağlar ve elektrik üretimine neden olurlar. DMFC uygulamalarında anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir;



DMFC için çalışma sıcaklığı 50-100°C arasındadır[34]. Bu düşük sıcaklık aralığı, küçük ve orta ölçekli uygulamalar için bu yakıt hücresi tipini çekici hale getirmektedir. Günümüzde, pratikte elde edilen verim %45 civarında iken, hedeflenen verim %55 civarındadır[35].

2.5.6.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Bileşenleri ve Özellikleri

Doğrudan metanol yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve bu bileşenlerin özellikleri şu şekilde olmalıdır:

a) Membranlar:

DMFC’de kullanılan polimer esaslı membranların aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenmektedir;

- Yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olması,
- Yüksek proton iletkenliği,
- Metanol molekülleri gibi türlerin geçişine izin vermemesi,
- Yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılık,
- Anot katalizörünün (Rutenyum) düşük oranda geçişi,
- Düşük maliyet[36]

Günümüzde, DMFC uygulamalarında membran seçimini ve çalışmalarını zorlaştıran en önemli problem, metanolün membran üzerinden difüzyon ile anottan katota taşınmasıdır. Gerçekleşen bu difüzyon, verimi üç şekilde düşürmektedir:

1. Katot tarafına taşınan metanol, işe dönüştürülecek enerjiyi kullanarak okside olur ve enerji kaybına neden olur.
2. Anot tarafına beslenen yakıtın azalmasına sebep olarak yakıt veriminin azalmasına sebep olur.
3. Katota taşınan metanol, yüzeydeki katalizörün zehirlenmesine ve inaktif hale geçmesine sebep olarak verim düşüşüne neden olur[37].

DMFC uygulamaları için ticari olarak kullanılan ve beklenen birçok özelliği karşılayan membran Nafion'dur[38]. Ancak, bu membranın yüksek hızla metanol geçişine izin vermesi ve maliyetinin yüksek olması, DMFC uygulamalarında kullanılacak alternatif membranların sentezi üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmesine neden olmuştur. Alternatif membranların yanı sıra, Nafion membranının sahip olduğu olumsuz özelliklerinin iyileştirilmesi (modifiye edilmesi) ve DMFC'de yüksek verimle kullanılabilirliğinin mümkün hale getirilmesi üzerine yapılan çalışmalar da önemli bir yere sahip olmuştur.

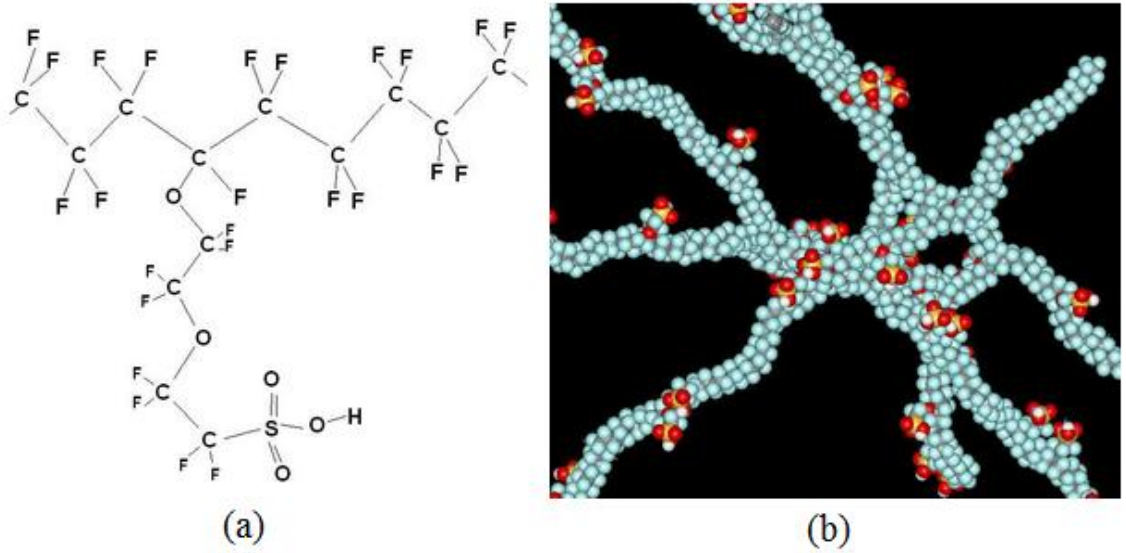
b) Elektrot/Katalizör Tabakaları:

Günümüze kadar gerçekleştirilen birçok çalışmada, DMFC'de anotta oksidasyon verimini arttırıp, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesini sağlayan katalizör atom oranı 50:50 olan Platin:Rutenyum (Pt:Ru) karışımı olmuştur[39]. Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli olması ve maliyetin düşürülebilmesi için az miktarda kullanılabilir olması beklenmektedir. Katot yüzeyinde ise Platin (Pt) katalizörlerin kullanılması durumunda performans artışı gerçekleştirilebilmiştir. Bu katalizörler genellikle, karbon kömürü ile karıştırıldıktan sonra, elektrot yüzeyine püskürtülerek, preslenerek veya yapıştırılarak uygulanmaktadır[37].

2.6. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR (PEM)

Yakıt hücresini oluşturan bileşenler içerisinde; elektrotlar arasına yerleştirilen ve iyonik moleküllerin taşınmasından sorumlu olan elektrolit en önemli bileşendir. DMFC ve PEMFC uygulamalarında elektrolit olarak polimer yapıdaki ince zar kullanılmakta ve bu zarın protonlara karşı seçici geçirgen olması hücreden enerji eldesini sağlamaktadır.

Günümüzde, yakıt hücresi çalışmalarında polimer elektrolit membran olarak yüksek kimyasal dayanıklılık ve iyon iletimi, seçicilik, mekanik dayanım ve suda çözünmeme gibi üstün özellikleri nedeniyle, 1960'lı yıllarda DuPont firması tarafından uzay uygulamaları için üretilen teflon esaslı Nafion membran kullanılmaktadır[40].



Şekil 2.12: (a) DOW firması tarafından üretilen ve PEMFC' de kullanılan Nafion' un yapısı. (b) Bir floropolimer yapısı[36]

Nafion, politetrafloroetilen(PTFE) esaslı bir ko-polimer olup kimyasal yapısı Şekil 2.13 (a)-(b)'de verilmiştir. Şekil 2.13'de kimyasal yapısı verilen Nafion un, florokarbon ana zincirine bağlanmış sülfonik asit (-SO₃H) yan gruplarından oluştuğu görülmektedir. Nafion'un en karakteristik özelliği ise, yapısındaki polimerik florokarbonlardan dolayı hidrofobik ve sülfonik asit gruplarından dolayı hidrofilik bir yapıya sahip olmasıdır[41]. Polimerin florokarbon ana zincirinin(PTFE) sağladığı özellikler:

- *PTFE, hidrofobiktir:* Florokarbon ana zinciri, hidrofilik sülfonat gruplarının (SO_3) etkili bir şekilde geri püskürtülmesini ve gruplaşarak bir araya toplanmasını sağlarlar.
- *PTFE, kimyasallara karşı oldukça dayanıklıdır:* Membranın kendi içindeki yapısı oldukça asidik ve saldırgandır. Hidrokarbon esaslı polimerlerin kullanılması durumunda, hızla bozunma eğilimi gözlenebilir.
- *PTFE, yüksek mekanik dayanıma sahip bir termoplastiktir:* Bu özellik, çok ince membranların üretilmesine, her bir hücrenin kalınlığının azaltılmasına ve yakıt hücresi yığınının güç yoğunluğunun artırılmasına olanak sağlar[36].

Nafion'nun yapısındaki hidrofilik sülfonik asit grupları ise proton iletimini sağlamakla görevlidir. Sülfonik asitler oldukça yüksek asidik yapıda oldukları için proton ve elektronlarına disosiyasyon eğilimleri de yüksektir. Disosiyasyon sonucu açığa çıkan protonlar, membran üzerinden yüklerin taşınmasında rol alırlar. Ayrıca, polimer elektrolit membran üzerinden protonların iletimi ve iyonik grupların disosiyasyonunu desteklemek için membranın su içeriği oldukça önemlidir. Çünkü; membranın yapısındaki su molekülleri protonların transferinin gerçekleştiği hidrofilik kısımlara yerleşerek iletim mekanizmasına destek olmaktadır[36].

PEMFC ve DMFC uygulamalarında yaygın olarak kullanılan perfloro sülfonik asit esaslı Nafion membranlarda proton iletimi Grotthuss mekanizması ile gerçekleşmektedir[42]. Bu mekanizmaya göre protonlar, zayıf hidrojen bağları ile bir su molekülünden diğerine sıçrayarak (hopping) elektrolit boyunca taşınmakta ve böylece proton transferi gerçekleşmektedir[43]. Bu sebeple yakıt hücresinde kullanılan membranların su içeriği hücre performansı için önemli bir parametre oluşturmaktadır.

2.6.1. Nafion Membran Modifikasyonları

Son yıllarda Nafion membranının DMFC'de kullanımını etkileyen metanol geçirgenlik özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla; plazma ya da elektron dalgası ile Nafion yüzeyinin bombardıman edilmesi [44,45], organik [46,47] ve inorganik [48-50] malzemeler kullanılarak hibrit kompozit membranların hazırlanması ve çok tabakalı membranların hazırlanması [51] gibi birçok çalışma yapılmıştır. Günümüzde de bu konudaki araştırmalara devam edilmektedir.

Xing ve diğ., Nafion®115 membran yüzeyine kitosan ve fosfotungstik asit arasında oluşturulmuş proton-iletken polielektrolit komplekslerin kaplanması ile yüzeyi modifiye edilmiş Nafion membran hazırlamışlardır. Kaplanan tabakanın homojen ve kalınlığının yaklaşık 900 nm civarında olduğunu tayin etmişlerdir. Hazırladıkları modifiye Nafion membranın proton iletkenliği ($0,078 \text{ S.cm}^{-1}$), orijinal Nafion membrana ($0,085 \text{ S.cm}^{-1}$) göre çok az miktarda düşerken, metanol geçirgenlik değerinin %41 oranında iyileştirilmesini sağlamışlardır. Modifiye Nafion ile yapılan tek hücre performans testleri sonucunda, açık devre gerilimini (OCV) 0,73 V ve azami güç yoğunluğunu (P_{\max}) 58 mW cm^{-2} olarak tayin etmişlerdir. Bu değerlerin orijinal Nafion membran ile elde edilen performans değerlerinden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir[23].

Pan ve diğ., Nafion®112 membranının yüzeyine yüklü Pd partiküllerinin ve Nafion iyonomerlerinin sırasıyla birleştirilmesi aracılığıyla çok tabakalı Nafion membranları hazırlamışlardır. Ortalama 1,8 nm boyutundaki yüklü Pd partiküllerini, poli(dialildimetilamonyum klorit) (PDDA) iyonik polimer varlığında bir alkol (etanol) ile metalik iyonların indirgenmesi sonucu elde etmişlerdir. Çok tabakalı Nafion membranın ilk tabakasının birleştirilmesinden sonra elde edilen Pd yükleme miktarını $0,63 \mu\text{g/cm}^2$ ve Pd nano-partiküllerinin yüzey kaplamasını ise %22 olarak bulmuşlardır. Nafion membran yüzeyine 5 tabaka kaplanmasından sonra, Pd yüklemesinin $2,86 \mu\text{g/cm}^2$ 'ye ulaştığını tespit etmişlerdir. Hazırladıkları çok tabakalı kompozit membranların proton iletkenliklerini orijinal Nafion membran ile karşılaştırdıklarında çok az miktarda bir düşüş gözlemiş, metanol geçirgenliğinin ise %99,14 oranında azaldığını tespit etmişlerdir[24].

Hang ve diğ., hibrit nano-partiküllerin özel bir türünü Nafion matriks içine dahil ederek kompozit membran oluşturmuşlardır. Bu hibrit nano-partikülleri; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlenmiş, silika çekirdek (<10 nm) ve yoğun olarak aşılınmış oligomerik iyonomer tabakasından oluşan bir çekirdek-kabuk yapısına sahip olacak şekilde hazırlanmışlardır. Sentezlenen kompozit membranların proton iletkenliklerindeki önemli gelişmenin yanı sıra, metanol geçirgenliklerinin de orijinal Nafion ile karşılaştırıldığında yaklaşık 4 kat azaldığını tayin etmişlerdir. Kompozit membranların tek hücre membran-elektrot grubu (MEA) performans testleri sonucunda

ise; 50°C’de orijinal Nafion’a göre 1,8 kat, 80°C’de ise 1,5 kat daha iyi güç yoğunluğu elde etmişlerdir[25].

Brandell ve Ainla, çözeltili fazından sentezlenen polibenzimidazolün (PBI) Nafion membranların içine difüzyonunu farklı konsantrasyonlar ve kurutma sıcaklıklarında, Nafion-PBI kompozitleri hazırlamışlardır. Bazı denemelerde Nafion’un yapısındaki SO₃H gruplarının örtülmesi için dietil amin ile muamele gerçekleştirmiş ve böylece difüzyon boyunca polimerler arasındaki güçlü asit-baz etkileşimlerinden korunma sağlamışlardır. Membranlardaki PBI varlığını FT-IR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Membranların performansını, yüzey iletkenliği ve metanol geçirgenliği aracılığıyla incelemişler ve performans oranının (iletkenlik/metanol geçirgenliği oranı) orijinal Nafion ile karşılaştırılmasıyla %50 artış gösterdiğini tayin etmişlerdir[26].

Kim ve diğ., poli(4-vinil piridin) (P4VP) kullanarak Nafion[®]117 membranın yüzeyinde iyonik çapraz bağlı bir yapı (sülfonik asit-piridin kompleksi) oluşturarak yüzey modifikasyonu işlemini gerçekleştirmişlerdir. Modifiye membranlardaki P4VP içeriğini, farklı konsantrasyonlardaki (ağırlıkça %1, 3, 5, 7) P4VP/N-metil piroolidon (NMP) çözeltileri içerisine farklı sürelerde (1/6, 1, 3, 5 dakika) daldırarak kontrol etmişlerdir. Daldırma süresi ve daldırma çözeltilerinin konsantrasyonunun artışının, P4VP içeriğinin ve düşük çözelti konsantrasyonlarında P4VP kalınlığının artmasına neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Fakat yüksek çözelti konsantrasyonlarında (%5, 7 gibi), P4VP’nin yapıya girişini engelleyen asit-baz komplekslerinin oluşması nedeniyle P4VP kalınlığının neredeyse sabit kaldığını (~0,9-1µm) tespit etmişlerdir. Modifiye membranların proton iletkenlik ve metanol geçirgenlik değerlerinin orijinal Nafion membrana göre daha düşük olduğunu ve bu iki değer daldırma süresi ve çözelti konsantrasyonunun artışı ile azaldığını tayin etmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, Nafion[®]117 membranının yüzeyinde ince bir P4VP tabakasının varlığında yüksek proton iletkenliği elde edildiği ve metanol geçirgenliğinin ise P4VP ağırlık yüzdesinin üstel bir fonksiyonu olarak azaldığı bildirilmiştir[27].

Li ve Zhang, Nafion[®]117 membranını oksidant olarak H₂O₂ kullanarak, 3,4-etilendioksitiyofenin “in situ” (yerinde) kimyasal polimerizasyonu aracılığıyla modifiye etmişlerdir. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)-Nafion membranların metanol

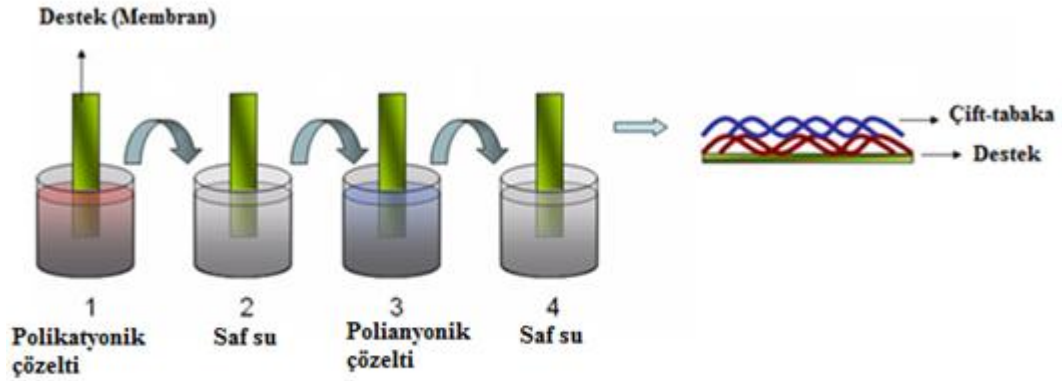
geçirgenliği ve proton iletkenliklerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemiş ve tüm modifiye membranlarda proton iletkenliği için Arrhenius-türü bağımlılığı tayin etmişlerdir. 60°C’de Nafion®117 membran ile karşılaştırdıklarında, modifiye membranların metanol geçirgenlikleri %30-72 oranında azalırken, proton iletkenliklerinin ise %4-58 oranında azaldığını tespit etmişlerlerdir. Performans testleri sonucunda, modifiye membranın maksimum güç yoğunluğunu 48,4 mW/cm², Nafion®117 membranın ise 37 mW/cm² olarak tespit etmişlerdir[28].

Wei ve diğ., plazma tekniklerini kullanarak Nafion membranın yüzey modifikasyonunun gerçekleştirilmesi üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Argon (Ar) ve karbon tetraflorür (CF₄) kullanarak gerçekleştirdikleri plazma modifikasyonları sonucunda, her iki yöntemde de Nafion membranın su tutma, mekanik dayanım ve ısı kararlılık gibi özelliklerinin önemli ölçüde etkilenmeden yüzey modifikasyon işleminin gerçekleştirildiğini bildirmişlerdir. CF₄ plazması ile modifiye edilmiş Nafion membran yüzeyinin, Ar ile işlem görmüş olana göre, daha hidrofobik bir yapıda ve daha düşük metanol geçirgenliğine sahip olduğunu tayin etmişlerdir. CF₄ plazma şartlarını deneysel bir tasarımdan faydalanarak optimize etmiş ve metanol geçirgenliğini %74 oranında düşüğünü, iletkenlik değerinin tüm denemeler için yaklaşık 1,2x10⁻³ S/cm seviyesinde olduğunu tespit etmişlerdir[29].

2.6.2. Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer) Yöntemi ile Membran Modifikasyonu

2.6.2.1. Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer)(LbL) Yöntemi

Layer-by-Layer tekniğinin temelini, yüzeyi yüklendirilmiş desteklerin (genellikle negatif yüklü) elektrostatik olarak sırasıyla katyonik (pozitif) ve anyonik (negatif) yüklü polielektrolitlerle kaplanması oluşturmaktadır[52,53]. LbL tekniğinin deneysel uygulaması için basit bir gösterim Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.13: Yüzeysel yüklü desteğin (membran) üzerine polikasyon ve polianyon çözeltilerinin ardışık olarak kaplanması ile çok tabakalı ince bir filmin oluşturulmasının şematik gösterimi[54]

Layer-by-Layer tekniğinde; yüzeysel yüklü bir desteğin, ardışık olarak karşıt yüklü iki polielektrolitin sulu çözeltilerine daldırılarak elektrostatik kuvvetler aracılığıyla kaplanması gerçekleştirilmektedir. 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[55]. Tabakalı kaplama yöntemine ait ilk çalışmalar 1990'lı yıllarda G. Decher[56-57] tarafından gerçekleştirilmiş ve takip eden yıllarda bu yöntemin farklı uygulamalar için kullanılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar da bildirilmiştir.

LbL tekniği; herhangi bir şekil veya türdeki yüzeylere kaplama işleminin gerçekleştirilebilmesine olanak sağlaması, çok yönlü uygulama olanağı sunması ve en önemlisi de basit bir uygulama tekniği olmasından dolayı, bu yöntemle elde edilen çok tabakalı filmler çok geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır[58]. Bu uygulama alanları içerisinde; sensörler[59], doğrusal olmayan optikler[60], fotoaktif filmler[61] ve ilaç dağıtımı[62,63] gibi birçok teknolojik malzemenin üretimi yer almaktadır. Ayrıca bugüne kadar LbL tekniğini kullanarak gaz ayırma[64], pervaporasyon[65] veya mikrofiltrasyon[66] gibi farklı uygulama alanlarına sahip membran sistemlerinde kullanılmak üzere çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

LbL tekniğinin yakıt hücresi uygulamalarında kullanımına ait ilk çalışma 2005 yılında Paula T. Hammond'un grubu tarafından bildirilmiştir[67]. Son yıllarda, LbL tekniğinin kullanılması ile yakıt hücresi uygulamaları için çok tabakalı kompozit membranların ve MEA sistemlerinin hazırlanmasına yönelik birkaç çalışma mevcut olup, bu konudaki geliştirme çalışmaları devam etmektedir. LbL yöntemi ile 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 proton iletkenlik'e 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 katod tarafına metanol geçişinin etkin bir biçimde azaltılması,
4. Konvansiyonel polimer membran hazırlama ve yüzey modifikasyon yöntemlerine göre daha ucuz ve kolay uygulanabilir olması.

2.6.2.2. *LbL Yönteminin Kullanılması ile Gerçekleştirilen Nafion Membran Modifikasyonları*

Tabakalı kaplama tekniğinin kullanılması ile, DMFC uygulamaları için Nafion membranın metanol geçirgenlik özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışma sayısı oldukça az olup dünya genelinde saygın birkaç araştırma grubu bu konuda çalışmalar yapmaktadır.

Kang ve diğ., Nafion membran üzerinden metanol geçişini azaltmak amacıyla, LbL tekniğini kullanarak Nafion membran üzerine kil-nanokompozit ince filmleri kaplamışlardır. Çok tabakalı ince filmlerin Nafion yüzeyinde oluşturulması sırasında, polikasyon tabaka olarak iyonik poliasetilen, polianyon tabaka olarak ise dağıtılmış saponit partiküllerinin sulu süspansiyonunu kullanmışlardır. Çok tabakalı filmlerin UV-vis absorpsiyon yoğunluğunun lineer artış göstermesine bağlı olarak, dağıtılmış kil nano-tabakaları ve iyonik poliasetilen tabakalarının destek üzerine başarılı bir şekilde kaplandığını belirtmişlerdir. Ayrıca, çok tabakalı filmlerin TEM görüntüsü ile kil tabakalarının film yüzeyine paralel olarak yerleştiğini ve nano kompozit tabakaların yüzeye düzenli olarak kaplandığını gözlemişlerdir. 0,1 µm kalınlığındaki 20 tabakalı

nanokompozit filmlerin Nafion membran yüzeyine kaplanması ile metanol geçişinin orijinal Nafion membrana göre yaklaşık %50 oranında azaldığını, bunun yanı sıra proton iletkenlik değerinin çok fazla değişmediğini saptamışlardır[68].

Kang ve diğ. başka bir çalışmada ise, polikasyon olarak aminlenmiş poli(eter sülfon) (APES) ve polianyon olarak sülfolanmış poli(eter sülfon) (SPES) kullanarak Nafion membran üzerine LbL tekniği ile çok tabakalı filmleri kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Nafion yüzeyinde APES ve SPES tabakalarının lineer bir şekilde kaplandığını UV-vis spektroskopisi ile tayin etmişler ve ince çok tabakalı filmlerin membran yüzeyine kaplanması sonucunda metanol geçirgenliğinin orijinal Nafion membrana göre %78 oranında azaltıldığını belirtmişlerdir. Ayrıca, farklı metanol konsantrasyonu (1M, 5M, 8M) ve sıcaklıklarda (30°C ve 60°C) gerçekleştirdikleri performans testleri sonucunda, yüksek metanol konsantrasyonu varlığında (8M) modifiye edilmiş Nafion membranın performansının orijinal Nafion membrana göre 2,5 kat daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır[69].

Jiang ve diğ., LbL tekniğini kullanarak Nafion membran yüzeyine zıt yüklü polielektrolitlerin kaplanması sonucu elde ettikleri ince bir çok tabakalı filmin metanol geçişini engellediğini bildirmişlerdir. Nafion®1135 membran yüzeyine kaplanan çok tabakalı ince filmin, kaplama sayısına bağlı olarak lineer bir artış gösterdiğini UV-vis spektroskopisi ile tayin etmişlerdir. Ayrıca, 30°C’de gerçekleştirdikleri proton iletkenlik testleri sonucunda, membran yüzeyine kaplanan tabaka sayısına bağlı olarak iletkenliğin önemli bir düşüş göstermediğini tespit etmişlerdir. Nafion membran üzerine 8 tabaka kaplamadan sonra elde edilen iletkenlik düşüşünü %15 oranında olduğunu, buna karşın metanol geçirgenlik değerinin tabaka artışı ile %30 oranında azaltıldığını bildirmişlerdir. Hücre performans testleri sonucunda ise, modifiye edilmiş membranın güç yoğunluğunun %42 oranında artırıldığı sonucuna ulaşmışlardır[70].

Hammond ve diğ., yüksek oranda sülfolanmış poli(2,6-dimetil 1,4-fenilen oksit) (sPPO) ve farklı türdeki polikasyon çözeltilerinin LbL tekniği aracılığıyla Nafion membran üzerine kaplanması sonucunda yüksek iyon iletkenliği ve düşük metanol geçirgenliğine sahip, mekanik olarak kararlı membranlar hazırlamışlardır. Polikasyon olarak poli(dialil dimetil amonyum klorit) (PDAC) kullanılması ve çalışma şartlarının optimize edilmesi

durumunda Nafion membranının proton iletkenlik değerine benzer şekilde iletkenlik değeri (35,3 mS/cm) elde etmişlerdir. Ayrıca elde edilen LbL ince filmlerin, Nafion membran ile kıyaslandığında, metanol geçirgenliğini 2 kat azalttığını tespit etmişlerdir. PDAC/sPPO polielektrolit çiftlerinin Nafion membran üzerine kaplanmasının ardından gerçekleştirdikleri performans testleri sonucunda, orijinal Nafion membrana göre performans değerinde %50 oranında artış gözlemlemişlerdir[71].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Polialilamin hidroklorit (PAH) (M_w : 15000)	Sigma-Aldrich
Polistiren sülfonik asit sodyum tuzu (PSS) (M_w : 70000)	Sigma-Aldrich
Polivinil sülfat potasyum tuzu (PVS) (M_w : 170000)	Sigma-Aldrich
Nafion [®] 117 membran (Kalınlık: 175 μ)	Sigma-Aldrich
Nafion [®] 112 membran (Kalınlık: 45 μ)	Sigma-Aldrich
Sodyum klorür (NaCl)	Fluka
Magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	Fluka
Hidroklorik asit (HCl) (%37)	Riedel-de Haen
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck
Hidrojen peroksit (H_2O_2) (%35)	Merck
Sülfat asidi (H_2SO_4) (%95-97)	Riedel-de Haen
Metanol (CH_3OH) (%99,7)	Riedel-de Haen

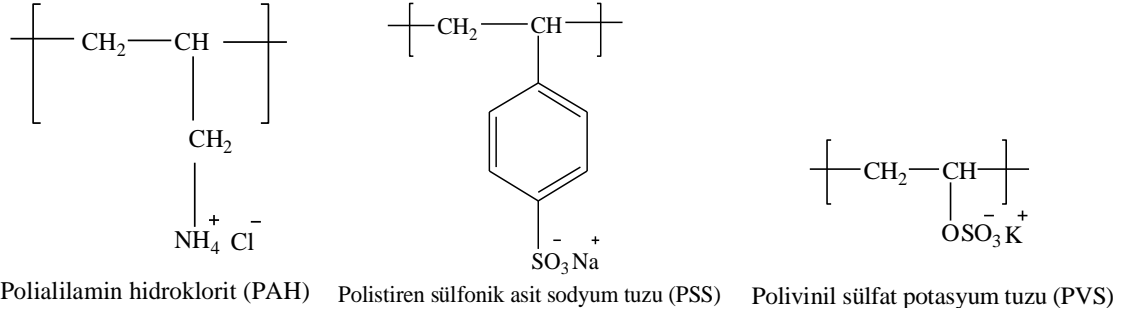
3.2. LBL YÖNTEMİ İLE ÇOK TABAKALI KOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Tabakalı kaplama (Layer-by-Layer, LbL) yöntemi kullanılarak Nafion membranının sırasıyla katyonik ve anyonik polielektrolit çözeltilerine daldırılmasıyla üstün metanol bariyer özellik gösteren çok tabakalı kompozit membranlar hazırlanmış ve çalışma şartlarının kompozit membranların özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca optimize LbL kaplama koşullarını belirlemek amacıyla aşağıdaki parametreler incelenmiştir:

- Polielektrolit çözeltilerinin konsantrasyonunun etkisi,
- Polielektrolit çözeltilerinin pH değerinin etkisi,
- Membran desteğin polielektrolit çözeltilerine daldırılma süresinin etkisi,
- Polielektrolit çözeltileri içerisinde tuz varlığının etkisi,
- Farklı polielektrolit türlerinin etkisi,
- Farklı membran destek kullanımı.

3.2.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

Çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması sırasında kullanılacak olan ve Şekil 3.1’de kimyasal yapısı verilen anyonik ve katyonik polielektrolitlerin ultra saf su içerisindeki çözeltileri hazırlanarak kaplama çalışmalarında kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Çalışmalarda Kullanılan Katyonik ve Anyonik Polielektrolitlerin Kimyasal Yapısı[72]

3.2.1.1. Deneysel Şartların Optimizasyonu İçin Kullanılan Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu konuda gerçekleştirilen çalışmaların son derece kısıtlı olması nedeniyle, ilk olarak LbL deneysel kaplama koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında model sistem olarak, katyonik polielektrolit için polialilaminhidroklorid (PAH) ve anyonik polielektrolit için polistirensülfonik asit sodyum tuzu (PSS) kullanılmıştır. Bu denemelerde anyonik polielektrolit çözeltisi olarak PSS kullanımının iki ayrı nedeni bulunmaktadır: (i) Nafion destek üzerine kaplamanın gerçekleşip gerçekleşmediğinin UV-vis spektroskopisi ile takip edilebilmesi, (ii) Polimer yapısındaki sülfonik asit grupları nedeniyle Nafion üzerinde bir iletkenlik köprüsü oluşturarak, proton iletkenliğini kolaylaştıracağı öngörülmüştür.

Polielektrolit çözeltileri hazırlanırken, kaynaklarda belirtilen 10^{-1} – 10^{-3} monomol aralığı tercih edilmiş ve 3 farklı konsantrasyonda polielektrolit çözeltileri hazırlanmıştır[72,73]. Monomol olarak ifade edilen konsantrasyon değeri, tekrarlayan monomer zincirinin molekül ağırlığını ifade etmektedir[74]. Polimer elektrolitlerin hazırlanmasında çözücü olarak, iletkenliği 25°C 'de $18.2 \text{ m}\Omega$ olan ultra saf su kullanılmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polielektrolit çözeltilerinden suda zor çözünen anyonik polimerlerin homojen olarak dağıtılabilmesi ve çözüldürülebilmesi için çözeltiler ultrasonik banyo içerisinde yaklaşık 1 saat süreyle karıştırılmışlardır. Çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan ultra saf su cihazı ve ultrasonik banyonun görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.2 ve 3.3). Homojen polielektrolit çözeltilerin pH ayarları, membran kaplama işleminden önce 1N hidroklorik asit (HCl) ve 1N sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit çözeltilerinin pH değerlerinin kompozit membranlar üzerindeki etkisini incelemek amacıyla anyonik/katyonik polielektrolit çözeltisinin iyonizasyon derecesine göre iki farklı pH değerinde (pH=1,8 ve 5,5) çalışılmıştır.



Şekil 3.2: Ultra Saf Su Cihazı



Şekil 3.3: Ultrasonik Banyo

3.2.1.2. Tuz İçeren Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

Kompozit membranların hazırlanması için LbL deneysel şartlarının optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda; optimum polielektrolit konsantrasyonu, pH değeri ve daldırma süresi belirlenmiştir. Takiben tuz içeren çözeltilerin (yani ilave iyonik kuvvet varlığı) kullanılması halinde hazırlanacak kompozit membranların özelliklerinin incelenmesi sistematik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, polielektrolit çözeltilerinin pH ve konsantrasyon değerleri sabit tutularak, iki farklı konsantrasyonda (0,1M ve 1M), iki farklı tür tuz (NaCl ve MgCl₂) polielektrolit çözeltisine ilave edilmiştir. Tuz içeren çözeltiler, tuz içermeyen polielektrolit çözeltilerinin hazırlanması esnasında kullanılan deneysel prosedür takip

edilerek hazırlanmıştır. Prosedürdeki tek farklılık pH ayarının tuz ilavesi gerçekleştirildikten sonra yapılmasıdır.

3.2.1.3. Farklı Tip Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

LbL yöntemi kullanılarak hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların özellikleri üzerinde farklı tür polielektrolitlerin etkisini incelemek amacıyla, Şekil 3.1’de kimyasal yapısı verilen anyonik polielektrolit olarak polivinilsülfat potasyum tuzu (PVS) kullanılmıştır. Polielektrolit çözeltisinin hazırlanması için kullanılan deneysel prosedür daha önce belirtildiği şekildedir. Ancak PVS kullanılarak hazırlanan anyonik polielektrolit çözeltilerinin konsantrasyon değeri 10^{-2} monomol olarak seçilmiştir.

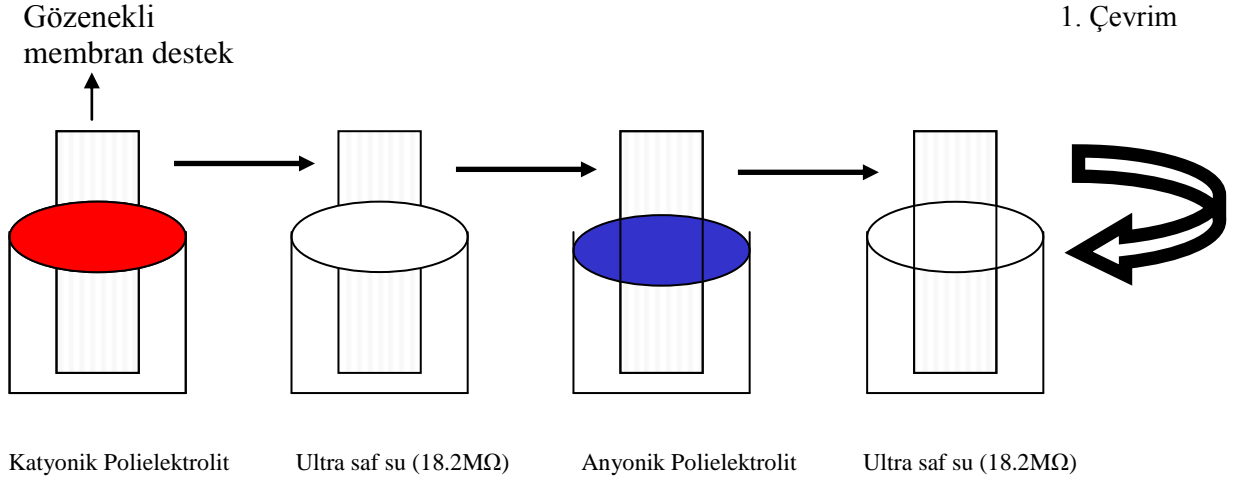
3.2.2. Membranların Kimyasal Yöntemle Hidrofilize Edilmesi ve LbL Yöntemi İle Kaplanması

Ticari Nafion membranların (Nafion[®] 112 ve Nafion[®] 117) sırasıyla katyonik ve anyonik polielektrolitlerle kaplanabilmesi için öncelikle membran destek yüzeylerinin kimyasal yöntem kullanılarak hidrofilize edilmesi gerekmektedir. Kimyasal yöntem ile hidrofilizasyon işlemi kaynaklarda belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir[28,55,75]. Buna göre, yapılacak analize bağlı olarak belirli boyutlarda kesilen membranların yüzeyi, önce ağırlıkça %5’lik H₂O₂’de 80°C’de 30 dakika, takiben ultra saf su içerisinde 80°C’de 30 dakika ve ağırlıkça %8’lik H₂SO₄ içerisinde 80°C’de 30 dakika, son olarak da yine ultra saf su içerisinde işleme tabi tutularak hidrofilize edilmiştir. Membranların boyutları, analiz için kullanılan sistemlerin boyutlarına göre seçilmiştir. Örneğin; UV analizi için kullanılacak membranın boyutu 3x3 cm, AC analizi için ise 2x2,5 cm ve metanol geçirgenlik testi için 4x4 cm (optimizasyon için kullanılan test sisteminde) ve 2x2 cm (optimizasyon çalışmalarından sonra kullanılan test sisteminde) olarak belirlenmiştir.

Hidrofilize edilen membran desteğin LbL yöntemi ile sırasıyla katyonik ve anyonik polielektrolitlerin sudaki çözeltilerinin içine daldırılmasıyla kompozit membranların hazırlanması aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiş ve Şekil 3.4’de basit bir gösterim verilmiştir.

1. Hidrofilize desteğin katyonik polielektrolit çözeltisinde bekletilmesi,
2. Ultra saf su içinde bekletme,

3. Hidrofilize desteğin anyonik polielektrolit çözeltisi içinde bekletilmesi,
4. Ultra saf su içinde bekletme.



Şekil 3.4: LbL yöntemi ile membran desteğin sırasıyla kationik ve anyonik polimer elektrolitlerle kaplanması

Bu çevrim, istenen kaplama sayısına bağlı olarak tekrarlanabilir. LbL yöntemi kullanılarak hazırlanan Nafion esaslı kompozit membranlar özelliklerinin değişmemesi amacıyla N_2 akımından geçirilip, analizleri gerçekleştirilene kadar inert bir ortamda saklanmıştır.

Tuz içeren polielektrolit çözeltileri ile membranların kaplanması işlemi de benzer adımları içermektedir. Diğer bir seri çalışmada tuz ilavesi yapılmış polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ince kompozit tabakaların Na^+ formundan H^+ formuna dönüşümünün sağlanması için 1N HCl içerisinde 1 saat süreyle bekletilmiş ve takiben yaklaşık 1 saat ultra saf su içerisinde yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutulan membranlar benzer şekilde N_2 'den geçirilerek analizleri yapılana kadar inert ortamda saklanmıştır.

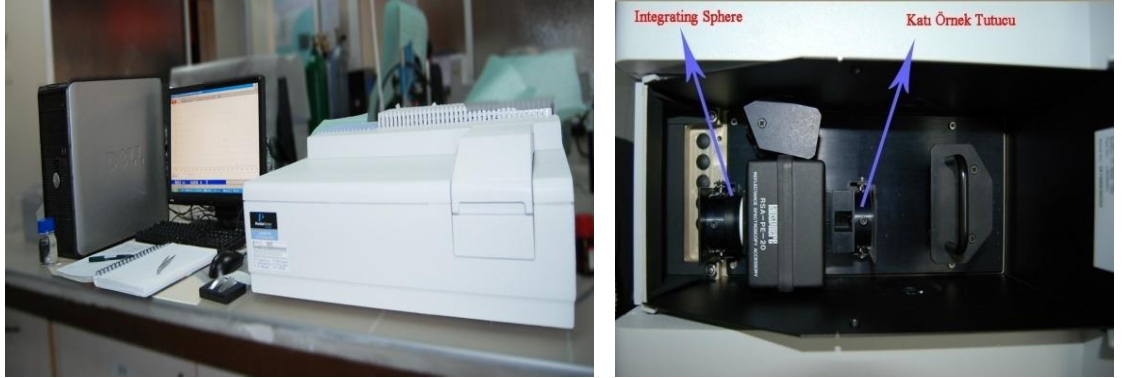
3.3. ANALİZLER İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.3.1. UV-visible Spektroskopi Analizi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-vis) absorpsiyon spektroskopisi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının

ölçülmesi olarak tanımlanmaktadır. Işık şiddetinin azalması, absorplanmanın arttığını göstermektedir. UV-vis spektroskopisi genellikle çözeltilerdeki moleküller veya inorganik iyon komplekslerin ölçümünde kullanılmaktadır. Ancak katıdan ölçüm yapılmasını sağlayan bileşenlerle birlikte de kullanılmaktadırlar. Işık kaynağı olarak döteryum ve tungsten lamba içermektedirler. Birçok molekül UV veya vis dalga boylarını absorplarlar, farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplamaktadır. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından oluşmaktadır[76].

UV-visible spektroskopisi çok tabakalı kompozit membranların hazırlanmasında, polielektrolit tabakaların Nafion membran yüzeyine kaplanmasını ve kaplama kalınlığının gelişimini takip etmek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 3.5’ de analizlerde kullanılan Perkin Elmer Lambda 35 marka UV-visible spektroskopisi ve doğrudan katıdan ölçüm yapılmasını sağlayan “integrating sphere” parçası görülmektedir. Analizi yapılacak kompozit membranlar, 190-1100 nm dalga boyu aralığında incelenmiş ve belirli dalga boyu aralıklarında gösterdikleri absorbans değerleri tayin edilerek kaplama gelişimi takip edilmiştir.



Şekil 3.5: UV-vis spektrofotometresi ve “integrating sphere” parçası

3.3.2. Proton İletkenlik (Empedans) Analizi

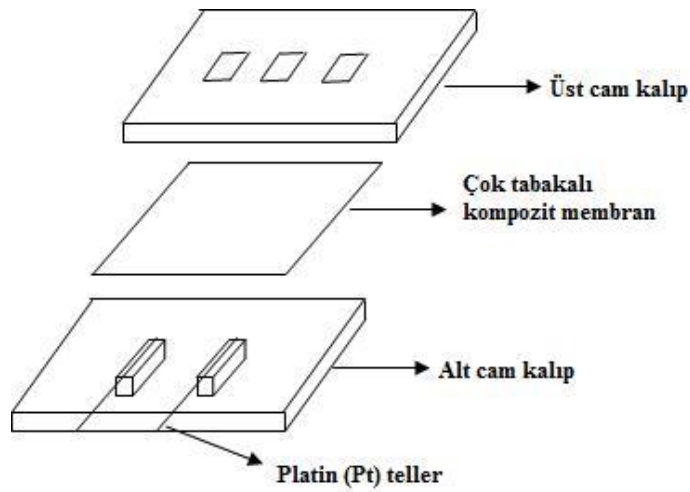
Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan membranlarda aranılan en önemli özellik yüksek proton iletkenliği olmasından dolayı hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik testlerinin gerçekleştirilmesi önem kazanmaktadır. İletkenlik ölçümleri, AC Empedans Spektroskopisi ile membranın kalınlığı yönünde iki nokta (two probe) veya

dört nokta (four probe) ölçüm tekniği ile yapılmaktadır. Fakat iki nokta ölçümleri, daha kolay uygulanması ve daha kararlı sonuçlar vermesi nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır[77].

Hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların proton iletkenliği ölçümleri, Solartron 1260 Frekans Yanıtı Analizörü (Frequency Response Analyzer-FRA) ve Solartron 1296 Dielektrik Arayüz (Dielectric Interface) (Şekil 3.6) kullanılarak 20 MHz-1 Hz frekans aralığında, 10 mV akım altında, oda sıcaklığında ($22^{\circ}\text{C} \pm 1$) ve ultra saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir. İki nokta yöntemi kullanılarak proton iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği hücreye ait basit bir gösterim Şekil 3.7’ de verilmiştir.



Şekil 3.6: Proton İletkenlik Ölçüm Sistemi



Şekil 3.7: Two probe yöntemi ile AC iletkenlik ölçümünün gerçekleştirildiği sistem

Empedans spektroskopisi analizi sonucunda elde edilen veriler Z-view programı kullanılarak işlenmiş ve Nyquist eğrileri çizdirilerek direnç değerleri tespit edilmiştir. Takiben, direnç verileri kullanılarak proton iletkenlik değerleri aşağıda verilen (3.1) eşitliğinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

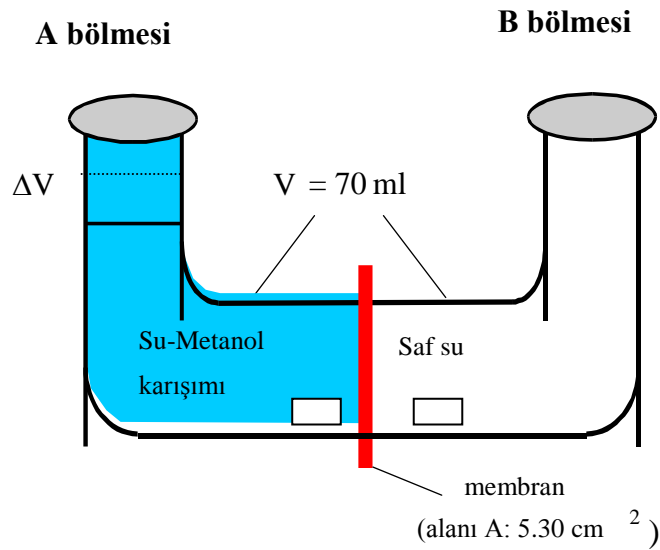
$$\sigma = \frac{L}{R \times A \times d} \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

- σ : Proton iletkenliği ($S.cm^{-1}$)
- L : Pt elektrotlar arasındaki mesafe (cm)
- d : Membranın kalınlığı (cm)
- A : Membran yüzey alanı (cm^2)
- R : Kütle Direnci ($\Omega.cm^{-1}$)

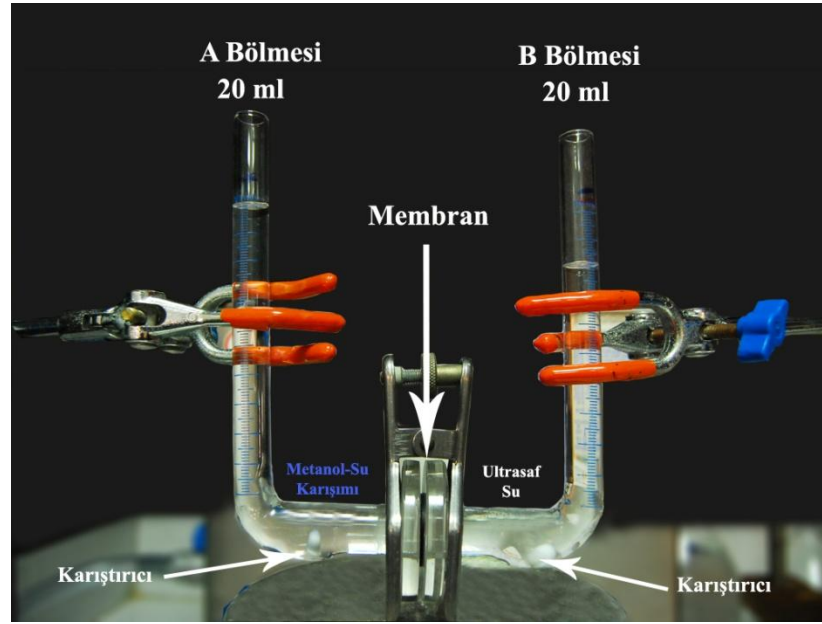
3.3.3. Metanol Geçirgenlik Testleri

Metanol geçirgenlik testleri Şekil 3.8’de gösterilen “U” şeklindeki özel olarak tasarlanmış difüzyon hücresi kullanılarak, kaynaklarda [27,78] belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Optimizasyon çalışmalarında kullanılan Metanol Geçirgenliği Test Hücresi

Tez çalışmaları sırasında metanol geçirgenlik testleri için iki adet difüzyon hücresi kullanılmıştır. İki hücre arasındaki farklar, membran aktif alanı, kullanılan metanol çözeltisinin hacimleri ve konsantrasyonlarıdır. Ön denemelerde kullanılan özel tasarlanmış difüzyon hücresinde, membran alanı $5,3 \text{ cm}^2$, metanol çözelti hacmi 70 mL ve metanol konsantrasyonu 5M olarak belirlenmiştir. Optimizasyonundan sonra ise kullanılan difüzyon hücresinin boyutu küçültülerek membran alanı 2 cm^2 'ye, çözelti hacimleri 20 mL'ye düşürülmüş ve konsantrasyon değeri (10M) artırılmıştır.



Şekil 3.9: Optimizasyon çalışmalarından sonra kullanılan difüzyon hücresi

Şekil 3.9'da verilen metanol geçirgenlik test sistemi optimizasyon çalışmalarından sonra kullanılan difüzyon hücresidir. İki bölme içeren difüzyon hücresinin B bölümü ultra saf su ile A bölümü ise aynı hacimdeki 10 M metanol çözeltisi ile doldurulmuştur. Analizi yapılacak membran, bu iki bölme arasına yerleştirilmiş ve sızdırmazlık sağlamak amacıyla cam bölmeler arasına o-ring konularak sistem sıkıca birleştirilmiştir. Difüzyon hücresinin her iki bölümündeki sıvılar deneme boyunca karıştırılarak olası bir konsantrasyon polarizasyonunun önlenmesine çalışılmıştır. Metanol bölümünden ultra saf su bölümüne difüzlenen metanol miktarı (yani su bölümündeki metanol konsantrasyonu) zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıda verilen (3.2) eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$C_{B(t)} = A \times P \times C_{A_0} \frac{(t - t_0)}{V_B \times L} \quad (3.2)$$

Bu denklemde;

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

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

V_B : B bölmesindeki sıvının hacmi (mL),

A : Membranın alanı (cm²),

L : Membranın kalınlığı (cm),

P : Geçirgenlik hızı (cm²sn⁻¹).

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

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

Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM), malzemelerin yüzey ve kesitlerinin, yüksek oranda büyütmelemlerle morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır[79].

Nafion membran yüzeyine kaplanan tabakaların kalınlıklarının ve oluşumlarının gözlenmesi amacıyla JEOL/JSM-6335F marka FE-SEM cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompozit membranlar kurutulduktan sonra sıvı azot içerisinde dondurulmuş ve bir kesit alan elde etmek için kırıldıktan sonra Altın-Paladyum karışımı ile 10 nm kaplanmış ve görüntüleri çekilmiştir.

3.3.5. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion membranların ısıl kararlılıkları Şekil 3.10’da görülen, Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazı ile tayin edilmiştir.



Şekil 3.10: Termal analizlerin gerçekleştirildiği TG/DTA sistemi

Vakum etüvünde 65°C’de 4 saat boyunca kurutulan orijinal Nafion membranların ve hazırlanan kompozit membranların, azot akımı altında, 25°C-800°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak ısıtma hızı ile TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.6. İyon Değişirme Kapasitesi

Tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların ve orijinal Nafion membranın iyon değişim kapasiteleri tespit edilmiştir. Bu amaçla, öncelikle tüm membranlar vakum etüvünde 65°C’de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Takiben yaklaşık 0,1 gr kompozit membran yaklaşık 50 mL doymuş NaCl çözeltisine daldırılarak 48 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılmış ve membran yapısındaki protonların tuzdaki Na iyonları ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Takiben açığa çıkan protonlar, 0,01 N’lik NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titrasyon edilmiş ve aşağıda verilen (3.3) eşitliği kullanılarak iyon değişim kapasitesi (IEC) değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{IEC} = \frac{V \times M}{m_{\text{örnek}}} \quad (3.3)$$

Bu denklemde;

V: Harcanan titrant (NaOH) hacmi,

M: Titrantın (NaOH) molar konsantrasyonu,

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

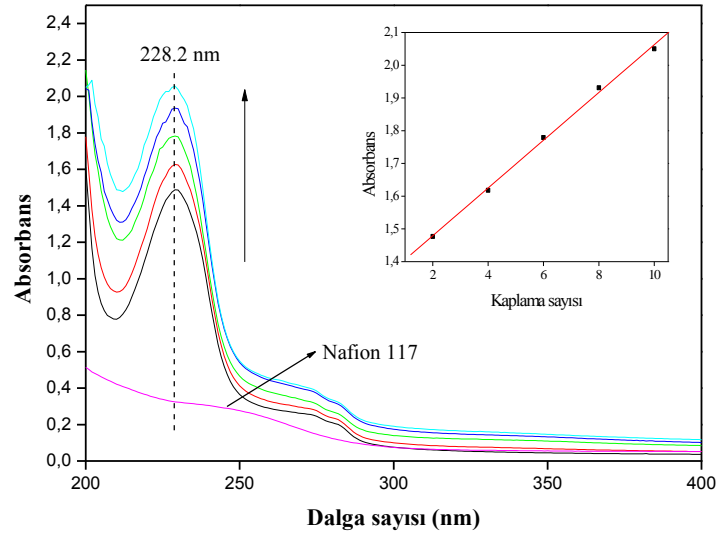
4. BULGULAR

4.1. UV-VİS ANALİZİ BULGULARI

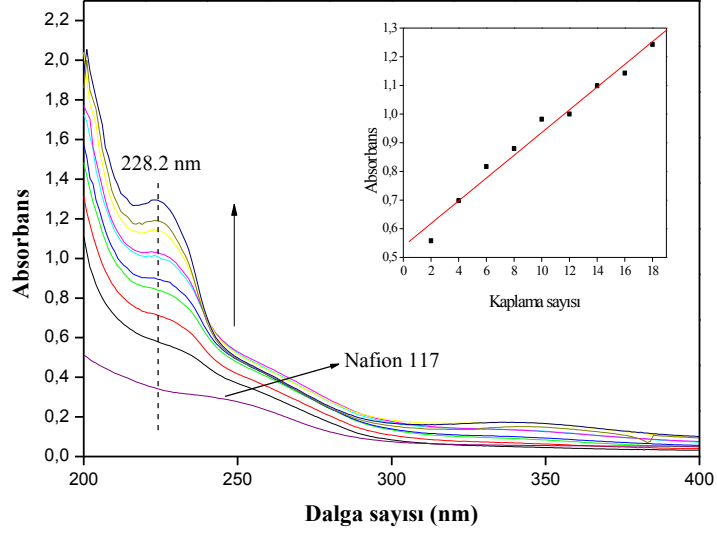
Nafion membran üzerine polielektrolit çözeltilerinin LbL tekniğiyle kaplanması ile hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların yüzeyindeki tabaka oluşumunun, gelişiminin ve çalışma şartlarının bu tabakalar üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla UV-vis analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Konsantrasyonunun Etkisi

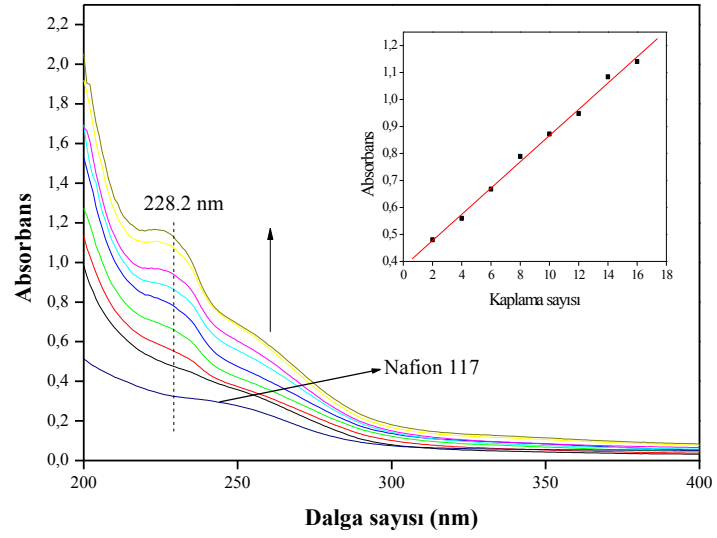
Kullanılan polielektrolit çözeltilerinin konsantrasyonunun kaplama kalınlığı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, 3. bölümde belirtildiği üzere PAH/PSS sistemi model olarak tespit edilmiş ve polielektrolit çözeltilerinin pH değeri 1.8 civarında sabit tutularak, 10^{-1} , 10^{-2} ve 10^{-3} monomol olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler ile kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak Nafion®117 membran üzerine kaplanan tabakaların UV-vis spektralleri Şekil 4.1-4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.1: 10^{-1} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=1,8) ile 10 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektralleri ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (Ok yönünde ikiyeşer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)



Şekil 4.2: 10^{-2} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH= 1,8) ile 18 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (Ok yönünde ikiyeşer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)



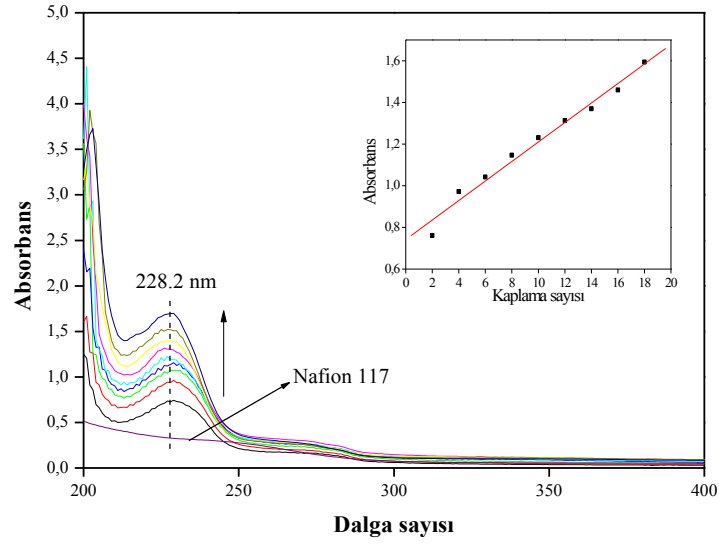
Şekil 4.3: 10^{-3} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH= 1,8) ile 16 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (Ok yönünde ikiyeşer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)

PAH/PSS kompozit membranlardaki UV absorbands piki yaklaşık 228 nm'de olup, bu pik PSS yapısındaki kromofor yapısından kaynaklanmaktadır[55]. PAH, UV alanında şeffaf olduğundan dolayı, herhangi bir absorbands değeri göstermemektedir. Bu sebeple, UV absorbandsında meydana gelecek artış, yüzeye kaplanan PSS miktarından kaynaklanmaktadır[55].

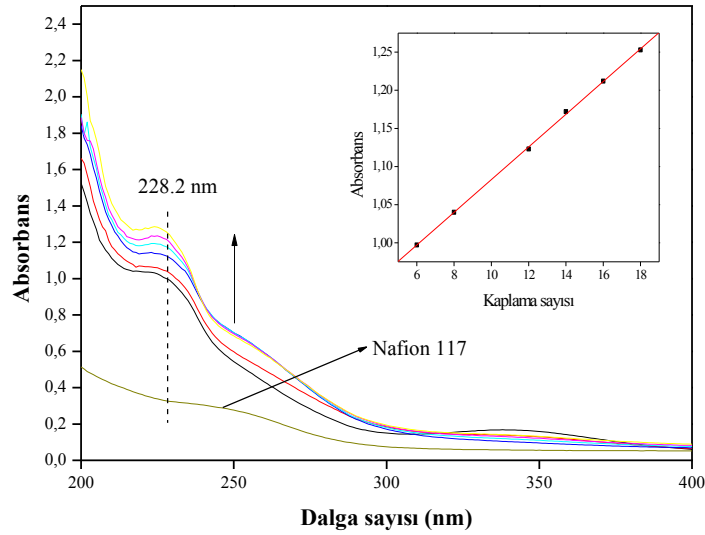
Tüm şekillerden (Şekil 4.1-4.3) görüleceği üzere Nafion membran üzerine kaplanan tabaka sayısının artışı ile birlikte absorbands değeri lineer bir artış göstermektedir. Bu davranış farklı konsantrasyondaki polielektrolit çözeltilerinin hepsinde, kaplamanın lineer olarak geliştiğini göstermektedir. Konsantrasyondaki artışın absorbands değeri üzerindeki etkisi incelendiğinde, konsantrasyon artışı ile yüzeye adsorplanan PSS polielektrolit tabakalarının kalınlığının arttığı ve buna bağlı olarak absorbands değerlerinde de artış olduğu gözlenmiştir. Sırasıyla absorbands değerleri $10^{-1} > 10^{-2} > 10^{-3}$ monomol konsantrasyonunda polielektrolit kullanımı şeklinde artmaktadır.

4.1.2. Polielektrolit Çözeltilerinin pH'nın Etkisi

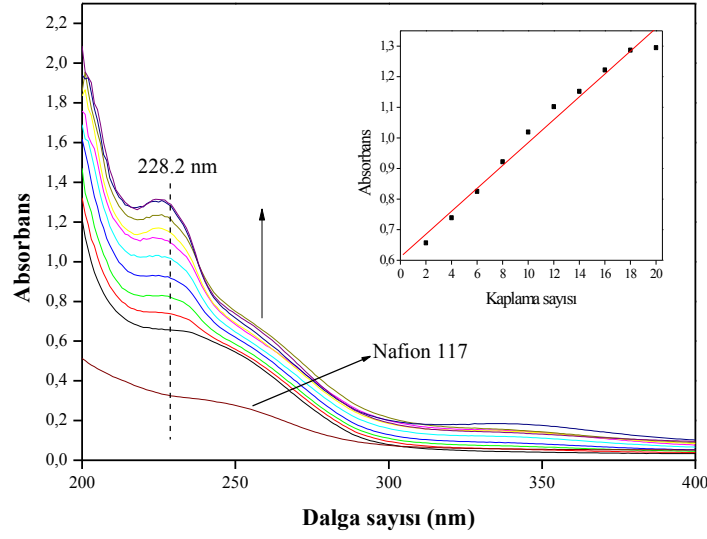
LbL kaplama koşulları arasında kullanılan polielektrolit çözeltilerinin konsantrasyonları yanında pH değerleri kaplama tabaka kalınlıklarının ayarlanmasında son derece önemlidir. Zayıf polielektrolit çözeltilerinin pH değerinin değiştirilmesi ile iyonizasyon derecesinin, çok tabakalı kompozit membranların kalınlıkları üzerindeki etkileri Rubner [80] tarafından detaylı biçimde incelenmiştir. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polielektrolit çözeltilerinden PSS'in pH'ı 1,8 olarak sabit tutulmuş, PAH'ın pH değeri ise 5,5 olarak değiştirilerek Nafion®117 membran yüzeyinde kaplama kalınlıklarının değişimi incelenmiş ve UV spektraları Şekil 4.4-4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.4: 10^{-1} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH= 5,5/1,8) ile 18 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (Ok yönünde ikişer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)



Şekil 4.5: 10^{-2} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH= 5,5/1,8) ile 18 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (Ok yönünde ikişer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)

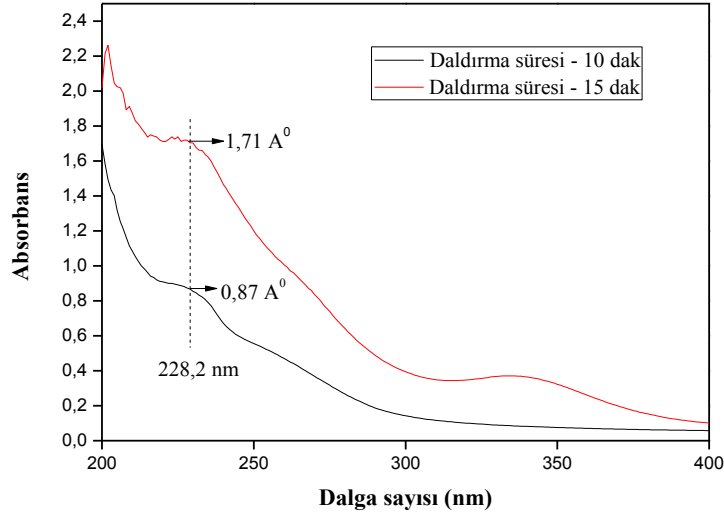


Şekil 4.6: 10^{-3} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH= 5,5/1,8) ile 20 tabaka kaplanmış kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (Ok yönünde ikişer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)

Tüm şekillerden (Şekil 4.4-4.6) görüleceği üzere PAH çözeltisinin pH'nın 5,5 olması durumunda hazırlanan kompozit membranlar, pH'nın 1,8 olduğu duruma göre daha düşük absorbans değerleri sergilemektedirler. Diğer bir ifadeyle, pH'nın düşük olduğu polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan tabakaların daha kalın olduğu absorbans değerlerinden anlaşılmaktadır. pH değerinin yükselmesi durumunda absorbans değerindeki bu düşüşün sebebi, kaynaklarda [72] da açıklandığı şekilde, PAH'ın pKa değerinin 8-9 civarında olması nedeniyle, düşük pH değerlerinde bu polielektrolit tam olarak protonize olabilmekte, dolayısıyla daha fazla PSS grubunu elektrostatik olarak bağlayabilmektedir. pH'nın 5,5 olduğu durumda ise PAH kısmen protonize olduğundan göreceli olarak daha az PSS ile elektrostatik etkileşime girerek yüzeye kaplanabilmektedir. Bu sebeple daha düşük absorbans değerleri gözlenmektedir. Ancak, UV spektralarından görüldüğü üzere, düşük konsantrasyon değerlerinde (10^{-2} ve 10^{-3} monomol) yüzeye kaplanan tabakanın kalınlığı pH değerinden bağımsız bir şekilde davranış sergilemektedir.

4.1.3. Polielektrolit Çözeltilerine Daldırma Süresinin Etkisi

LbL kaplama koşullarını ve kaplama kalınlıklarını etkileyen önemli parametrelerden bir diğeri de membran desteği polielektrolit çözeltilerine daldırma ve yıkama süresidir. Bu nedenle daldırma süresinin etkisini incelemek üzere 10^{-3} monomol konsantrasyonundaki ve pH değeri 1,8 olan PAH/PSS polielektrolitleri kullanılarak iki farklı daldırma süresi (10 ve 15 dakika) ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların UV-vis spektralleri Şekil 4.7'de verilmiştir.

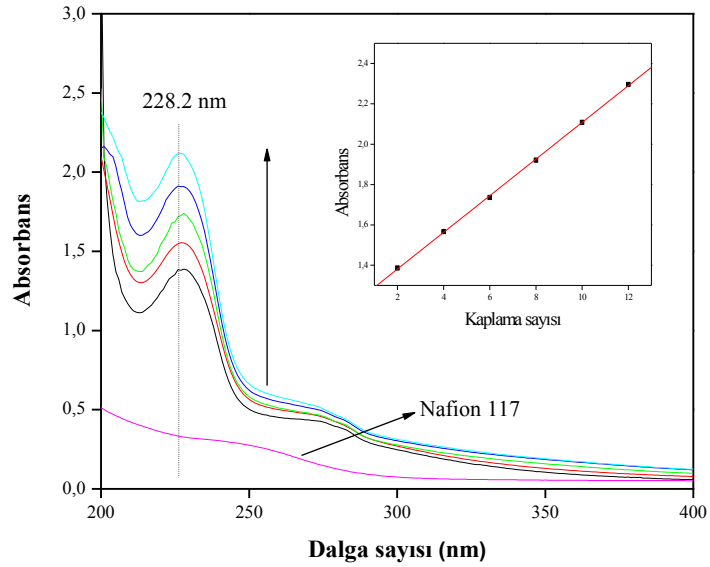


Şekil 4.7: 10^{-3} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH=1,8) kullanılarak 10 ve 15 dakikalık daldırma süresi ile 10 tabaka kaplanmış çok tabakalı kompozit membranların UV-vis spektralleri

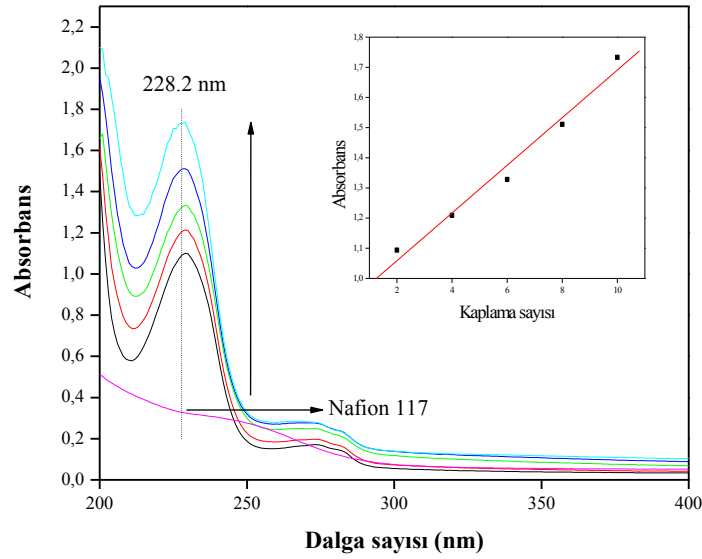
Nafion®117 membranının yüzeyine 10 tabaka kaplama yapılması ile hazırlanan kompozit membran için absorbans değeri, 10 dakikalık daldırma süreleriyle 0,87 civarında iken, 15 dakikalık daldırma süresinde 1,71 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.7'de verilen UV-vis spektrasından da görüldüğü üzere, daldırma süresinin artmasına bağlı olarak yüzeye elektrostatik olarak bağlanan katyonik ve anyonik polielektrolitlerin miktarında artış meydana gelmektedir. Denemelerde proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği parametrelerini daha iyi optimize edebilmek amacıyla düşük daldırma sürelerinde çalışmalar uygun bulunarak, takip eden çalışmalarda 10 dakikalık daldırma süresi ile kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. Polielektrolit Çözeltilerine Tuz İlavesinin Etkisi

Farklı molar konsantrasyonda tuz içeren polielektrolit çözeltileri kullanılarak Nafion®117 membranı üzerine LbL yöntemi ile çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması sırasında, membran üzerindeki tabaka gelişimi UV analizi ile gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit çözeltilerine farklı molar konsantrasyonda tuz ilavesinin tabaka kalınlığına etkisini incelemek amacıyla 1M ve 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile 2-10 tabaka arasında yüzeyi kaplanan Nafion membranın UV-vis spektralleri Şekil 4.8 ve 4.9’da görülmektedir.



Şekil 4.8: 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile 10 tabaka kaplama sonucu hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektrarı ve kaplama sayısına bağı olarak absorbans değerleri (10^{-1} monomol, pH=1,8) (Ok yönünde ikişer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)



Şekil 4.9: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile 10 tabaka kaplama sonucu hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (10^{-1} monomol, pH=1,8) (Ok yönünde ikiyeşer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)

Şekil 4.8 ve 4.9'dan görüleceği üzere, membran yüzeyine kaplanan tabaka sayısının artışı ile absorbans değeri de lineer olarak artış göstermektedir. Bu durum hidrofilyze Nafion yüzeyindeki polielektrolit tabakaların gelişiminin düzenli olduğunun bir kanıtı olarak değerlendirilir. Tuz konsantrasyonunun tabaka kalınlığına etkisini incelemek amacıyla grafiklerdeki verilere bakıldığında 1M ve 0,1M NaCl içeren polielektrolit çözeltileri ile kaplanan membranların 228,2 nm'de yüzeyinden okunan absorbans değerleri sırasıyla 2,29 ve 1,73 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre, tuz konsantrasyonundaki artışın daha kalın bir tabaka eldesine sebep olduğu söylenebilir[81]. Bu durum, polielektrolit çözeltilerine tuz ilavesinin polimer zincirlerinin karşılıklı elektrostatik itme gücünü azaltması ve böylece polimer zincirlerinin daha da kalın bir hale gelmesinden kaynaklanmaktadır[73].

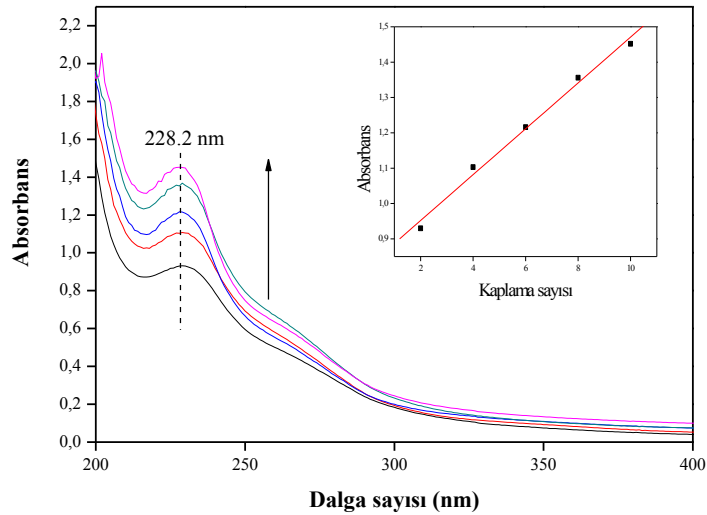
4.1.5. Farklı Polielektrolit Etkisi

LbL tekniği kullanılarak çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması sırasında kullanılan polielektrolitlerin yük yoğunlukları elde edilen çok tabakalı kompozit membranların özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Bu nedenle katyonik polielektrolit (PAH) değiştirilmeksizin, anyonik polielektrolit olarak polivinil sülfat

potasyum tuzu (PVS) kullanılarak optimum LbL kaplama şartlarında denemeler gerçekleştirilmiş ve hazırlanan kompozit membranların yüzeylerinde gerçekleşen kaplamanın oluşumu incelenmiştir. Ancak, anyonik polielektrolit olarak PVS'in kullanıldığı tabakalı kaplama çalışmalarında ne PAH ne de PVS'in UV bölgede pik vermemesi nedeniyle, UV spektroskopisi ile takibi mümkün olmamıştır. Bu nedenle, kaplamanın gerçekleşmesinden emin olabilmek için PAH/PVS çözeltilerinden hazırlanan 30 tabakalı kompozit membranın SEM analizi gerçekleştirilmiş ve Nafion membranın her iki yüzeyinde de homojen olarak LbL kaplamanın olduğu tespit edilmiştir. SEM analizi sonuçları Bölüm 4.4'te sunulmuştur.

4.1.6. Farklı Membran Destek Kullanımının Etkisi

Gerçekleştirilen çalışmalar içerisinde farklı membran destek kullanımının elde edilen kompozit membranın özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Farklı membran destek olarak Nafion®112 membran kullanılarak, yüzeye kaplanan polielektrolit tabakasının oluşumu ve gelişiminin tayin edilmesi amacıyla UV-vis analizi gerçekleştirilmiştir. PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinin membran yüzeyine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranın UV spektrası Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: 10^{-1} monomol PAH/PSS çözeltileri (pH= 1,8) ile Nafion® 112 membran üzerine 10 tabaka kaplama ile hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektrası ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerleri (Ok yönünde ikişer tabaka aralıklarla ölçüm alınmıştır)

Farklı membran destek kullanılmasındaki amaç; aynı yapıya sahip, farklı kalınlıklardaki membran desteklerin kullanılması durumunda hazırlanan kompozit membranların kaplama özelliklerinin ve kaplama miktarına bağlı olarak membran kalınlığının yakıt hücresi performans kriterlerine uygunluğunun incelenmesidir. Bu sebeple iki farklı kalınlıktaki Nafion membran (Nafion[®]117, 175 μ ve Nafion[®]112, 45 μ) tercih edilerek denemelerde kullanılmıştır.

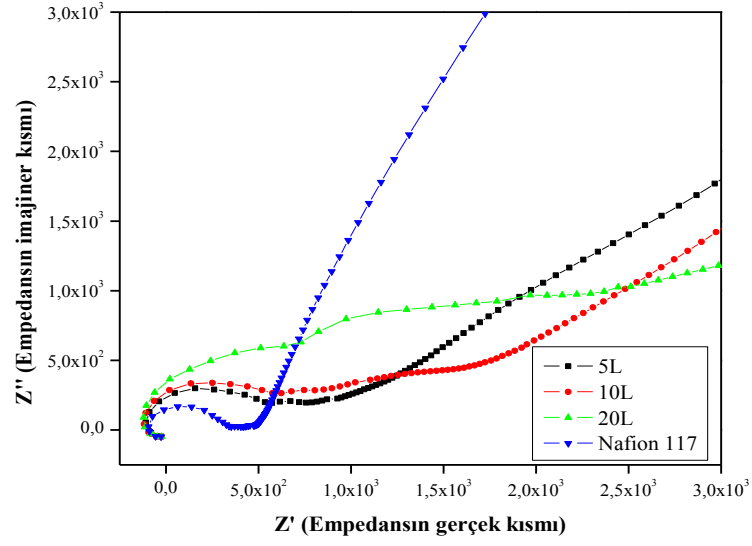
Yukarıda verilen UV-vis spektrasında görüldüğü üzere, kaplanan tabaka sayısının artışı ile absorbans değeri de lineer artış göstermektedir. Aynı kaplama koşullarında Nafion[®]117 membran için elde edilen UV-vis spektrası (Şekil 4.1) ile karşılaştırıldığında yüzeye kaplanan tabakaların absorbans değerinin daha düşük olduğu yani kaplanan tabakaların kalınlığının daha az olduğu görülmektedir. Bu durum, Nafion[®]112 yüzeyinde göreceli olarak daha az yüklü sitenin bulunması şeklinde açıklanabilir.

4.2. PROTON İLETKENLİK (EMPEDANS) ANALİZİ BULGULARI

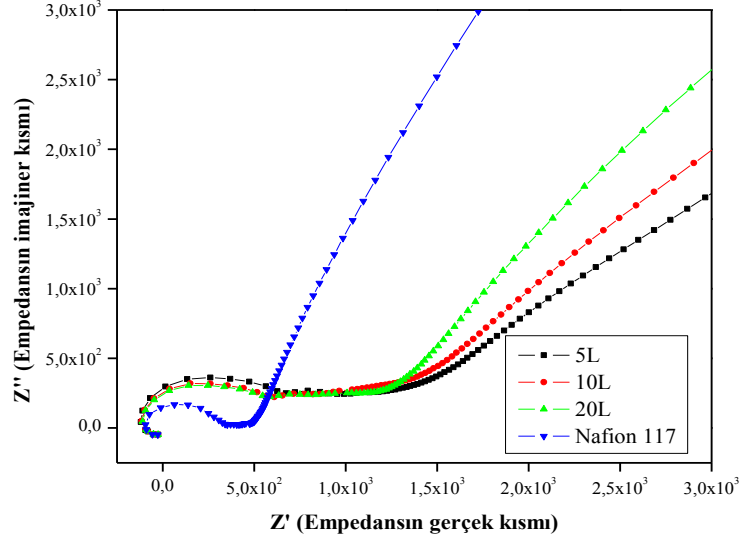
Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan polimer elektrolit membranların hücre performansını en çok etkileyen parametre proton iletim özelliğidir. Bu nedenle tabaka oluşumları UV-vis spektroskopisi ile takip edilen çok tabakalı kompozit membranların Bölüm 3.3.2’de belirtildiği şekilde gerçekleştirilen AC analizi sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri kullanılarak gösterdikleri direnç değerleri tayin edilmiştir. Takiben (3.1) no’lu eşitlik kullanılarak kompozit membranların proton iletkenlikleri hesaplanmıştır.

4.2.1. Farklı Konsantrasyondaki Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları

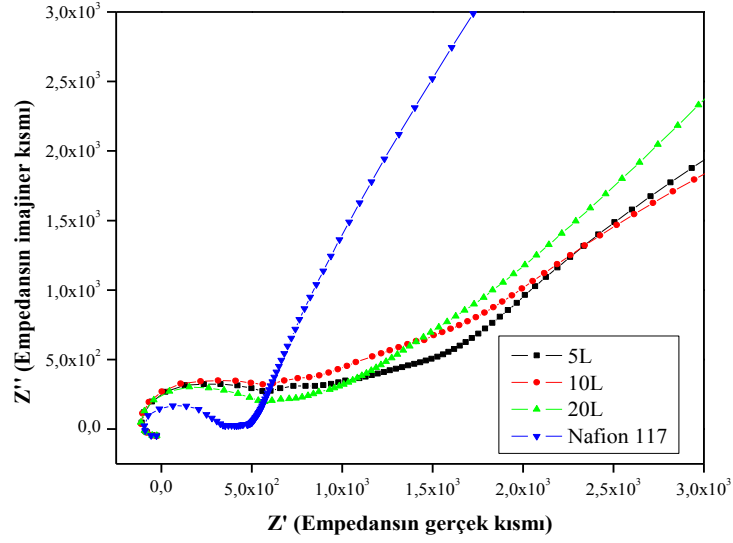
Şekil 4.11-4.13’de katyonik polielektrolit çözeltisinin pH’ı 1,8’de sabit tutularak 3 farklı konsantrasyonda, 5,10 ve 20 tabakalı PAH/PSS-Nafion kompozit membranları için Nyquist eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.11: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH= 1,8)



Şekil 4.12: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-2} monomol, pH= 1,8)



Şekil 4.13: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-3} monomol, pH= 1,8)

Şekil 4.11-4.13'den görüleceği üzere işlem görmemiş Nafion[®] 117 membrana göre LbL yöntemiyle hazırlanan çok tabakalı kaplanmış kompozit membranların daha yüksek direnç, diğer bir deyişle düşük iletkenlik gösterdikleri tespit edilmiştir. UV-vis sonuçlarında da gözlemlediğimiz şekilde, daha yüksek konsantrasyondaki polielektrolit çözeltileri ile çalışılırken daha kalın tabakaların meydana gelmesine bağlı olarak, tabakaların kalınlığının artmasıyla daha düşük proton iletkenliği değerlerine neden olabileceği düşünülmüştü. Ancak ilginç olarak, 10^{-1} monomol konsantrasyondaki polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membranların daha düşük konsantrasyondaki (10^{-2} ve 10^{-3}) polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membranlara göre daha yüksek proton iletkenliği değeri gösterdikleri tespit edilmiştir. 10^{-1} monomol çözeltilerinden hazırlanan membranların daha yüksek iletkenlik sergilemelerinin, anyonik polielektrolit çözeltisinin (PSS) yapısındaki sülfonik asit gruplarının ince tabaka içerisinde yük yoğunluğunun artmasına neden olmasıyla birlikte, iyon geçişine yardımcı olacak bir etki yaratmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir[82]. Örnek olarak 10^{-1} ve 10^{-3} monomol konsantrasyonunda PAH/PSS elektrolitlerinin kullanımıyla Nafion[®] 117 üzerine 20 tabakanın kaplanması durumunda iletkenlik değerleri sırasıyla 5,4 ve 3,1 mS/cm olarak hesaplanmıştır.

AC analizi sonucunda elde edilen Nyquist eğrilerinden faydalanılarak tayin edilen direnç değerlerinin kullanılması ile hesaplanan proton iletkenlik değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı konsantrasyonlardaki polielektrolit çözeltileri ile çok tabakalı kaplanmış kompozit membranların proton iletkenlik değerleri

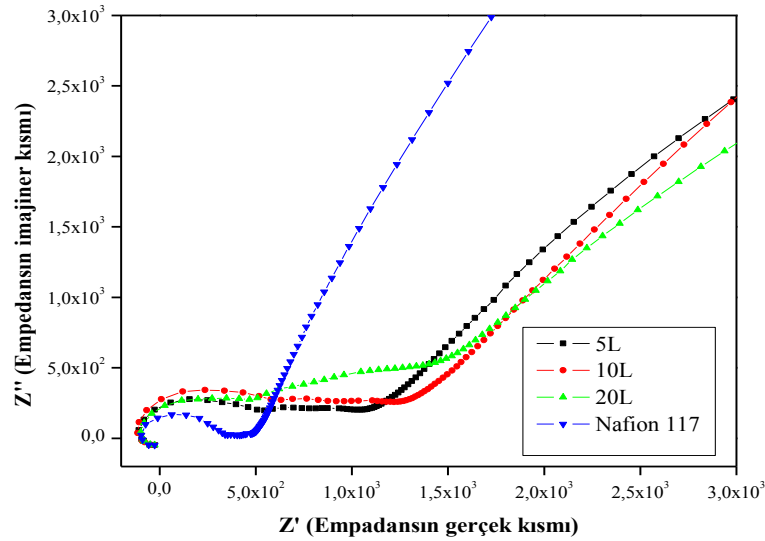
Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ)
PAH/PSS (pH=1,8/1,8)		(mS/cm) (25±1°C)
10 ⁻¹ monomol	5	19,7
	10	13,7
	20	5,4
10 ⁻² monomol	5	18,4
	10	7,5
	20	5,7
10 ⁻³ monomol	5	15,1
	10	6,4
	20	3,1
Nafion® 117	-	37,7

Hidrofilizasyon işlemi görmemiş Nafion®117 membranın su içerisinde 25°C’de iletkenlik değeri 37,7 mS/cm olarak hesaplanmıştır. 5 tabakalı kompozit membranların proton iletkenlik değerleri 19,7–15,1 mS/cm olarak değişmektedir. Sonuç olarak, 5 tabaka kaplanması durumunda Nafion membranın proton iletkenlik değerinin yaklaşık yarısına düştüğü görülmektedir. Proton iletimindeki bu düşüşün sebebi, Nafion membran yüzeyinde meydana gelecek tabakalar vasıtasıyla gözeneklerin kapanması ve bu tabakaların da proton iletimine karşı direnç göstermesi olarak açıklanabilir.

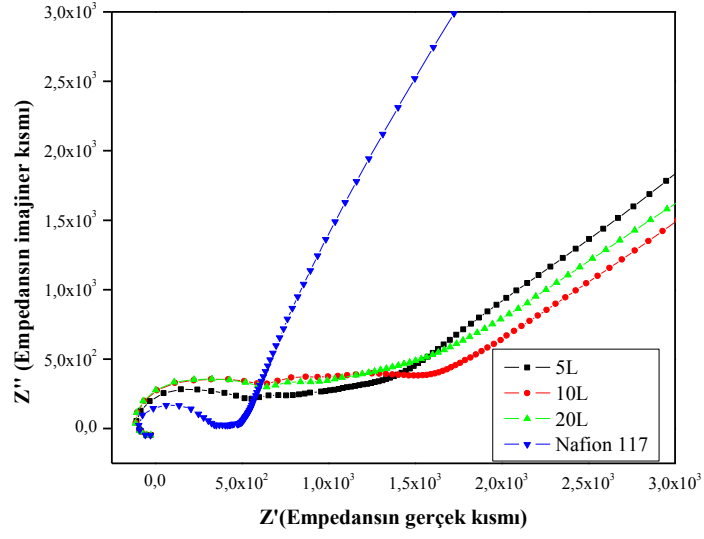
4.2.2. Farklı pH Değerindeki Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları

Anyonik polielektrolit olarak kullanılan PSS'in pH değeri (1,8) değiştirilmeden, kationik polielektrolit olarak kullanılan PAH çözeltisinin pH değerinin 1,8'den 5,5'e değiştirilmesiyle oluşturulan farklı iyonizasyon derecesinin, diğer bir ifadeyle pH değerine bağlı olarak oluşacak farklı kaplama kalınlıklarının, proton iletkenliği üzerindeki etkileri incelenmiştir.

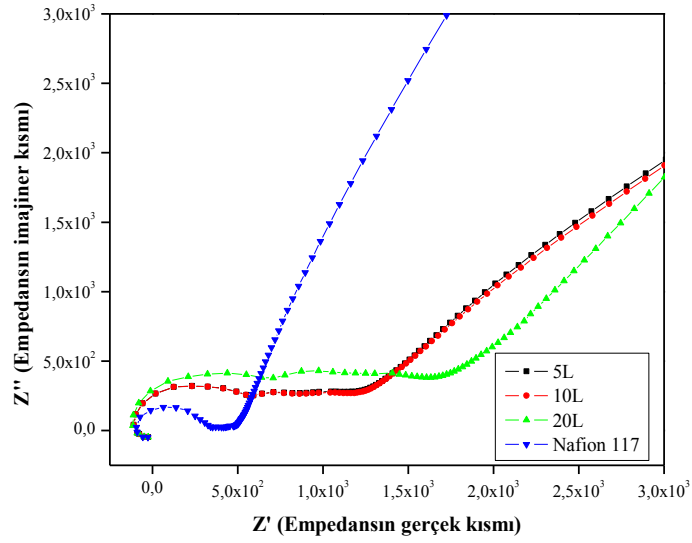
Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da pH'ı 5,5'e ayarlanmış farklı konsantrasyondaki (10^{-1} - 10^{-3} monomol) PAH çözeltisi ve pH'ı 1,8 olan PSS çözeltisi kullanılarak hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların AC empedans analizi sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.14: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH= 5,5/1,8)



Şekil 4.15: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-2} monomol, pH=5,5/1,8)



Şekil 4.16: 5, 10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri (10^{-3} monomol, pH=5,5/1,8)

Şekillerden görüleceği üzere bu şartlarda hazırlanan ürünlerde de artan tabaka sayısına bağlı olarak dirençte artış meydana gelmekte ve dolayısıyla proton iletkenliğinde düşüş

gözenmektedir. pH'ı 5,5 olan PAH çözeltisinden hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerleri Tablo 4.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 4.2: Polielektrolit konsantrasyonu ve kaplanan tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişim

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ)
PAH/PSS (pH=5,5/1,8)		(mS/cm) (25±1°C)
	5	20,1
10 ⁻¹ monomol	10	18,8
	20	16,7
	5	17,7
10 ⁻² monomol	10	13,2
	20	7,9
	5	16,5
10 ⁻³ monomol	10	13,0
	20	5,2
	Nafion [®] 117	-

10⁻¹ ve 10⁻³ monomol konsantrasyonundaki PAH/PSS (pH=5,5/1,8) çözeltilerinden hazırlanan 20 tabakalı kompozit membranların iletkenlik değerleri sırasıyla 16,7 ve 5,2 mS/cm olarak hesaplanmıştır. PAH/PSS (pH=5,5/1,8) çözeltilerinden hazırlanan Nafion kompozit membranların PAH/PSS (pH=1,8/1,8) çözeltilerinden hazırlanan çok tabakalı membranlara göre proton iletkenlikleri daha az değişmektedir. Örnek olarak 10⁻¹ monomol konsantrasyonundaki PAH/PSS (pH=5,5/1,8) ve PAH/PSS (pH=1,8/1,8) çözeltilerinden hazırlanan 20 tabakalı kompozit membranların sırasıyla 16,7 ve 5,4 mS/cm olarak bulunmuştur. Bu sonuçtan görüleceği üzere orta derecedeki pH değerindeki polielektrolit çözeltisinin kullanımı durumunda proton iletkenliği değeri daha az düşmektedir. Bunun sebebi UV sonuçlarında da belirtildiği gibi orta derecedeki

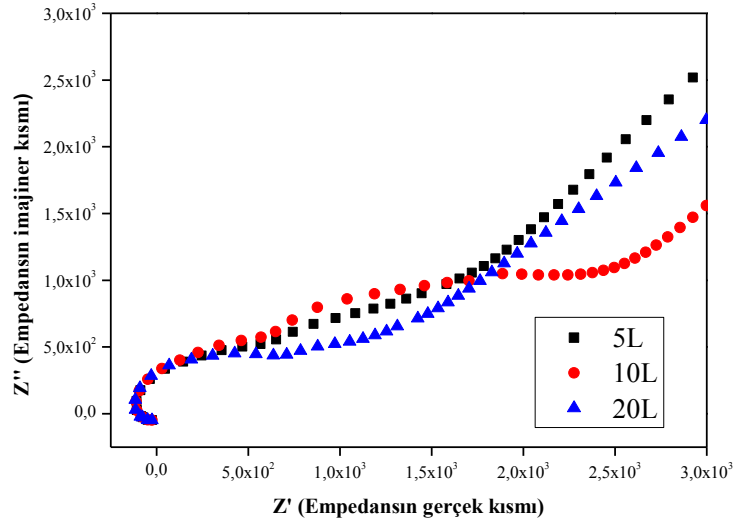
pH'lerde PAH'ın kısmen protonize olmasına bağlı olarak daha az PSS'in elektrostatik olarak bağlanması dolayısıyla daha ince filmlerin Nafion membran üzerinde oluşmasıdır. Sonuç olarak, membran yüzeyinde oluşan tabakanın kalınlığının proton iletkenliği üzerinde büyük bir etkisi olduğu düşünülmektedir.

4.2.3. Tuz İçeren Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları

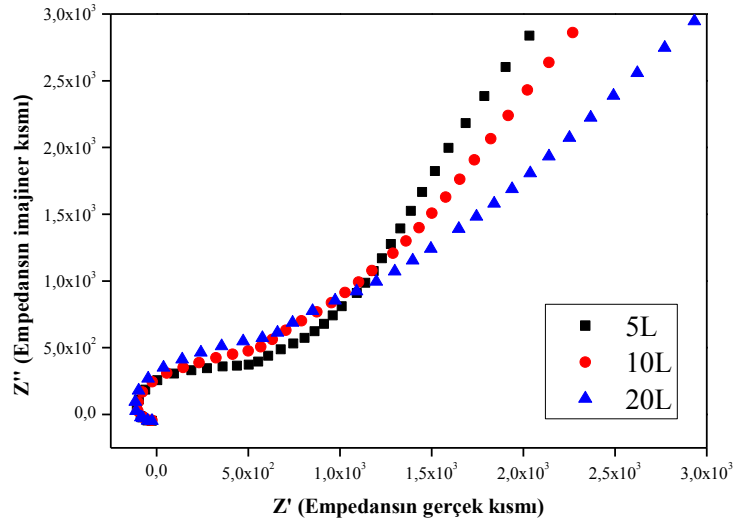
Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılacak polimer elektrolit membranlar için en önemli parametrelerden birisi yüksek proton iletkenliğidir. Çalışmalarda yüksek proton iletkenliğine ulaşabilmek için yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitlerin veya tuz ilavesinin etkili olacağı düşünülerek, tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden kompozit membranların hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, farklı türdeki tuzların (NaCl ve MgCl₂) ve farklı tuz konsantrasyonlarının (1M ve 0,1M) etkilerini incelemek amacıyla sistematik çalışmalar gerçekleştirilerek, kompozit membranların orijinal Nafion membrana göre proton iletkenlik değerlerinin karşılaştırılmaları yapılmıştır. Ayrıca, Na⁺ ve Mg⁺² formundaki çoklu tabakaların H⁺ formuna çevrilmesi ile meydana gelen protonca zengin tabakaların membran yüzeyinde bulunmasının AC iletkenlik özellikleri üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Aşağıdaki başlıklarda tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların kaplama sayısına, tuz türüne, tuz konsantrasyonuna ve kaplamadaki iyon türüne bağlı olarak AC Empedans grafikleri verilmiştir.

4.2.3.1. Tuz Olarak NaCl İçeren Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları

Şekil 4.17 ve 4.18'de, sırasıyla 1M ve 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerininin membran destek üzerine 5, 10 ve 20 çift tabaka kaplanmasıyla hazırlanan kompozit membranların AC ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri ve Tablo 4.3'de ise Nyquist eğrilerinden elde edilen direnç değerlerinin (3.1) eşitliğinde kullanılması ile hesaplanan proton iletkenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 4.17: 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri(10^{-1} monomol, pH=1,8)



Şekil 4.18: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri(10^{-1} monomol, pH=1,8)

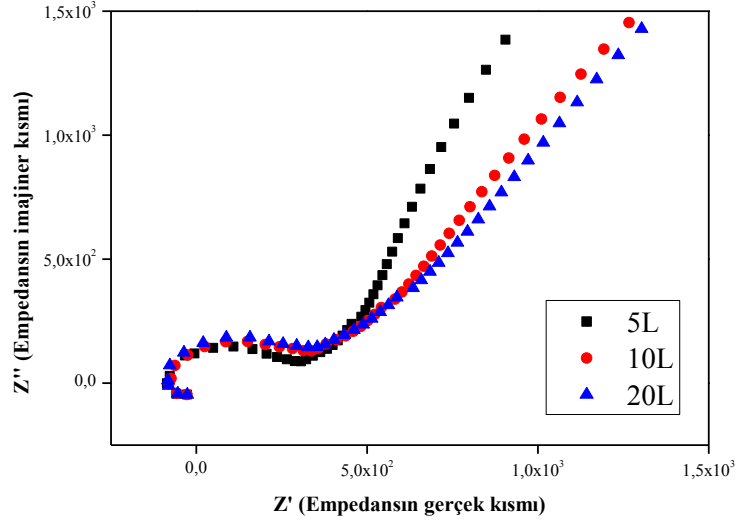
Na^+ formundaki kaplama tabakalarının gösterdikleri elektriksel direncin, kaplama sayısının artması ile önce artış gösterdiği, takiben azaldığı Şekil 4.17 ve 4.18'deki Nyquist eğrilerinden görülmektedir. Dirençteki davranışın tersine proton iletkenliği önce azalmakta, takiben tabaka sayısı artışı ile artmaktadır. Azalmanın nedeni olarak, 10

tabakalı kompozit membranların, kaplama nedeni ile yüzeyinde meydana gelen ince filmin iyonların hareketliliğini kısıtlaması şeklinde açıklanabilir. 20 tabakalı kompozit membranların proton iletkenliğinde gözlenen artış ise iyonların belli bir konsantrasyon değerinin üzerinde şebekeler meydana getirerek yeni bir proton iletim yolu açması şeklinde açıklanabilir. Diğer taraftan, Na^+ formundaki kaplamanın Nafion yüzeyinde bulunması durumunda proton iletkenlik değeri orijinal Nafion'a göre yaklaşık 2-3 kat daha düşük olarak tespit edilmiştir. Bu düşüş sodyumun daha az hidrofilik olması dolayısıyla daha az su tutması ve Grotthuss mekanizmasına göre gerçekleşen proton iletimini kısıtlaması şeklinde açıklanmaktadır. Benzer sonuç iyonomerlerde Na/H iyonu bulunması durumu için Okada tarafından bildirilmiştir[83]. Ayrıca polielektrolit çözeltilerine ilave edilen tuzun konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kompozit membranların gösterdikleri direnç değerleri artış göstermekte ve dolayısıyla da proton iletkenlikleri azalmaktadır. Proton iletkenliğindeki bu düşüş hem membran üzerine kaplanan tabakaların, UV grafiklerinden de görüldüğü üzere, daha kalın olarak yüzeyde oluşması[83], hem de yüzeye kaplanan tabakaların hidrofilitésinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

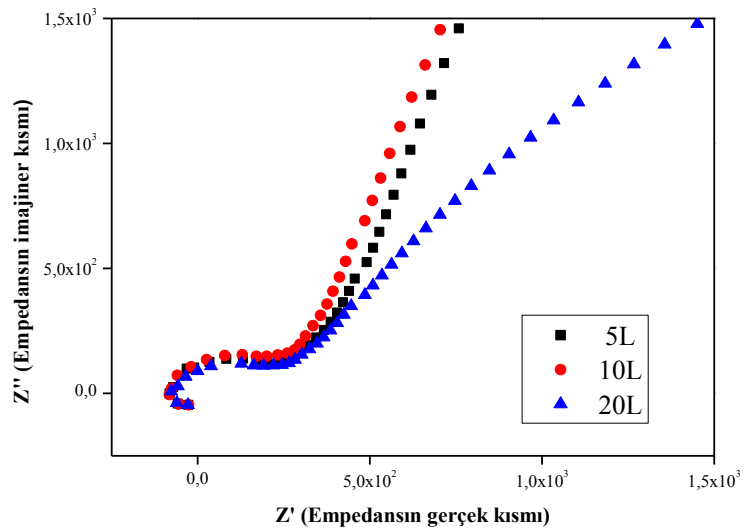
Tablo 4.3: NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve Na^+ formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ)
PAH/PSS (pH=1,8/1,8)		(mS/cm) (22±1°C)
	5	12,4
1M NaCl ilavesi	10	9,4
	20	17,4
	5	20,9
0,1M NaCl ilavesi	10	16,7
	20	19,0
Nafion® 117	-	37,7

Şekil 4.19 ve 4.20'da tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların tabakalarındaki iyon türünün Na^+ formundan H^+ formuna dönüştürülmesi ile hazırlanan kompozit membranların AC ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri sunulmuş ve hesaplanan proton iletkenlik değerleri de Tablo 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.19: 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8)



Şekil 4.20: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8)

H^+ formuna çevrilmiş kaplama tabakalarının sayısının artması ile kompozit membranların elektriksel direncinin arttığı ve dolayısıyla iletkenliğinin azaldığı Şekil 4.19 ve 4.20'deki Nyquist eğrilerinden görülmektedir. Proton iletkenliğindeki bu azalmanın, Na^+ formundaki kompozit membranlarda olduğu gibi, Nafion membran yüzeyine kaplanan tabakaların proton iletimini sağlayacak yüklerin hareketliliğinde bir kısıtlama meydana getirmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yukarıdaki şekillerde tuzun konsantrasyonuna bağlı olarak direnç değerindeki değişim de görülmektedir. Polielektrolit çözeltisinde kullanılan tuz konsantrasyonu dolayısıyla dönüştürülen iyon sayısı arttıkça proton iletkenliği azalmakta olup, bu durum meydana gelen tabakaların membran yüzeyinde daha kalın bir şekilde oluşması ve buna bağlı olarak proton iletimine engel oluşturması şeklinde açıklanır[84].

Tablo 4.4: Farklı konsantrasyonda NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi

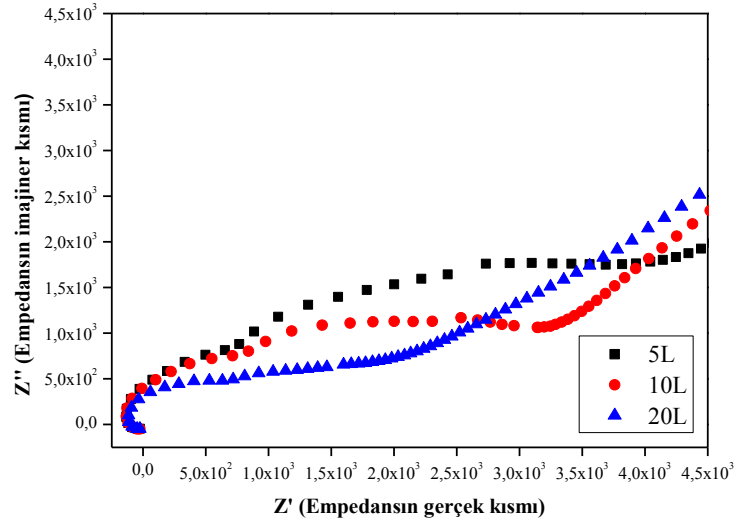
Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ)
PAH/PSS (pH=1,8/1,8)		(mS/cm) (22±1°C)
1M NaCl ilavesi (H^+ formu)	5	74,6
	10	68,0
	20	60,7
0,1M NaCl ilavesi (H^+ formu)	5	87,9
	10	81,0
	20	80,7
Nafion® 117	-	37,7

Tablo 4.4'deki proton iletkenlik değerleri incelendiğinde kaplama tabakasındaki iyon türünün H^+ formuna dönüştürülmesi ile hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinde orijinal Nafion'a göre yaklaşık 2 kat artış sağlandığı görülmektedir. Na^+ formundaki kaplamanın H^+ formuna çevrilmesi sonucunda proton

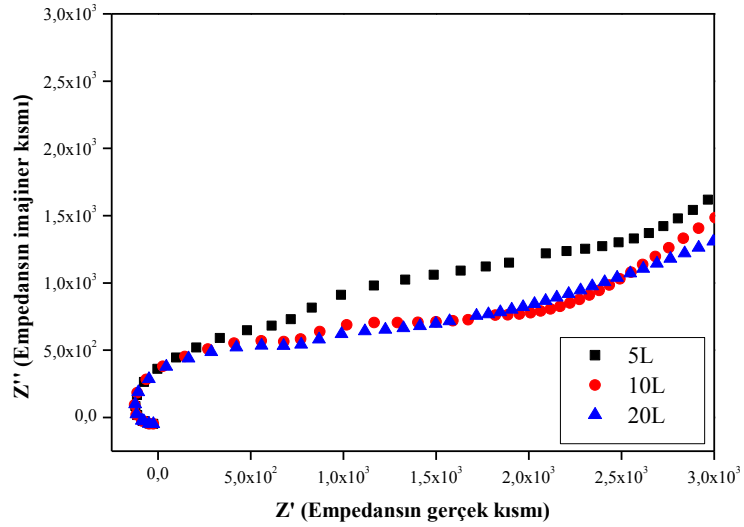
iletkenliğinde meydana gelen bu artış, yüzeydeki ince filmin daha hidrofilik bir yapıya sahip olması, yani proton iletiminde etkin rol oynayan suyun (Grotthuss mekanizmasına göre) membran boyunca daha kolay taşınımının sağlanması ile gerçekleşmektedir[83].

4.2.3.2. Tuz Olarak $MgCl_2$ İçeren Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları

Şekil 4.21 ve 4.22’de, sırasıyla 1M ve 0,1M $MgCl_2$ içeren PAH/PSS çözeltilerinden 5, 10 ve 20 çift tabaka kaplanmış membranların AC ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri gösterilmiş, hesaplanan proton iletkenlik değerleri de Tablo 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.21: 1M $MgCl_2$ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8)



Şekil 4.22: 0,1M $MgCl_2$ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8)

Mg^{+2} formundaki tabakalarının, kaplama sayısının artışı ile göstermiş oldukları elektriksel direnç düşmekte, dolayısıyla proton iletkenliği artmaktadır. Ancak 1M $MgCl_2$ içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranlar, 0,1M $MgCl_2$ içeren çözeltilerden hazırlanan kompozit membranlar ile karşılaştırıldıklarında proton iletkenliklerinin az miktarda düşük olduğu gözlenmektedir. Aynı şekilde, bölüm 4.3.3.1’de verilen NaCl (1M ve 0,1M) tuzu ile hazırlanan kompozit membranların proton iletkenliklerinden daha düşük değerlere sahip oldukları görülmektedir. Azalmanın nedeni, yüzeyde adsorplanan tabaka miktarının divalent tuz ($MgCl_2$) içeren polielektrolitlerle hazırlanan kompozit membranlarda, monovalent tuz (NaCl) içeren polielektrolitlerden hazırlanan membranlara göre daha yüksek olmasıdır. Benzer sonuçlar Ba^{+2} ve Na^{+} içeren polielektrolitlerle yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir[84].

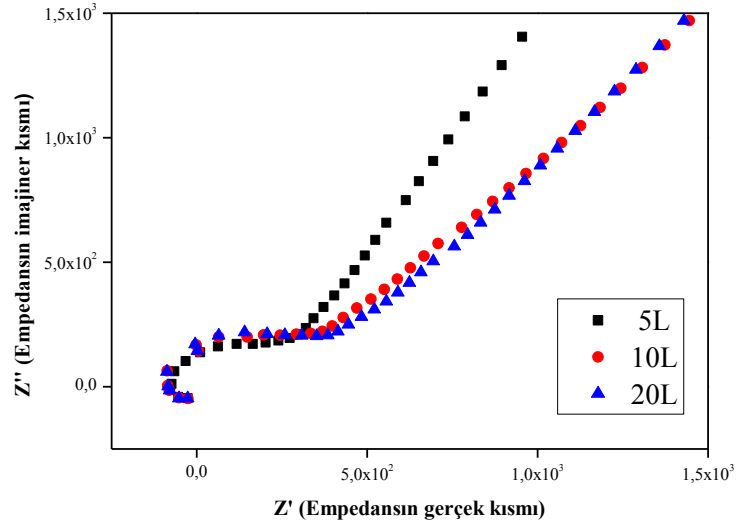
Tablo 4.5’deki proton iletkenlik değerleri incelendiğinde, tuzun konsantrasyonuna bağlı olarak, NaCl tuzu içeren polielektrolitlerden hazırlanan membranlara benzer şekilde, tuz konsantrasyonunun artmasıyla proton iletkenliğinin küçük bir miktar düştüğü görülmektedir. Bu düşüş, daha önce de açıklandığı gibi kaplama nedeni ile membran yüzeyinde meydana gelen ince filmin iyonların hareketliliğini kısıtlamasından dolayı meydana gelmektedir. Ancak Mg^{+2} formundaki kaplamanın Nafion yüzeyinde bulunması ile proton iletkenlik değerinin orijinal Nafion (37,7 mS/cm) ile

karşılaştırıldığında yaklaşık 3-5 kat daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu düşüş magnezyumun hem sodyum hem de hidrojen iyonlarına göre daha az hidrofilik olması dolayısıyla daha az su tutması ve proton iletimini kısıtlaması şeklinde açıklanmaktadır[83].

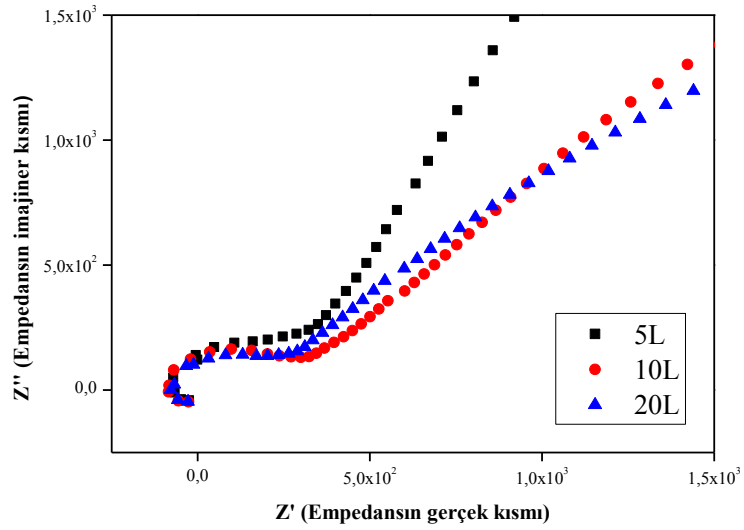
Tablo 4.5: MgCl₂ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve Mg⁺² formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ) (mS/cm) (22±1°C)
PAH/PSS (pH=1,8/1,8)		
	5	5,3
1M MgCl ₂ ilavesi	10	7,1
	20	11,2
	5	8,9
0,1M MgCl ₂ ilavesi	10	10,5
	20	14,5
Nafion [®] 117	-	37,7

Tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların tabakalarındaki iyon türünün Mg⁺² formundan H⁺ formuna dönüştürülmesiyle hazırlanan membranların AC ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.23 ve 4.24'de gösterilmiş, hesaplanan proton iletkenlik değerleri de Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.23: 1M $MgCl_2$ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, $pH=1,8$)



Şekil 4.24: 0,1M $MgCl_2$ içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, $pH=1,8$)

H^+ formuna çevrilmiş tabakalı kompozit membranlarda, kaplama tabakalarının sayısının artması ile elektriksel direncin arttığı, dolayısıyla iletkenliğin azaldığı Şekil 4.23 ve 4.24'de verilen Nyquist eğrilerinden görülmektedir. Azalmanın nedeni yukarıda bahsedildiği şekilde membranların yüzeyinde meydana gelen ince filmin iyonların

hareketliliğini kısıtlamasıdır. Özellikle Mg^{+2} içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan 20 tabakalı kompozit membranlarda, adsorplanan madde miktarına bağlı olarak yüzeyde homojen olmayan ve oldukça kalın bir tabaka meydana gelmektedir. Bu tabaka proton iletkenlik ölçümü sırasında gerek ölçüm yapılırken gerekse de membranın iletkenlik ölçüm kalıbına yerleştirilmesi esnasında kararlı davranmayarak yüzeyden kısmen ayrılmaktadır. Bu sebeple, elde edilen proton iletkenliği sonuçlarında sapmalar meydana gelmektedir.

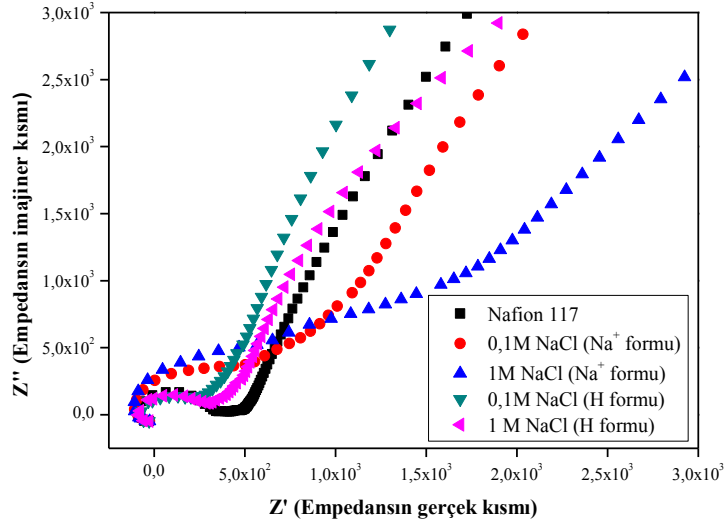
Şekillerden çıkacak diğer bir sonuçta, polielektrolit çözeltilerinde kullanılan tuzun dolayısıyla dönüştürülen iyon konsantrasyonunun proton iletimi üzerindeki etkisidir. Polielektrolit çözeltilerinde kullanılan tuz konsantrasyonu dolayısıyla dönüştürülen iyon sayısı arttıkça proton iletkenliği azalmakta olup, bu durum meydana gelen tabakaların daha kalın oluşması ve buna bağlı olarak proton iletimine engel oluşturması şeklinde açıklanır[84].

Tablo 4.6: Farklı konsantrasyonlarda $MgCl_2$ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ)
PAH/PSS (pH=1,8/1,8)		(mS/cm) (22±1°C)
	5	87,7
1M $MgCl_2$ ilavesi (H formu)	10	62,1
	20	59,3
0,1M $MgCl_2$ ilavesi (H formu)	5	70,9
	10	66,4
	20	73,4
Nafion® 117	-	37,7

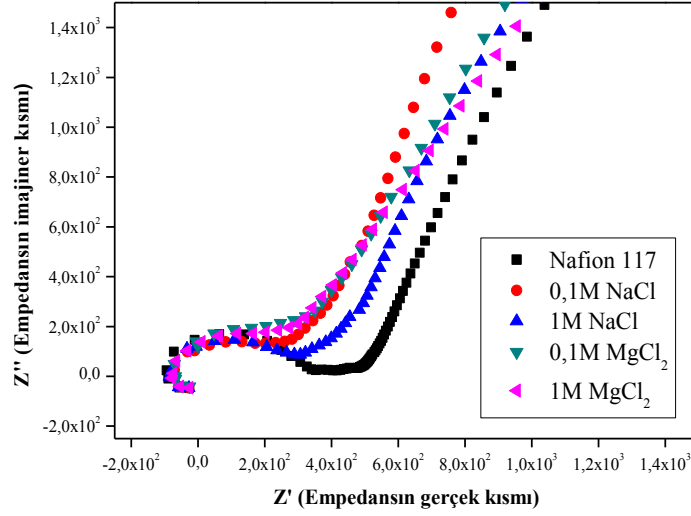
Kaplama tabakasındaki iyon türünün H^+ formuna dönüştürülmesi ile hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinde orijinal Nafion membrana göre

yaklaşık 2 kat artış sağlandığı Tablo 4,6'daki veriler incelendiğinde görülmektedir. Yukarıda verilen AC analizi bulgularını daha iyi açıklayabilmek amacıyla kullanılan tuz türüne, konsantrasyonuna ve kaplamadaki iyon türüne bağlı olarak hazırlanan kompozit membranların AC Empedans davranışlarının değişimi, karşılaştırmalı olarak Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.25: Farklı konsantrasyonlarda (1M ve 0,1M) NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanmış 5 tabakalı kompozit membranların Na⁺ ve H⁺ formları için Nyquist eğrileri

Şekil 4.25'den görüleceği üzere 5 tabakalı H⁺ formuna çevrilmiş 0,1 M NaCl içeren PAH/PSS'ten hazırlanan kompozit membranın en yüksek proton iletkenliği değerini verdiği görülmektedir. Kaplama tabakasının Na⁺ iyon formunda olması durumunda ise proton iletkenlik değerinin düştüğü tespit edilmiştir.

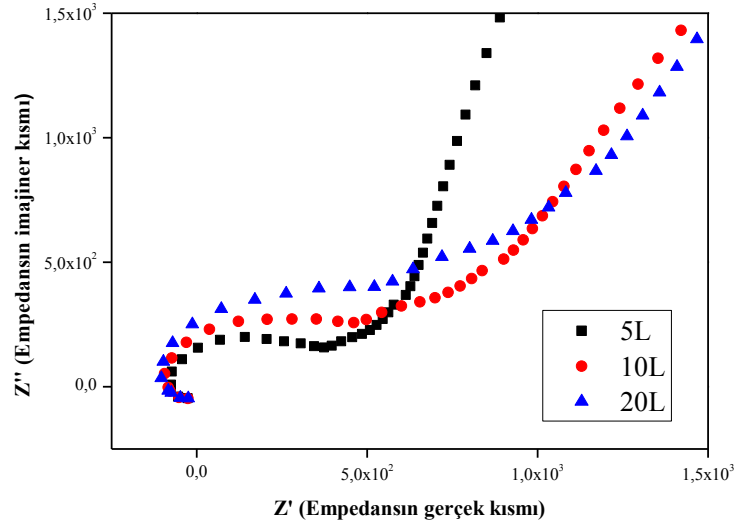


Şekil 4.26: Farklı konsantrasyonlarda (1M ve 0,1M), NaCl ve MgCl₂ içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanmış 5 tabakalı, H⁺ formundaki kompozit membranların Nyquist eğrileri

Şekil 4.26'da farklı konsantrasyonlarda (0,1 ve 1M) NaCl ve MgCl₂ tuzlarını içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerleri, Nafion[®]117 membrana göre karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere 0,1M NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membranların en düşük elektriksel direnç yani en yüksek proton iletkenliği değerini verdiği saptanmıştır. Divalent MgCl₂'ün polielektrolit çözeltilerinde kullanılmasıyla hazırlanan kompozit membranlarda, membran yüzeyinde adsorplanan tuz-polielektrolit komplekslerinin çok kalın bir tabaka meydana getirmesi nedeniyle elektriksel dirençlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, MgCl₂ içeren polielektrolit çözeltileri ile 20 tabaka kaplamayla hazırlanmış kompozit membranlarda, tabakaların boyutsal kararlılık göstermedikleri tespit edilmiştir.

4.2.4. PAH/PVS Polielektrolit Çözeltileri İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları

PAH/PVS çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı kompozit membranların AC proton iletkenlikleri test edilmiştir. Şekil 4.27'de, bu membranların AC ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri gösterilmiş, hesaplanan proton iletkenlik değerleri de Tablo 4,7'de verilmiştir.



Şekil 4.27: PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı kompozit membranların Nyquist eğrileri ($10^{-1}/10^{-2}$ monomol, pH= 1,8)

Tablo 4.7: PAH/PVS polielektrolitlerinden hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi

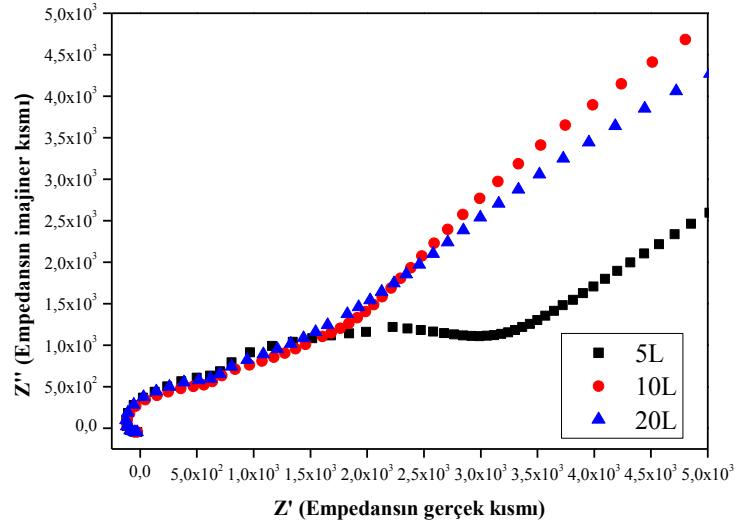
Polielektrolit (pH=1,8/1,8)	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ) (mS/cm) (22±1°C)
PAH/PVS	5	61,3
	10	49,6
	20	39,8
Nafion [®] 117	-	37,7

Tablo 4.7'den görüleceği üzere PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlikleri artan tabaka sayısına bağlı olarak düşüş göstermektedir. Ancak ticari Nafion[®]117 membran ile kıyaslandığında, tabaka sayılarına göre en düşük iletkenliği gösteren 20 çift tabaka PAH/PVS kaplanmış kompozit membranın, proton iletkenlik değerinin dahi çok az miktarda da olsa yüksek olduğu tayin edilmiştir. Tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak meydana gelen proton iletkenliği düşüşünün, gözenekli Nafion membran yüzeyinde oluşan ince film

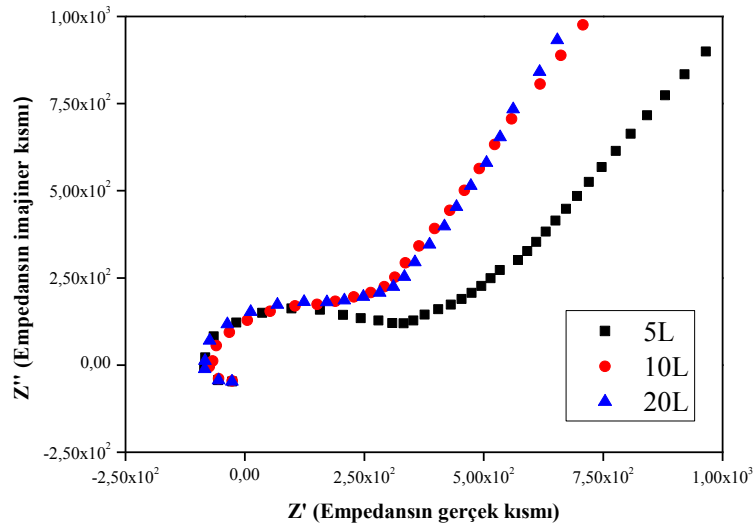
tabakasının iyonların hareketliliğinde (mobilité) küçük bir sınırlama meydana getirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PAH/PVS polielektrolit çiftinden hazırlanan membranların proton iletkenlikleri, PAH/PSS tabakalı kompozit membranların iletkenlik değerlerinden yaklaşık 2 kat daha yüksektir. Bu durum beklenildiği üzere, kullanılan polielektrolit türünün yük yoğunluğunun yüksekliğinden kaynaklanmaktadır. Yük yoğunluğu (ρ_c), polikasyon ve polianyon tarafından oluşturulan kompleksin tekrar eden her bir ünitesindeki C atom sayısına karşılık gelen iyon çiftlerinin sayısı olarak tanımlanmaktadır[72]. Buna göre; PAH/PSS için $\rho_c:0.09$ iken PAH/PVS için bu değer 0,2 civarındadır. Diğer bir ifadeyle, yük yoğunluğunun yüksek olduğu anyonik ve katyonik polielektrolit çözeltileriyle hazırlanan kompozit membranlarda, proton iletimine yardımcı olacak yük sayısının fazla olması daha yüksek proton iletkenlik değerlerine ulaşılmasına neden olmaktadır.

PAH/PVS çiftinden hazırlanan kompozit membranların proton iletkenliklerinde gözlenen bu artış nedeniyle gerçekleştirilen bir seri denemede, kullanılan polielektrolit çözeltilerine tuz ilave edilerek yani ilave iyon yükü sağlanarak proton iletkenliğinin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, daha önceki denemelerden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, PAH/PVS polielektrolit çözeltilerine 1M NaCl tuzu ilave edilmiştir. Hazırlanan polielektrolit çözeltilerinin membran yüzeyine kaplanması ile elde edilen Na^+ formundaki kompozit membranların AC iletkenlik analizleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.28'de, kaplanan tabakadaki iyonların H^+ formuna çevrilmesi ile elde edilen kompozit membranların Nyquist eğrileri Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.28: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak Nyquist eğrileri ($10^{-1}/10^{-2}$ monomol, pH= 1,8)



Şekil 4.29: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların H^+ formları için Nyquist eğrileri ($10^{-1}/10^{-2}$ monomol, pH= 1,8)

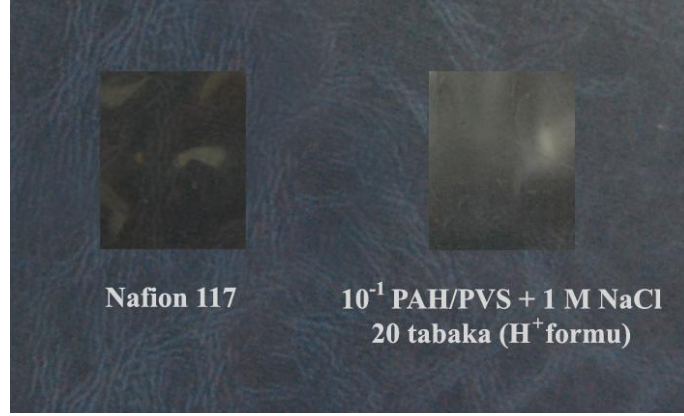
Şekil 4.28 ve 4.29'daki Nyquist eğrileri incelendiğinde, tuz içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile kaplanan membranların hem Na^+ hem de H^+ formunda gösterdikleri direnç değerlerinin tabaka sayısının artışı ile düşüş gösterdiği, yani proton iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir.

Tablo 4.8’de, 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların Nyquist eğrilerinden elde edilen direnç değerleri kullanılarak hesaplanan proton iletkenlik değerleri sunulmuştur.

Tablo 4.8: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğinin değişimi

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği(σ)
PAH/PVS (pH=1,8/1,8)		(mS/cm) (22±1°C)
	5	7,2
1M NaCl ilavesi	10	12,4
	20	15,9
	5	68,8
1M NaCl ilavesi (H formu)	10	78,3
	20	93,0
Nafion® 117	-	37,7

Tablo 4,8’deki proton iletkenlik değerlerinden görüleceği üzere, 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 20 tabaka kaplanmış ve H⁺ formuna dönüştürülmüş kompozit membranın, orijinal Nafion 117 membrana göre yaklaşık 3 kat daha üstün proton iletkenliği değerine sahip olduğu tayin edilmiştir. Proton iletkenliğindeki bu artış, kullanılan polielektrolitin yüksek yük yoğunluğuna sahip olması nedeniyle kaplama sayısına bağlı olarak yüzeyde kaplanan iyon sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.30’da görüntüsü verilen 20 çift tabaka kaplanmış kompozit membranın yüzeyindeki kaplamanın homojen olduğu ve mekanik olarak kararlı bir tabaka meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.30: Nafion[®] 117 membran ve 1M NaCl içeren PAH/PVS çözeltilerinden 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen kompozit membranın görüntüsü.

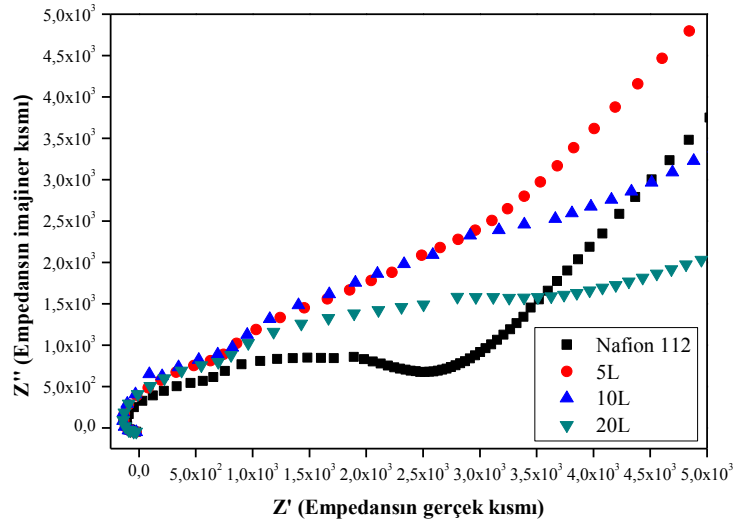
Ayrıca tablodaki verilerden görüldüğü üzere 1M NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan Na⁺ formundaki kompozit membranların kaplama sayısının 5 tabakadan 20 tabakaya çıkması durumunda, proton iletkenlik değerleri 7,2 mS/cm değerinden 15,9 mS/cm'ye yükselmiştir. Ancak bu değerler dahi Nafion[®] 117 membranın iletkenlik değeri olan 37,7 mS/cm değerinin altında kalmaktadır. Ancak, kaplamadaki polielektrolit çözeltilerinin iyon türünün Na⁺ formundan H⁺ formuna dönüştürülmesi ile proton iletkenliği değerinde gözle görülür bir artış meydana gelmiştir. Bu artış, H⁺ formundaki kaplamaların Na⁺ formundaki kaplamalara göre daha fazla hidrofilik bir yapıya sahip olmaları ve böylece proton iletimini sağlayan suyun daha fazla miktarda yapı tarafından absorbe edilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Na⁺ formundaki davranışa benzer olarak, H⁺ formundaki kaplamanın Nafion yüzeyinde artması ile proton iletkenliği değeri de 68,8 mS/cm'den 93 mS/cm'ye yükselmiştir.

Sonuç olarak, tuz içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltileriyle hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen kompozit membranların proton iletim değerlerinin, tuz içermeyen PAH/PVS çözeltilerinden hazırlanan membranlara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İlginç olarak, tuz içermeyen polielektrolitlerden hazırlanan membranlarda proton iletkenlik değeri tabaka sayısına bağlı olarak azalmaktayken, gerek Na⁺ formunda gerekse de H⁺ formundaki PAH/PVS kaplı membranlarda kaplama sayısına bağlı olarak yük yoğunluklarının artması nedeniyle gelişme göstermektedir.

4.2.5. Farklı Membran Destekler Üzerine PAH/PSS Polielektrolit Çözeltilerinin Kaplanması İle Hazırlanan Kompozit Membranların AC Analizi Sonuçları

LbL kaplama koşulları arasında, seçilen membran desteğin türü ve yük yoğunluğunun önemi büyüktür. Kullanılan membran desteğin hazırlanan kompozit membranların özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyebilmek amacıyla tez çalışmalarında, farklı membran destek olarak Nafion®112 membran kullanılmıştır. Nafion®112 membran, kimyasal yapısı ve ekivalent ağırlığı itibariyle Nafion®117 membranla aynı olup, bu iki membran türü arasındaki tek farklılık, işleme koşullarına bağlı olarak Nafion®112 membranın kalınlığının daha düşük olmasıdır.

Şekil 4.31’de Nafion®112 membran destek üzerine, model sistem olarak belirlenen PAH/PSS çözeltilerinin kaplanması sonucu hazırlanan kompozit membranların Nyquist eğrileri ve Tablo 4.9’da Nyquist eğrilerinden elde edilen dirençler kullanılarak hesaplanan proton iletkenlik değerleri görülmektedir.



Şekil 4.31: 5,10 ve 20 PAH/PSS tabakalı kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8/1,8)

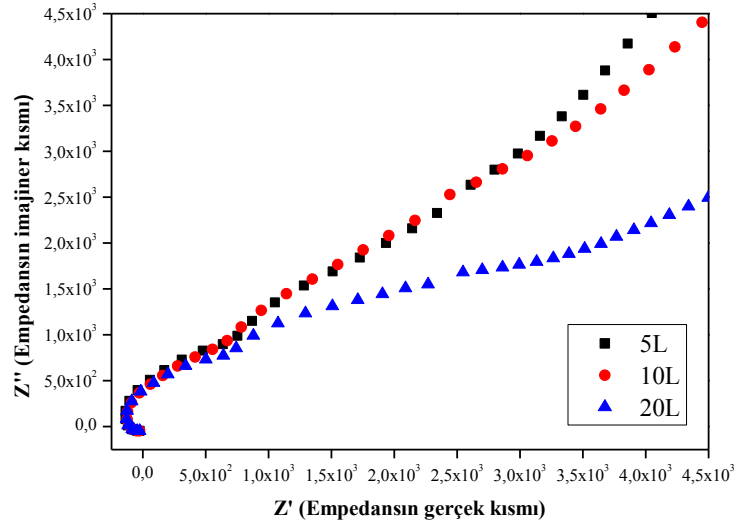
10^{-1} monomol konsantrasyonundaki ve pH=1,8 değerine sahip polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membranlarda, tabaka sayısının artışına bağlı olarak proton iletkenliği değeri düşmekte, yani elektriksel direnç artmaktadır.

Tablo 4.9: PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinin Nafion® 112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi

Polielektrolit (pH=1,8/1,8)	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ) (mS/cm) (22±°C)
PAH/PSS (10^{-1} monomol)	5	27,3
	10	20,5
	20	19,5
Nafion® 112	-	35,3

Nafion® 112 membranının üzerine PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinin 5 tabaka kaplanması durumunda proton iletkenlik değeri 27,3 mS/cm iken, tabaka sayısının 20'ye çıkması durumunda bu değer 19,5 mS/cm değerine düşmektedir. Nafion® 112 membran kullanılarak hazırlanan kompozit membranların iletkenlik analizi sonucunda elde edilen bu değerler, aynı kaplama koşulları ve polielektrolit çiftinin kullanılmasıyla hazırlanan Nafion® 117 membran esaslı kompozit membranların proton iletkenlik değerleri ile karşılaştırıldığında, daha yüksek değerlere ulaşıldığı tespit edilmiştir. Proton iletkenliğindeki bu fark, Nafion® 117 membrana göre daha düşük kalınlığa sahip olan Nafion® 112 membranın, Şekil 4.10'daki UV grafiğinden de görüldüğü üzere, yüzeyindeki kaplamanın daha ince olması ve proton transferine karşı direnç oluşumunun daha az olmasından kaynaklanmaktadır[85].

Şekil 4.32'de 1M NaCl içeren, 10^{-1} monomol konsantrasyon ve pH=1,8 değerindeki polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan Nafion® 112 esaslı kompozit membranların AC analizleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir. Nyquist eğrilerinden belirlenen elektriksel direnç değerleri ve (3.1) no'lu denklem kullanılarak hesaplanan proton iletkenlik değerleri ise Tablo 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4.32: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8/1,8)

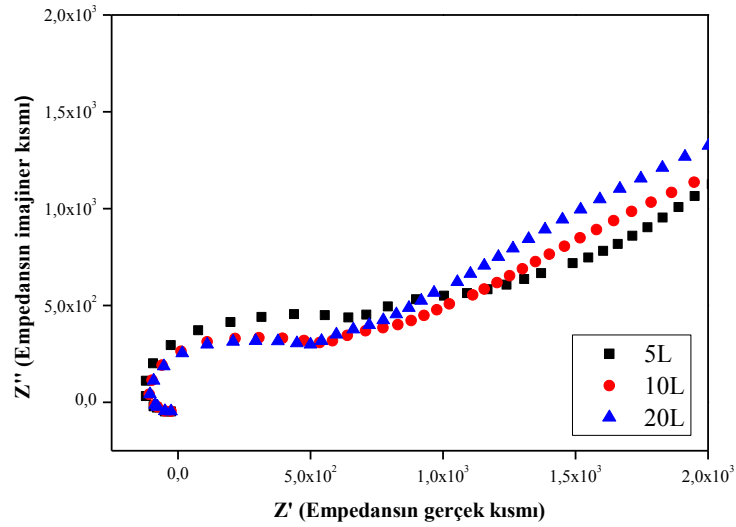
Tablo 4.10: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolitlerinin Nafion[®]112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ)
PAH/PSS (pH=1,8/1,8)		(mS/cm) (22±1°C)
	5	24,2
1M NaCl ilavesi	10	23,2
	20	22,0
Nafion [®] 112	-	35,3

NaCl tuzu içeren polielektrolitlerden hazırlanan ve Na^+ formundaki kompozit membranların, iletkenlik değerlerinin tabaka sayısının artışına bağlı olarak hemen hemen aynı kaldığı ve tabaka kalınlığı değişiminden bağımsız olduğu söylenebilir. Tuz içermeyen PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan LbL kompozit membranlara göre proton iletkenliği değerlerinin 10 ve 20 tabaka kaplanması durumunda biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, polielektrolit çözeltilerine ilave edilen tuzun, az da

olsa, iyon iletimine katkıda bulunmasıyla açıklanabilir. Elde edilen Nafion®112 esaslı kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin, aynı polielektrolit çiftleri ve kaplama koşullarında hazırlanan Nafion®117 esaslı kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, daha önce açıklandığı gibi, Nafion®112 membranın kalınlığının daha düşük olması ve proton transferine karşı direnç oluşumunun daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

Tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ultra ince tabakalardaki sodyum iyonlarının hidrojen iyonlarına çevrilmesi işlemi Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen H^+ formundaki çok tabakalı kompozit membrana ait proton iletkenliği değerleri Tablo 4.11'de ve AC analizi sonuçlarından elde edilen Nyquist eğrileri ise Şekil 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.33: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı, H^+ formundaki kompozit membranların Nyquist eğrileri (10^{-1} monomol, pH=1,8/1,8)

Tablo 4.11'deki veriler incelendiğinde, H^+ formundaki Nafion®112 esaslı kompozit membranların proton iletkenliği değerlerinin, artan tabaka sayısına bağlı olarak artmakta olduğu ve 10 tabakadan (107,2 mS/cm) 20 tabakaya (107,7 mS/cm) geçildiğinde iletkenlik değerinin hemen hemen aynı kaldığı görülmektedir.

Tablo 4.11: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolitlerinin Nafion® 112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenlik değerlerinin değişimi

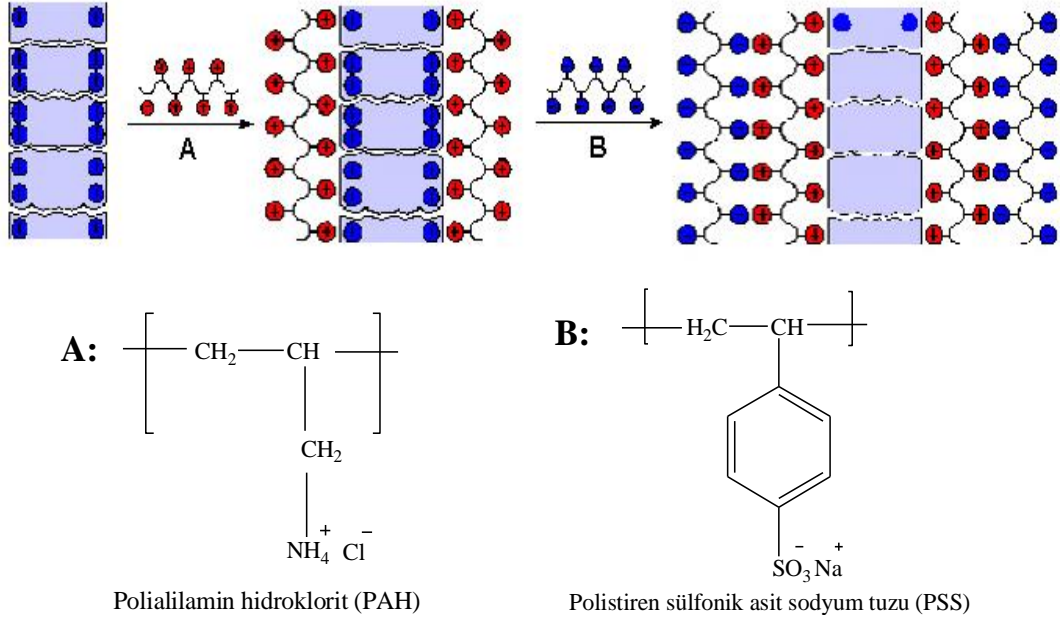
Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (σ) (mS/cm) (22±°C)
PAH/PSS (pH=1,8/1,8)		
	5	59,6
1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	10	107,2
	20	107,8
Nafion® 112	-	35,3

H⁺ formundaki Nafion® 112 esaslı kompozit membranların, aynı polielektrolit çifti ve kaplama koşullarında hazırlanan Nafon® 117 esaslı kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinden daha yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğu tayin edilmiştir. Tabakadaki yük yoğunluğunun artması, membranın daha kolay su tutabilmesine ve böylece protonların ince membran boyunca daha kolay hareket edebilmesine neden olduğu için Nafion® 112 esaslı kompozit membranlarda daha yüksek proton iletkenliği değerleri gözlenmiştir. Bu davranış, Nafion türü membranlarda proton taşınımının Grotthus mekanizması ile ilerlediğinin bir kanıtıdır.

4.3. METANOL GEÇİRGENLİK TESTİ BULGULARI

DMFC uygulamalarında kullanılan membranların, yüksek hücre performansı için metanol geçirgenliklerinin düşük olması beklenmektedir. Bu sebeple, hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik değerleri özel yapım bir sistemde Bölüm 3.3.3.'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Nafion membran üzerine elektrostatik olarak LbL yöntemiyle katyonik ve anyonik polielektrolitlerin kaplanması sonucunda gözeneklerin kapanması[86] ve metanol geçirgenliğinin değişimi detaylı olarak incelenerek orijinal Nafion membrana göre karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Metanol geçişini engellemek için Nafion membran üzerine LbL tekniği ile çok tabakalı kaplama yapılarak hazırlanan kompozit membranların yapısı için ideal bir gösterim Şekil 4.34'de verilmiştir.

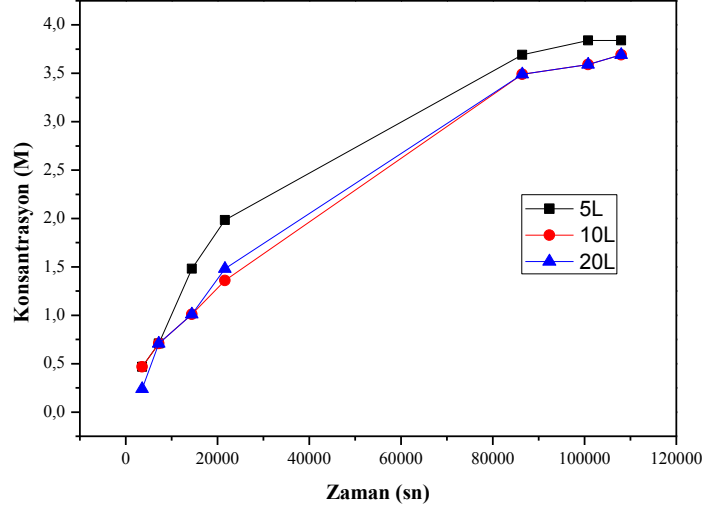


Şekil 4.34: Metanol geçişini engellemek için LbL tekniğiyle hazırlanan kompozit membranların yapısı için ideal bir gösterim

Membranların metanol geçirgenliğinin tayin edilmesi amacıyla kaynaklarda farklı sistemlerle yapılan testler bulunmakla birlikte, yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen metanol geçirgenlik hızları 10^{-6} ile 10^{-8} cm^2/sn olarak değişen aralıklarda bildirilmektedir[75]. Tez çalışması kapsamında kullanılan ölçüm sistemi (Şekil 3.9) ile 22°C 'de yapılan denemeler sonucunda Nafion[®]117 membranının metanol geçirgenlik değeri 6.04×10^{-7} cm^2/sn olarak bulunmuştur.

Kaynaklarda metanol geçirgenlik tayini için ideal olarak net bir zaman belirtilmemekle birlikte, sistemdeki su bölmesine difüzyonlanan metanol konsantrasyonunun sabit bir değere ulaştığı süreye kadar ölçüm alınmaktadır[27]. Bu sebeple, metanol geçirgenlik testleri gerçekleştirilirken yapılan konsantrasyon tayini sonucunda yaklaşık 30 saatlik bir sürenin difüzyonlanan metanol konsantrasyonunun sabit bir değere ulaşması için yeterli bir zaman olduğu tespit edilmiş ve tüm metanol geçirgenlik testlerine 30 saat süreyle devam edilmiştir. Şekil 4.35'de 1M MgCl_2 içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan 5, 10 ve 20 tabakalı, H^+ formundaki kompozit membranların gerçekleştirilen metanol geçirgenlik testinde, metanol konsantrasyonunun zamana bağlı değişim grafiği

verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere 30 saatin sonunda konsantrasyon değerleri sabit bir değere ulaşmaktadır.



Şekil 4.35: Ultra saf su içeren B bölgesindeki metanol konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi

4.3.1. PAH/PSS Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

PAH/PSS çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik testinin gerçekleştirilmesi amacıyla ön denemelerde proton iletkenliğinin en az düşüş gösterdiği 10^{-1} monomol polielektrolit çözelti konsantrasyonu seçilmiş ve iki farklı pH (1,8 ve 5,5) değerindeki çözeltiler kullanılarak hazırlanan kompozit membranlar için testler yapılmıştır. Tablo 4.12’de hazırlanan LbL kompozit membranların metanol geçirgenlik testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.12’deki verilerden görüldüğü üzere Nafion membran üzerinde LbL yöntemiyle tabakaların oluşması sebebiyle metanol geçirgenliğinin önemli ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. PAH/PSS (pH=1,8/1,8) ve PAH/PSS (pH=5,5/1,8) çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlikleri 4.41×10^{-7} ve 4.91×10^{-7} cm^2/sn olarak hesaplanmıştır. pH değerinin düşük olduğu çözeltilerden hazırlanan kompozit membranın daha düşük metanol geçirgenliğine sahip olması, PAH’ın düşük pH değerlerinde tam

olarak iyonize olması ve böylece membran yüzeyinde daha kalın bir tabakanın meydana gelmesine bağlı olarak etkin bir şekilde metanol bariyer özelliğini artırmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.12: Polielektrolit çözeltilerinin pH değeri ve kaplama sayısına bağlı olarak kompozit membranların metanol geçirgenlik değerleri

Polielektrolit (10^{-1} monomol)	Tabaka sayısı (n)	Metanol Geçirgenliği (P) $\times 10^7$ (cm ² /sn)
PAH1,8/PSS1,8	5	4,89
	10	4,41
PAH5,5/PSS1,8	5	5,03
	10	4,91
Nafion® 117	-	6,04

4.3.2. Tuz İçeren Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

DMFC uygulamaları için kullanılan polimer elektrolit membranların, yüksek proton iletkenliği ve düşük metanol geçirgenliği özelliklerine sahip olması beklenmektedir. Bu sebeple, tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların yüzeydeki tabakalarının H⁺ formuna çevrilmesi ile elde edilen yüksek proton iletkenliğine sahip membranların metanol geçirgenliği değerleri son derece önemlidir. Bu nedenle, iki farklı tuz türü (NaCl ve MgCl₂) kullanılarak, farklı konsantrasyonlarda (0,1M ve 1M) tuz içeren polielektrolit çözeltileriyle hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenliği testleri gerçekleştirilmiş ve H⁺ formundaki kompozit membranların karşılaştırmalı olarak geçirgenlik özellikleri incelenmiştir.

4.3.2.1. Tuz Olarak NaCl İçeren Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

Tuz olarak farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik testi sonucunda tayin edilen metanol geçirgenlik hızları tabaka sayısına bağlı olarak Tablo 4.13’de verilmiştir.

Tablo 4.13: NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların konsantrasyon ve tabaka sayısına bağlı olarak metanol geçirgenlik değerleri

Polielektrolit PAH/PSS (pH=1,8)	Tabaka sayısı (n)	Metanol Geçirgenliği (P) $\times 10^7$ (cm ² /sn)
1M NaCl ilavesi (Na ⁺ formu)	5	3,20
	5	4,36
1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	10	4,24
	20	4,17
	5	4,50
0,1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	10	4,23
	20	4,29
Nafion [®] 117	-	6,04

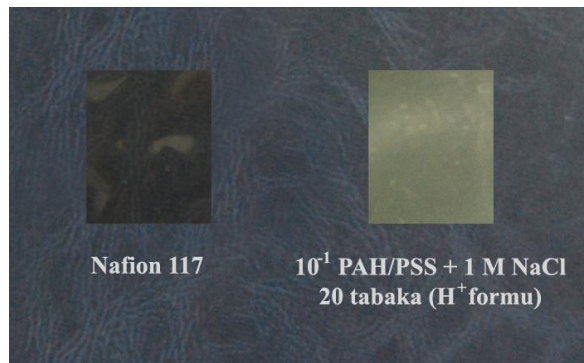
1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5 tabaka kaplama sonucu hazırlanan, Na⁺ formundaki kompozit membranın metanol geçirgenliği değeri Tablo 4.13’de görüldüğü üzere, $3,20 \times 10^{-7}$ cm²/sn olarak tespit edilmiştir. Bu değer, metanol geçirgenliği $6,04 \times 10^{-7}$ cm²/sn olan orijinal Nafion[®]117 membrana göre metanol geçirgenliği değerinin %47 oranında azaltıldığını göstermektedir. Proton iletkenliği analizleri bölümünde de açıklandığı gibi, gerek Nafion’un yapısındaki protonların, gerekse de yüzeye kaplanan tabakadaki protonların Na⁺ formuna çevrilmesi dolayısıyla oluşan yeni kompozit membranın, daha düşük miktarda su absorplaması sonucu metanol geçirgenlik değerinde düşüş meydana gelmektedir.

Na^+ formunda hazırlanan membranların deneysel kısımda açıklandığı üzere 1 saat süreyle, 1 N HCl içinde bekletilmesi ile H^+ formuna çevrilmesi sonucu elde edilen kompozit membranların metanol geçirgenlikleri, Nafion[®]117 membrana göre yaklaşık %30 civarında düşüş göstermektedir.

H^+ formundaki kompozit membranlara ait metanol geçirgenliği verileri, ilave edilen tuz konsantrasyonuna ve yüzeye kaplanan tabaka sayısına göre incelendiğinde Tablo 4.13'den çıkan sonuçlar şu şekildedir.

(i) Tuz konsantrasyonunun artması ile yüzeye kaplanan tabakalarda bulunan H^+ iyonunun artması sonucu yüzeydeki yük yoğunluğunun da artış göstermesi, membran yüzeyinde daha kalın tabakaların meydana gelmesine neden olmuştur. Bu durum UV-vis spektralarından da gözlenmektedir. Yüzeydeki tabakaların kalınlığının artmasına bağlı olarak metanol geçirgenliği değeri 20 tabaka kaplanması durumunda, $4,17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sn}$ değerine düşmüş ve bu değer Nafion[®]117 membran ile kıyaslandığında kompozit membranların metanol geçişini %31 oranında engellediği tespit edilmiştir.

(ii) 1M NaCl ilavesi ile hazırlanan polielektrolitlerden elde edilen ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranlarda tabaka sayısının artmasına bağlı olarak, metanol geçirgenliği değerinin 5 tabakalı membranda $4,36 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sn}$ iken, Şekil 4.35'de görüntüsü verilen 20 tabakalı membranda bu değer $4,17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sn}$ değerine düştüğü gözlenmiştir. Bu düşüş, gözenekli bir yapıya sahip olan Nafion'un yüzeyinde, tabaka sayısının artmasına bağlı olarak metanol geçişini engelleyecek daha kalın bir tabakanın meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır(Şekil 4.36).



Şekil 4.36: Nafion[®]117 membran ve 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranın görüntüsü.

4.3.2.2. Tuz Olarak $MgCl_2$ İçeren Polielektrolit Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda $MgCl_2$ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik testi sonucunda tayin edilen metanol geçirgenlik hızları tabaka sayısına bağlı olarak Tablo 4.14’de verilmiştir.

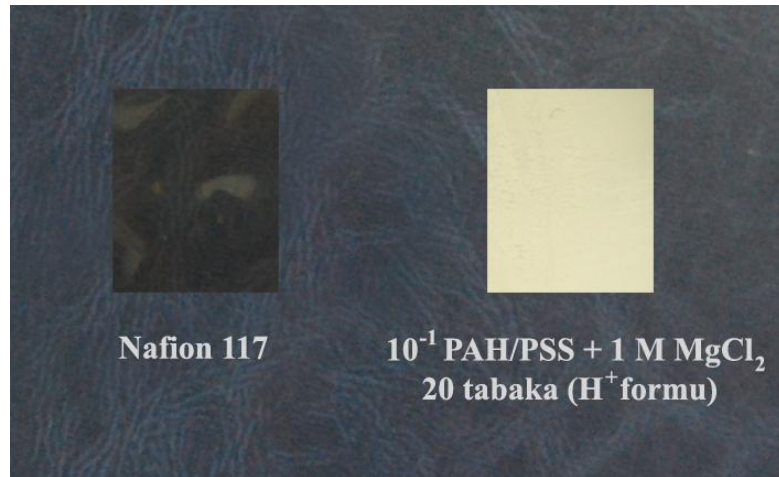
Tablo 4.14: Farklı konsantrasyonda $MgCl_2$ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların konsantrasyon ve tabaka sayısına bağlı olarak metanol geçirgenlik değerleri

Polielektrolit PAH/PSS (pH=1,8)	Tabaka sayısı (n)	Metanol Geçirgenliği (P) $\times 10^7$ (cm ² /sn)
1M $MgCl_2$ ilavesi (Mg^{+2} formu)	5	3,25
	5	4,03
1M $MgCl_2$ ilavesi (H^+ formu)	10	3,99
	20	4,24
0,1M $MgCl_2$ ilavesi (H^+ formu)	5	4,24
	10	3,98
	20	3,90
Nafion [®] 117	-	6,04

Tablo 4.14’den görüldüğü üzere, 1M $MgCl_2$ içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5 tabaka kaplama sonucu hazırlanan, Mg^{+2} formundaki kompozit membranın metanol geçirgenliği değeri $3,25 \times 10^{-7}$ cm²/sn olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu değer, metanol geçirgenliği $6,04 \times 10^{-7}$ cm²/sn olan orijinal Nafion[®]117 membrana göre metanol bariyer özelliğinin %46,1 oranında iyileştirildiğini göstermektedir. Nafion’un yapısındaki protonların ve yüzeye kaplanan tabakadaki protonların Mg^{+2} formuna çevrilmesi sonucu oluşan yeni kompozit membranın, daha düşük miktarda su absorplaması sonucu metanol geçirgenlik değerinde düşüş meydana gelmektedir.

MgCl₂ içeren polielektrolit çözeltileri ile kaplanan ve yüzeydeki iyon yükleri H⁺ formuna çevrilen kompozit membranların Tablo 4.14’de verilen metanol geçirgenlik değerleri, tuz konsantrasyonu ve kaplama sayısına bağlı olarak incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar tespit edilmiştir:

(i) Tabaka sayısının artışına bağlı olarak yüzeyde daha kalın bir film tabakası oluşmasından dolayı metanol geçirgenlik hızlarının düştüğü görülmektedir. Bu davranış, düşük tuz konsantrasyonu varlığında geçerli olmasına rağmen, yüksek tuz konsantrasyonlarında sadece 5 ve 10 tabakalı kompozit membranlar için geçerlidir. 1M konsantrasyonda MgCl₂ içeren çözeltilerden yüzeye 20 tabaka kaplama sonucunda hazırlanan kompozit membran için bu davranıştan sapma görülmekte ve metanol geçirgenliği artış göstererek $4,24 \times 10^{-7}$ cm²/sn değerine ulaşmıştır. Şekil 4.36’da görüntüsü sunulan 20 tabakalı kompozit membranın Nafion®117 membrana göre incelendiğinde, yüzeyinde membrandan çok daha kalın bir tabakanın meydana geldiği görülmektedir. Tuz ve polielektrolitin agregasyona uğrayarak membran yüzeyinde homojen olmayan ve mekanik olarak kararlı davranmayan bir tabaka oluşturması nedeniyle metanol geçirgenlik testinin sonuçlarında sapma meydana getirmiştir. Şekil 4.37’de verilen görüntüden çok net görülen bu tabaka, kaynaklarda[58] polielektrolit ile tuzun çözünmeyen kompleks meydana getirmesi şeklinde açıklanmaktadır.



Şekil 4.37: Nafion®117 membran ve 1M MgCl₂ içeren PAH/PSS çözeltilerinden 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen kompozit membranın görüntüsü.

Kaynaklarda yapılan çalışmalar sonucunda, polielektrolit çözeltisine tuz ilave edilmesi durumunda poliyon yer değişim reaksiyon hızlarının etkilendiği bildirilmiştir[58]. Ayrıca, yüksek konsantrasyonda tuz kullanımı durumunda ise bu reaksiyon hızının artış gösterdiği ve kısa sürede yüzeyde daha kalın komplekslerin oluştuğu tayin edilmiştir. Kaynaklarda verilen bu açıklamaya benzer şekilde, özellikle yüksek konsantrasyonda $MgCl_2$ tuzunun polielektrolitlere ilave edilmesi ile hazırlanan kaplamalarda bu durum gözlenmiş olup yukarıdaki şekilde yüzeyde oluşan tabaka görülmektedir. Yakıt hücresi uygulamaları için mekanik kararlılık önemli bir parametre olduğundan, hazırlanan kalın kaplamanın kararlı olmaması ve yüzeyden küçük bir fiziksel temasla dahi ayrılması nedeniyle 20 tabakalı kompozit membrana ait metanol geçirgenliği değerinin tutarlı ve güvenilir olmadığı tespit edilmiştir.

(ii) 0,1M $MgCl_2$ içeren polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranlarda kaplama sayısına bağlı olarak metanol geçirgenliğinin orijinal Nafiona göre %41,3 oranında düşüş gösterdiği saptanmıştır. 0,1M divalent tuz içeren polielektrolitlerden hazırlanan membranlarda kaplama sayısının artışına bağlı olarak metanol geçirgenliğinin monovalent tuz içeren kompozit membranlara benzer şekilde düştüğü gözlenmektedir. Yukarıdaki bahsedildiği gibi, düşük konsantrasyonda (0,1M) tuz ilavesi ile yüksek konsantrasyonda (1M) görülen fiziksel olarak tabaka oluşumu gözlenmemiştir. Sonuç olarak divalent tuz kullanılan örneklerde yüksek konsantrasyona gidildikçe oluşan tabakaların kalınlıkları artmakta, buna karşın mekanik kararlılığı azalmaktadır.

4.3.3. Tuz İçeren PAH/PVS Çözeltilerinden Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

PAH/PSS sisteminin optimizasyonu sonucunda elde edilen deneysel verilerin ışığı altında farklı yük yoğunluğuna sahip polielektrolitlerin kullanımına yönelik olarak, kuvvetli bir polielektrolit olan polivinil sülfat potasyum tuzu (PVS) anyonik polielektrolit olarak kaplamalarda denenmiştir. Bu polielektrolit çifti ile belirlenen optimize koşullar altında yapılan kaplama çalışmalarında AC iletkenliğinin en yüksek olduğu H^+ formuna çevrilmiş tuz içeren PAH/PVS sistemleri üzerinde yoğunlaşmış ve metanol geçirgenliği değerleri tespit edilmiştir.

1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen kompozit membranların metanol geçirgenlik hızının artan tabaka sayısına bağlı olarak düşme gösterdiği Tablo 4.15'deki verilerden görülmektedir.

Tablo 4.15: Tuz içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak metanol geçirgenliklerinin değişimi

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Metanol Geçirgenliği (P)
PAH/PVS (pH=1,8)		x 10⁷ (cm²/sn)
	5	4,16
1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	10	3,44
Nafion [®] 117	-	6,04

Tablo 4.15'den görüleceği üzere, 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik değerleri membran yüzeyine kaplanan tabaka sayısına bağlı olarak düşüş göstermiştir. 10 tabaka kaplanmış membranın, Nafion[®]117 membran ile karşılaştırıldığında, %43 oranında metanol bariyer özelliğinde iyileştirme sağladığı tespit edilmiştir.

Yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolit çözeltilerinin kullanılması ile hazırlanan çok tabakalı kompozit membranlarda iyon taşınımı için geliştirilen modele göre, katyonik ve anyonik polielektrolitlerin yüzeye sırasıyla adsorpsiyonu, (4.1) nolu denklemde verildiği şekilde, polielektrolitlerin kompleks oluşturması ile ilerlemektedir[87].



Bu denklemde, P⁺ ve P⁻ sırasıyla, pozitif ve negatif yüklü polielektrolitleri, M⁺ ve X⁻ ise sırasıyla, metal ve halojen karşıt iyonları ifade etmektedir. Her bir polimer zinciri yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğundan, yüzeye adsorplanma sırasında çapraz bağlı bir şebeke yapısı meydana gelmektedir. Yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitler

kullanıldığında elde edilen kompozit membranların yapısında P^+P^- çifti ile birlikte P^+X^- ve P^-M^+ çiftleri de bulunmaktadır[87]. Membran yüzeyindeki çift tabaka iyon değiştirici olarak davranmakta ve membrana bipolar özellik sağlamaktadır[73,88].

Sonuç olarak, yüksek yük yoğunluğuna sahip PVS kullanılarak hazırlanan kompozit ürünlerin hem yüksek proton iletkenliği hem de büyük oranda geliştirilmiş metanol bariyer özelliği nedeniyle DMFC uygulamaları için ümit verici özellikleri taşıyan membran olduğu düşünülmektedir.

4.3.4. Nafion®112 Membran Desteğın Üzerine Kaplama Yapılarak Hazırlanan Kompozit Membranların Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

Farklı membran destek olarak Nafion®112 membranın kullanılması ve membran yüzeyinin PAH/PSS polielektrolit çifti ile kaplanmasıyla hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik testleri gerçekleştirilerek Tablo 4.16'da elde edilen veriler sunulmuştur.

Tablo 4.16: PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinin Nafion®112 membran üzerine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağılı olarak metanol geçirgenlik değerlerinin değışimi

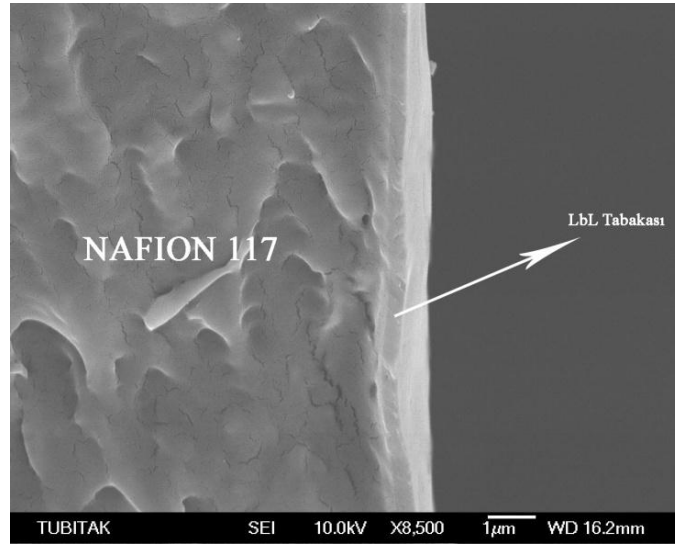
Polielektrolit (10^{-1} monomol, pH=1,8)	Tabaka sayısı (n)	Metanol Geçirgenliğı (P) $\times 10^8$ (cm ² /sn)
PAH/PSS	5	7,67
	10	7,05
Nafion®112	-	9,25

Orijinal Nafion®112 membranın metanol geçirgenliğı $9,25 \times 10^{-8}$ cm²/sn olarak tespit edilmiştir. Bu değer, Nafion®117 membranın metanol geçirgenlik ($6,04 \times 10^{-7}$ cm²/sn) değerinden yaklaşık olarak 6,5 kat daha düşüktür. Kimyasal yapısı Nafion®117 ile tamamen benzer olan Nafion®112'deki bu düşüşün, üretim koşulları sırasında membranda oluşan gözenek boyutlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 5 çift tabaka PAH/PSS kaplanmış Nafion®112 esaslı kompozit

membranın metanol geçirgenlik değeri $7,67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sn}$ olarak tayin edilmiştir. Orijinal Nafion®112 membrana göre metanol geçirgenliği değerinde elde edilen %17 oranındaki bu düşüş, yüzeye kaplanan ince film tabakasının membranın yapısında bulunan gözenekleri kapatarak metanol geçiş yolu üzerinde bir bariyer etkisi yaratmasından kaynaklanmaktadır. Nafion®112 membran üzerine 10 tabaka PAH/PSS kaplanması ile hazırlanan kompozit membranın metanol geçirgenliği değerinin 5 tabakalı kompozit membrana göre çok az miktarda düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan, Nafion®112 esaslı kompozit membranlarda, aynı kaplama koşullarında hazırlanan Nafion®117 esaslı kompozit membranlara benzer şekilde, tabaka sayısı artışının metanol geçirgenliği değerinde önemli bir etki meydana getirmediği tayin edilmiştir.

4.4. FE-SEM ANALİZİ BULGULARI

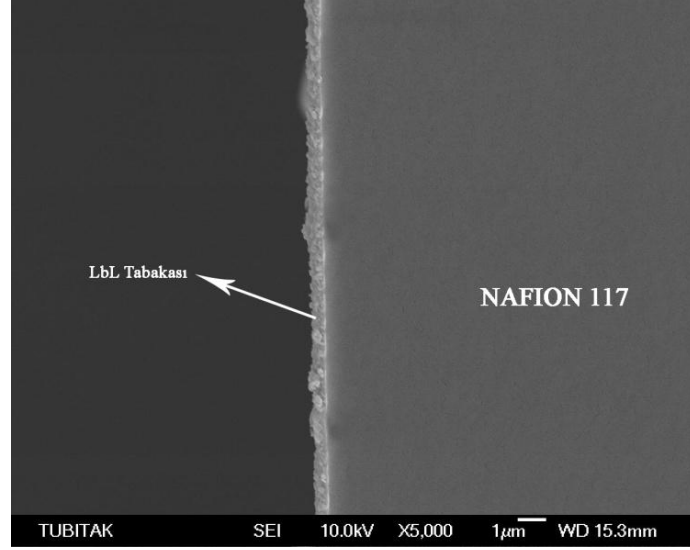
Nafion®117 membran destek üzerine hazırlanan kaplamaların oluşumlarını inceleyebilmek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.38’de PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinin membran yüzeyine 30 tabaka kaplanmasıyla hazırlanan kompozit membrana ait SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.38: 30 tabaka PAH/PVS kaplanmış Nafion®117 membranın SEM görüntüsü

Görüntüden, LbL tabakalarının ön işlem görmüş Nafion desteğin yüzeyinde homojen olarak kaplandığı tespit edilmiştir. Farklı anyonik polielektrolitin etkisini görmek üzere

yine PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 30 tabakalı kompozit membranın da SEM analizi yaptırılarak elde edilen görüntü Şekil 4.39’de verilmiştir. SEM görüntüsünden görüleceği üzere, UV analizinde de tespit edildiği gibi ön işlem görmüş Nafion membran üzerine sıralı olarak tabakaların kaplanması gerçekleştirilebilmiştir.



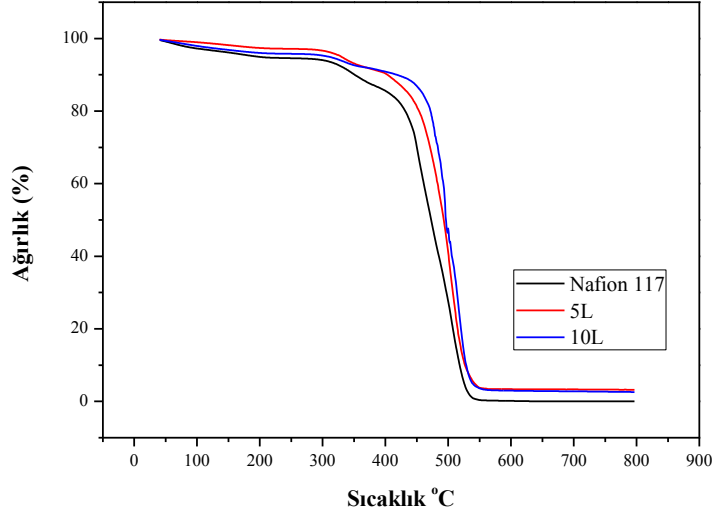
Şekil 4.39: 30 tabaka PAH/PSS kaplanmış Nafion® 117 membranın SEM görüntüsü

SEM resimlerinden görüldüğü üzere LbL filmin Nafion’un her iki tarafına da kaplandığı tespit edilmiştir. Bu sonuç 2008 yılında Hammond ve grubu tarafından bildirilen çalışma ile de uyumludur[71].

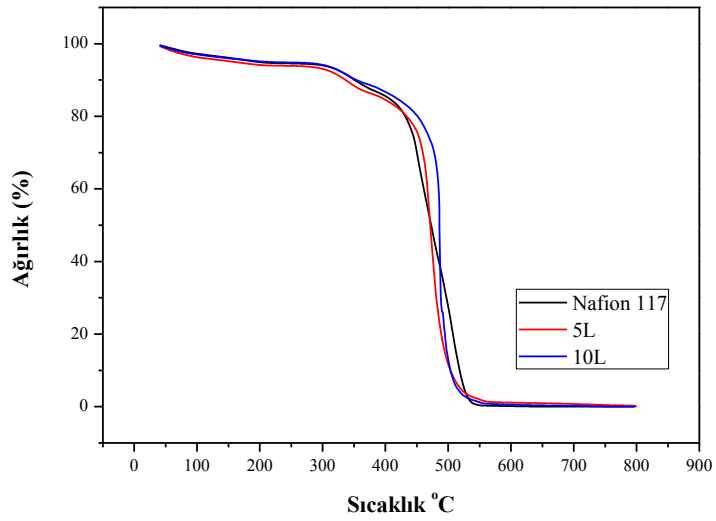
4.5. TG ANALİZİ BULGULARI

Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılacak membranlar için önemli diğer bir parametre membranların ısıl kararlılığıdır. Düşük sıcaklık yakıt hücresinde kullanılan Nafion türü membranların, mümkün olduğunca yüksek ısıl kararlılık göstermesi tercih edilmektedir. Çalışmalar süresince elde edilen tüm kompozit membranların ısıl dayanımları TG-DTA sisteminde 3.3.5 nolu deneysel kısımda anlatıldığı üzere gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu elde edilen veriler ayrıntılı olarak aşağıdaki tablolarda verilmiştir. TG-DTA analizi sonucu elde edilen veriler, membranların bozunmaya başladığı sıcaklık (T_i), %10 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklık (T_{10}), %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklık (T_{50})

ve son bozunma sıcaklığı (T_s) şeklinde tablolarda sunulmuştur. PAH/PSS ve PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan LbL kompozit membranlara ait ısıl dayanım değerleri Tablo 4.17’de ve sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimlerinin görüldüğü TG eğrileri ise Şekil 4.40 ve 4.41’da verilmiştir.



Şekil 4.40: PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5 ve 10 tabaka kaplanmış membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri



Şekil 4.41: PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 5 ve 10 tabaka kaplanmış membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri

Tablo 4.17: PAH/PSS ve PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 5 ve 10 tabaka kaplama sonucu hazırlanan kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak ısıl davranışlarının değişimi

Polielektrolit (pH=1,8)	Tabaka sayısı (n)	T _i (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _s (°C)
PAH/PSS	5	303,9	399,4	492,3	553,3
	10	301,5	412,9	495,2	550,9
PAH/PVS	5	291,9	334,3	469,7	559,9
	10	299,6	352,7	485,4	551,7
Nafion [®] 117	-	293,5	346,6	471,3	542,9

Kurutulduktan sonra TG analizi gerçekleştirilen Nafion[®]117 membranın başlangıç bozunma sıcaklığı 293,5°C iken, %10 ağırlık kaybı 346,6°C’de meydana gelmektedir. Nafion[®]117 membrana ait ısıl bozunmanın sona erdiği sıcaklık ise 542,9°C olarak tespit edilmiştir. PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranlarda, kaplamayla birlikte bozunma başlangıç sıcaklığı (T_i) yaklaşık 10°C artmıştır. Nafion[®]117 membran için T_i sıcaklığı 293,5°C iken, PAH/PSS çözeltileri ile 5 tabaka kaplanmış membran için T_i değeri 303,9°C’dir. PAH/PSS esaslı kompozit membranlarda %10 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık değeri Nafion[®]117 membrana göre yaklaşık 50-60°C daha yüksektir. Bunun nedeni, hidrofilik bir yapıya sahip olan Nafion membranın göreceli olarak kendisinden daha düşük hidrofiliteye sahip tabakalarla kaplanması ve düşük nem absorpsiyonudur. İlginç olarak, PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranlarda, T₁₀ değeri Nafion[®]117 membrandan yaklaşık 10°C daha düşük olup, bu durum proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği analizleri sonucunda belirtildiği şekilde, PVS’in yüksek yük yoğunluğu ve artan hidrofilitesi nedeniyle daha yüksek nem absorplama kabiliyetine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. 5, 10 tabaka PAH/PSS ve PAH/PVS kaplanmış LbL kompozit membranlarda bozunma 550-560°C aralığında sona ermiştir.

Diğer bir seri çalışmada, polielektrolit çözeltilerine tuz ilavesinin hazırlanan kompozit membranların ısıl özelliklerine etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla, tuz ilave edilmiş

polielektrolit çözeltileri ile yüzeyi kaplanan ve Na⁺ formundaki kompozit membranların TG analizinden elde edilen veriler Tablo 4.18’de verilmiştir.

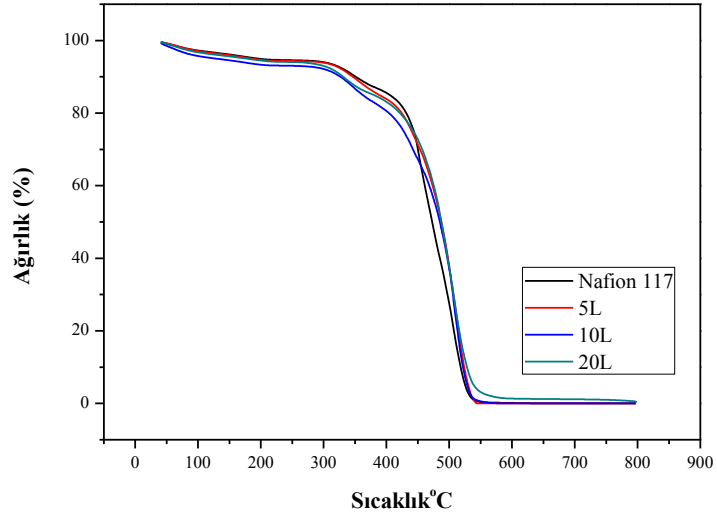
Tablo 4.18: Farklı konsantrasyonda tuz içeren polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan Na⁺ formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak ısıl davranışlarının değişimi

Polielektrolit (pH=1,8)	Tabaka sayısı (n)	T _i (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _s (°C)
PAH/PSS 1M NaCl ilavesi	5	447,4	474,0	489,9	542,9
	10	433,9	476,4	500,3	548,1
	20	462,9	478,8	497,4	524,0
PAH/PSS 0,1M NaCl ilavesi	5	430,9	454,8	486,6	-
	10	427,6	454,2	483,3	-
	20	389,0	408,1	-	-
PAH/PVS 1M NaCl ilavesi	5	423,9	469,0	487,0	540,0
	10	436,2	468,0	489,2	542,3
	20	448,6	467,2	507,0	544,2
Nafion 117	-	293,5	346,6	471,3	542,9

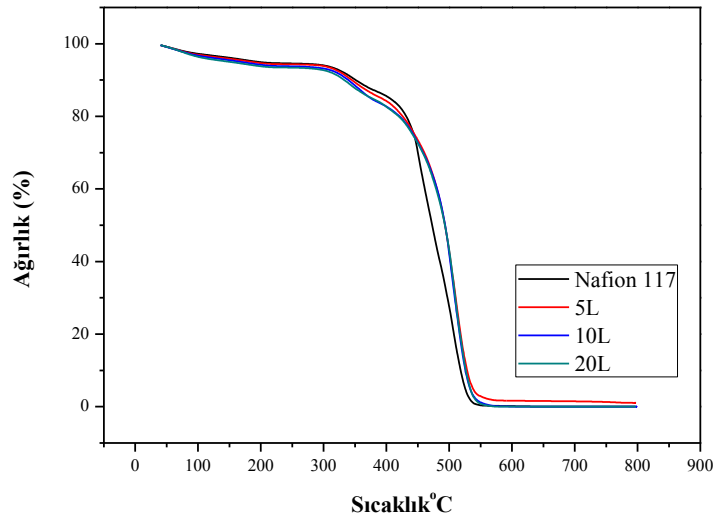
1M NaCl tuzu içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların T_i değeri orijinal Nafion[®]117 membrandan yaklaşık 150°C daha yukarıdadır. Bunun sebebi, Nafion’un yapısındaki ısıl kararlılığı düşük sülfonik asit gruplarının sodyum sülfonat tuzuna çevrilmesidir. Bu sonucu doğrulamak amacıyla, anyonik polielektrolit çözeltisi olarak kullanılan polistiren sodyum sülfonatin (PSS) TG analizi gerçekleştirilmiş ve tabakalı kompozit membranın yapısında olduğu gibi başlangıç bozunma sıcaklığı 420°C civarında görülmüştür. 1M tuz içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile kaplanmış membranlarda tabaka sayısı arttıkça T_i değerinin az miktarda artış gösterdiği görülmektedir. Benzer şekilde, %10 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklıklarda da, tabaka sayısının artışına bağlı olarak az miktarda artış gözlenmiştir.

Sıcaklıklarda meydana gelen bu artış, hidrofilik Nafion yüzeyinde daha düşük nem absorblama kapasitesine sahip sodyum sülfonat tuzlarının artan tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde daha fazla miktarda adsorplanması ile açıklanabilir. Tablo 4.18'deki veriler incelendiğinde, 0,1M NaCl varlığında hazırlanan kompozit membranlarda da benzer davranışların gerçekleştiği ve ısı kararlılıklarının Nafion®117 membrandan daha üstün olduğu görülmektedir. Ancak 0,1M NaCl varlığında hazırlanan kompozit membranların, 1M NaCl varlığında hazırlanan membranlardan daha düşük ısı kararlılığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek konsantrasyonda tuz kullanımı halinde sülfonik asit gruplarının daha yüksek oranda sülfonat tuzu haline dönüşmesi ile açıklanabilir. Ayrıca, iyon değişim kapasitesi denemelerinden elde edilen sonuçlar da bu bakış açısını doğrulamaktadır. 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların, başlangıç bozunma sıcaklığı için Nafion®117 membrana göre yaklaşık 130-150°C daha yüksek ısı kararlılığına sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca bu ısı kararlılık, artan tabaka sayısına bağlı olarak artış göstermektedir. 1M NaCl içeren PAH/PSS ve PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 5, 10 ve 20 tabaka kaplanmış membranların genel ısı davranışı benzer olmakla birlikte, PAH/PSS esaslı olanların ısı olarak biraz daha üstün olduğu görülmektedir. Bu üstünlük, PSS'in PVS'e göre daha yüksek ısı kararlılığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

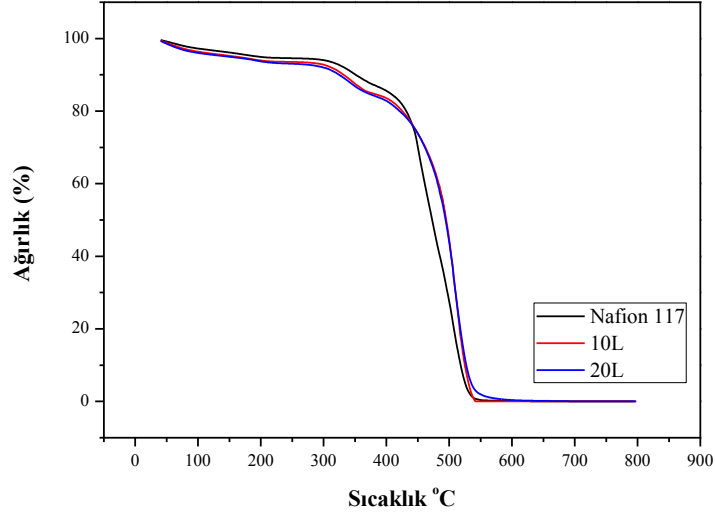
Tuz içeren polielektrolit çözeltileri ile kaplanan membranların yüzeyindeki tabakalarda iyon tipinin Na⁺ formundan H⁺ formuna çevrilmesi ile hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların ısı dayanımlarına ait sonuçlar Tablo 4.19'da ve sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimlerinin görüldüğü TG eğrileri Şekil 4.42- 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.42: 1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5, 10 ve 20 tabaka kaplanmış, H^+ formundaki membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri



Şekil 4.43: 0,1M NaCl içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile 5, 10 ve 20 tabaka kaplanmış, H^+ formundaki membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri



Şekil 4.44: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile 10 ve 20 tabaka kaplanmış, H⁺ formundaki membranların sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri

Tablo 4.19: Tuz içeren polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan H⁺ formundaki kompozit membranların tabaka sayısına bağlı olarak ısıl davranışlarının değişimi

Polielektrolit (pH=1,8)	Tabaka sayısı (n)	T _i (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _s (°C)
PAH/PSS 1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	5	301,7	344,1	484,8	543,1
	10	289,2	326,4	482,9	554,6
	20	297,0	326,2	485,4	572,9
PAH/PSS 0,1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	5	303,5	343,3	491,9	560,9
	10	299,4	336,6	493,1	559,5
	20	302,9	329,4	491,3	562,9
PAH/PVS 1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	5	-	-	-	-
	10	302,3	328,8	493,3	554,4
	20	298,8	322,7	492,5	558,9
Nafion 117	-	293,5	346,6	471,3	542,9

Tuz içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna dönüştürülen tüm kompozit membranların, ısı kararlılık özelliklerinin hemen hemen Nafion[®]117 membrana benzer davranış gösterdiği ya da çok az miktarda değişim sergilediği TG-DTA analizleri sonuçlarından tespit edilmiştir. Kompozit membranların ısı kararlılığının Nafion membranla olan bu benzerliklerinin nedeni, çok tabakalı kompozit membranın sodyum sülfonat tuzu şeklindeki formundan tekrar sülfonik asit formuna geçmesi ve böylece ısı kararlılığının orijinal Nafion membrana yaklaşması şeklinde açıklanabilir. Bu sonuç, iyon değişim kapasitesi denemelerinin sonucunda elde edilen verilerle de doğrulanmıştır. Ancak H^+ formundaki tüm membranlarda başlangıç bozunma sıcaklığı (T_i), Nafion[®]117 membranın sahip olduğu 293,5°C değerinin üstündedir. 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların ısı kararlılık özelliği, 0,1M NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membranlarla hemen hemen benzer veya biraz daha düşük davranış sergilemektedir. Bu düşük ısı kararlılığın nedeni, membranda bulunan sodyum sülfonat tuzlarının miktarının daha fazla olmasına bağlı olarak, sülfonik asit formuna dönüşen grupların miktarının daha fazla olması ve böylece Nafion'a benzer davranış sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranlarda da başlangıç bozunma sıcaklığı 300°C civarında olup, artan tabaka sayısına yani artan hidrojen yük yoğunluğuna bağlı olarak yaklaşık 3°C düşmüştür. Bu membranlarda, %10 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklıklar yaklaşık 330°C civarında olup, bu sıcaklık değeri Nafion membrana göre düşüş göstermiştir. Bu durum, ilave tuzun H^+ formuna çevrilmesi ile elde edilen kompozit membranların Nafion membrana göre daha hidrofilik bir yapıya, başka bir ifadeyle daha yüksek nem absorplama kapasitesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Hazırlanan tüm membranlarda bozunmanın sona erdiği sıcaklık ortalama 520-550°C civarındadır.

4.6. İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (IEC) BULGULARI

Hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion membranın IEC değerleri deneysel kısımda anlatıldığı şekilde tespit edilmiştir. Tuz ilavesinin proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği özelliklerine etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda, kaplamadaki iyon türünü ve miktarını tespit etmek amacıyla bu analiz

gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, monovalent tuzun (NaCl) polielektrolit çözeltisine farklı konsantrasyonlarda ilave edilmesi ile hazırlanan 5 ve 10 tabakalı kompozit membranlarda IEC denemeleri sistematik olarak tespit edilerek Tablo 4.20’de verilmiştir.

Tablo 4.20: Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan Na⁺ ve H⁺ formundaki kompozit membranların IEC değerleri

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	IEC
PAH/PSS (pH=1,8)		(meq/g)
1M NaCl ilavesi	5	0,04
	10	0,02
1M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	5	0,90
	10	0,93
0,1M NaCl ilavesi	5	0,19
	10	0,19
0,1 M NaCl ilavesi (H ⁺ formu)	5	0,91
	10	0,93
Nafion®117	-	0,87

Tablodan görüleceği üzere, derişik monovalent tuz kullanılarak hazırlanan kompozit membranların IEC değeri, seyreltik tuz kullanılarak hazırlanan membranlara göre daha düşük olarak tayin edilmiştir. Bu durum yüksek miktarda tuz kullanımı durumunda Nafion membrandaki protonların hemen hemen tamamının Na⁺ formuna dönüştüğünü göstermektedir. 0,1M NaCl içeren çözeltilerden hazırlanan kompozit membranlarda, 10 tabaka sonunda IEC değeri 0,19 meq/g olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, IEC değerini 0,87 meq/g olarak tespit ettiğimiz orijinal Nafion membranın yaklaşık %80’ninin Na⁺ formuna çevrildiğini göstermektedir. IEC denemelerinden çıkan bir başka sonuç, beklenildiği üzere tabaka sayısının artması ile IEC değerinin düşmesidir. Bu düşüş, 1M

NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranlarda açık şekilde gözlenirken, 0,1M NaCl içeren çözeltilerden hazırlanan kompozit membranlarda gözlenmemiştir.

Farklı kaplama sayısında ve farklı tuz konsantrasyonlarında hazırlanan LbL kompozit membranların, 1N HCl içerisinde 1 saat bekletilmesi ile H^+ formuna çevrilen membranlara ait IEC değerleri de tabloda verilmiştir. Na^+ formunu, H^+ formuna dönüştürme amacıyla asitte bekletilen örneklerde, IEC değerinin 0,91-0,93 meq/g örnek değerine yükseldiği tayin edilmiştir. Bu yükseliş yapıdaki Na^+ iyonlarının tamamen H^+ formuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. H^+ formuna çevrilen bu membranlarda, tabaka sayısının artmasına bağlı olarak H^+ iyonuna çevrilmiş iyon sayısı da artacağından IEC değerinde artış gözlenmektedir. Bu değerler, orijinal Nafion membranın sahip olduğu IEC değerinden yüksek olup, membran destek yüzeyinde tabaka oluşumunu gösteren bir diğer kanıttır.

IEC değeri yani malzemenin proton içeriği doğrudan proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği özelliklerini etkilemektedir. Daha önceki bölümlerde de verildiği üzere, proton iletiminin ve metanol geçirgenliği değerlerinin artması, kaplamadaki hidrojene çevrilmiş iyon miktarı ile uyumlu olarak değişmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yakıt hücreleri temiz ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynağı olarak günümüzde bilimsel çevreler tarafından yoğun bir biçimde araştırılmaktadır. Yakıt hücresi sistemlerinde üstün enerji performansı için çözülmesi gereken bir çok problem ve geliştirilmesi gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Yakıt hücresi sisteminde yer alan ve hücrenin enerji performansını doğrudan etkileyen, membran ve katalizör tabakalarının geliştirilmesi, araştırmacıların özellikle ilgisini çekmektedir. Son yıllarda geliştirilen polimer esaslı membranlar yüksek ısı ve mekanik kararlılıkları, ticari olarak yaygın bir kullanıma sahip olan Nafion membran ile kıyaslanabilir proton iletkenlikleri ve düşük metanol geçirgenlikleri nedeniyle yakıt hücresi uygulamaları için alternatif olarak değerlendirilmektedir. Teflon esaslı DuPont ürünü Nafion membran, genel bilgiler kısmında da bahsedildiği gibi üstün özelliklerinin yanı sıra, düşük kullanım sıcaklığı ve yüksek metanol geçirgenliği gibi olumsuz özelliklere sahiptir. Bu membranın yüksek metanol geçirgenliği özellikle DMFC uygulamaları için hücre performansının düşmesine neden olmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, yeni bir yaklaşım olarak tabakalı kaplama yöntemi (LbL) ile Nafion destek üzerine çok tabakalı ince filmlerin oluşturularak proton iletkenlik değerinde önemli bir düşüş olmaksızın, metanol bariyer özelliğinin geliştirildiği kompozit membranların hazırlanması amaçlanmıştır. Tez çalışması sırasında, LbL kaplama koşullarının hazırlanan kompozit membranın yakıt hücresi performans özelliklerine etkilerini incelemek amacıyla, polielektrolit çözeltisinin konsantrasyonu, polielektrolit çözeltisinin pH değeri, polielektrolit çözeltisine tuz ilavesinin etkisi, daldırma süresi, membran destek türü ve farklı polielektrolit tipleri denenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

Hazırlanan kompozit membranlardaki tabaka oluşumu ve gelişimi, UV-vis spektroskopisi kullanılarak takip edilmiştir. Yüzeye kaplanan ince film tabakasının kompozit membranın proton iletkenlik değeri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla “two probe” yöntemi kullanılarak geniş bir frekans aralığında Empedans analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca LbL yöntemi ile hazırlanan kompozit membranların yakıt hücresi uygunlukları için metanol geçirgenlik testleri “U” şeklindeki (Şekil 3.8 ve 3.9)

difüzyon hücreleri ile gerçekleştirilmiştir. LbL kompozit membranların ısı kararlılıklarının tayin edilmesi amacıyla TG-DTA cihazında, N₂ atmosferi altında 25-800°C aralığında analizler yapılmıştır.

5.1. UV ANALİZİ SONUÇLARI

Tabakalı Kaplama Yöntemi ile hazırlanan kompozit membranlarda, yüzeydeki tabaka oluşumunun ve gelişiminin incelenmesi önem taşımaktadır. Tabaka gelişimini takip edebilmek amacıyla kullanılan en yaygın yöntem UV-vis spektroskopi yöntemidir. Bu yöntem, UV-vis spektroskopisi kullanılarak ultraviyole-görünür alanda ışık absorbansı yapabilecek polielektrolitlerin kaplama çözeltisi olarak kullanılması esasına dayanır. Bu amaçla tez çalışmalarında model bileşikler olarak araştırmacılar [72,73] tarafından da tercih edilen PAH/PSS polielektrolit çifti kullanılmıştır. Şekil 3.1 de kimyasal yapısı verilen PSS yapısındaki kromofor gruplarının varlığı nedeniyle 228,2 nm’de absorbans değeri vermektedir[55]. UV grafiğinden okunan absorbans değeri membran yüzeyine kaplanan PSS gruplarının varlığı ile doğrudan ilişkili olduğundan absorbans değerindeki artış, tabaka kalınlığının artması şeklinde yorumlanmaktadır[55].

LbL yöntemi ile kompozit membranların hazırlanması sırasında, kaplama şartlarının optimize edilmesi amacıyla gerçekleştirilen ilk çalışmalarda, polielektrolit konsantrasyonu 10⁻¹-10⁻³ monomol aralığında, pH değeri ise 1,8 olarak belirlenerek hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısına bağlı olarak UV spektraları Şekil 4.1-4.3’de verilmiştir. UV spektraları incelendiğinde, kullanılan polielektrolit çözeltisinin konsantrasyonunun artışına bağlı olarak membran destek üzerinde absorplanan PSS miktarının arttığı gözlenmektedir. Bu artış, polielektrolit çözeltisindeki PSS miktarının artmasına paralel olarak lineer bir şekilde meydana gelmektedir[68].

Başka bir seri çalışmada, kaplama özelliklerini değiştiren diğer bir parametre olan pH değerinin etkisi incelenmiş ve iki farklı pH değerindeki polielektrolit çözeltileri kullanılarak membran destek üzerine kaplama gerçekleştirilmiş ve yüzeydeki tabaka gelişimi Şekil 4.4-4.6’da verilen UV grafikleriyle takip edilmiştir. Farklı pH değerlerinin tabaka oluşumundaki etkisinin incelenmesindeki amaç, katyonik polielektrolit olan PAH’ın iyonizasyon derecesinin asidik ve nötral ortamda değişmesi

ve buna bağlı olarak yzeyeye kaplanan tabaka miktarını ve kalınlığını etkileyerek hazırlanan kompozit membranın özelliklerini etkilemesidir. Asidik pH değerinde PAH polielektrolit zltilsinin kullanılmasıyla hazırlanan membranlarda 228,2 nm'de gözlenen absorbands değerinin, pH'ın 5,5 polielektrolit zltilsinden hazırlanan membranlarda gözlenen absorbands değerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum, PAH'ın asidik ortamda, kaynaklarda da belirtildiği şekilde, tamamen iyonize olması ve daha fazla miktarda PSS'i adsorbe edebilmesi şeklinde açıklanmaktadır[72].

LbL kaplama koşullarında önemli bir diğer parametre olan daldırma süresinin yzeyeye kaplanan tabakanın kalınlığı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, membran desteklerin polielektrolit zltilerine iki farklı sürede (10 ve 15 dakika) daldırılması ile hazırlanan kompozit membranların uv analizleri sonucunda, polielektrolit zltilerine daldırma süresinin artması ile membran destek üzerine kaplanan tabakanın gösterdiği absorbands değerinin artış gösterdiği ve dolayısıyla yüzeyde daha kalın bir tabakanın olduğu tayin edilmiştir. Ancak denemelerimizde proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği parametrelerini daha iyi optimize edebilmek amacıyla düşük daldırma sürelerinde çalışmalar uygun görülerek 10 dakikalık daldırma süresi tercih edilmiştir.

PAH/PSS sisteminin LbL kaplama koşullarının optimizasyon çalışmaları sonucunda, polielektrolit zltileri konsantrasyonu için 10^{-1} monomol, pH değeri olarak 1,8 ve daldırma süresi için ise 10 dakika değerleri belirlendikten sonra, bu çalışma şartlarında polielektrolit zltilerine farklı konsantrasyonlarda (0,1M ve 1M) tuz ilave edilmesinin hazırlanan kompozit membranların özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, tuz varlığının tabaka kalınlığı üzerindeki etkisini incelemek için UV analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen UV spektraları şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. UV grafiklerinden de görüldüğü üzere tuz içermeyen polielektrolit zltileri ile hazırlanan kompozit membranlara benzer şekilde, kaplanan tabaka sayısının artışı ile birlikte 228,2 nm'de gözlenen absorbands değerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Polielektrolit zltilerine ilave edilen tuzun konsantrasyonunun artışı ise, kaplama kalınlığının artmasına neden olmaktadır. Bunun sebebi, polielektrolit zltilerine ilave edilen tuzun polimer zincirlerinin elektrostatik çekme gücünü azaltarak yüzeyde çok daha kalın bir tabaka oluşturmasına neden olmasıdır[73].

PSS yerine anyonik polielektrolit olarak daha yüksek yük yoğunluğu değerine sahip PVS'in kullanılması ile hazırlanan kompozit membranların yüzeyine kaplanan tabakaların oluşumunun incelenmesi için, PVS'in ultraviyole-görünür bölge aralığında ışık absorpsiyonu yapamamasından dolayı UV analizi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle, PAH/PVS çifti kullanılarak hazırlanan kompozit membranların tabaka oluşumlarının gözlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.38'de sunulmuştur. SEM görüntüleri, membran destek üzerine PAH/PVS polielektrolit çiftinin kullanılması durumunda kaplama işleminin gerçekleştirilebildiği sonucunu doğrulamıştır.

Farklı membran desteklerin kullanılması durumunda hazırlanan kompozit membranların özelliklerinin incelenmesi amacıyla kullanılan, Nafion®112 membrana ait UV grafiği (Şekil 4.10) incelendiğinde, Nafion®117 membrana benzer şekilde kaplanan tabaka sayısının artışı ile birlikte gözlenen absorpsiyon değerinin lineer olarak artış gösterdiği tayin edilmiştir. Ancak membran destek yüzeyine kaplanan PSS miktarları açısından karşılaştırıldığında, Nafion®112 membran yüzeyinde Nafion®117 membrana göre daha az miktarda PSS'in adsorplandığı dolayısıyla daha ince bir tabaka oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum, daha önce de belirtildiği şekilde, yapısal hiçbir farklılıkları bulunmayan, fakat kalınlıkları açısından farklılaştırılan bu iki membrandan, Nafion®112 membranın yük yoğunluğunun kimyasal hidrofilyzasyon işlemi sırasında Nafion®117 membrandan daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2. PROTON İLETKENLİK ANALİZİ SONUÇLARI

Yakıt hücresi uygulamalarında, membranın performans üzerine etkisini görebilmek amacıyla incelenmesi gereken birincil parametre proton iletkenliğidir. Bu sebeple tez çalışmalarında, hazırlanan tüm kompozit membranların ve orijinal Nafion membranların “two probe” yöntemi kullanılarak, oda sıcaklığında, ultra saf su içerisinde ve geniş bir frekans aralığında AC iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Model sistem olarak seçilen PAH/PSS çözeltileri ile hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların proton iletkenlik değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin orijinal Nafion®117 membranın iletkenlik

değerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3}) PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin, artan tabaka sayısına bağlı olarak düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. 10^{-1} monomol polielektrolit çözeltisi konsantrasyonunda hazırlanan membranların iletkenlik değerleri 19,7 mS/cm'den 5,4 mS/cm'ye düşmüştür. Artan tabaka sayısına bağlı olarak proton iletkenliğindeki bu düşüşün, Nafion membran üzerinde oluşan ince filmin gözeneklerin kapanmasına neden olması ve proton iletimine karşı direnç göstermesinden dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranlarda, en yüksek proton iletkenliği değerinin en yüksek konsantrasyonda elde edildiği saptanmıştır. PSS'in yapısındaki sülfonik asit gruplarının sayısının artması, membran yüzeyine kaplanan tabakadaki yük yoğunluğunun artmasına ve böylece proton iletiminin artışına neden olduğu bilinmektedir[82]. Bu sebeple, polielektrolit çözeltisinin konsantrasyonunun artması, membran yüzeyine kaplanan tabakalardaki PSS gruplarının miktarının artmasına ve dolayısıyla proton iletiminin artışına neden olmaktadır.

Farklı pH değerlerindeki polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan LbL kompozit membranlarda, pH'ın 1,8 olması durumunda elde edilen proton iletkenliği değerinin pH'ın 5,5 olması durumunda elde edilene göre daha düşük olduğu Tablo 4.1 ve 4.2 deki değerlerden görülmektedir. 10^{-1} monomol konsantrasyonda ve pH=5,5 değerindeki, PAH/PSS çözeltilerinin membran yüzeyine 20 tabaka kaplanması ile hazırlanmış kompozit membranlarda iletkenlik değeri 16,7 mS/cm olarak tespit edilirken, aynı konsantrasyon ve tabaka sayısında, fakat pH değerinin 1,8 olduğu çözeltilerden hazırlanan membranlarda iletkenlik değeri 5,4 mS/cm olarak tayin edilmiştir. Bu durum, proton iletimi üzerine yüzeydeki yük yoğunluğunun yanı sıra kaplanan tabaka kalınlığının da önemli bir oranda etkisi olduğunu göstermektedir. UV-vis sonuçlarından doğruladığımız şekilde ve kaynaklarda da belirtildiği üzere[72] PAH asidik pH değerinde (pH=1,8) daha iyi protonize olduğundan yüzeye kaplanan tabaka kalınlığı daha yüksek olmakta ve bu tabakalar proton iletimine engel oluşturulabilecek şekilde davranış sergilemektedir. pH=5,5 olduğu durumda, pH=1,8 durumuna benzer şekilde, polielektrolit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak oluşan tabakaların proton iletkenliği değerleri incelendiğinde, yüksek konsantrasyon değerlerinde yüksek proton iletkenliğine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

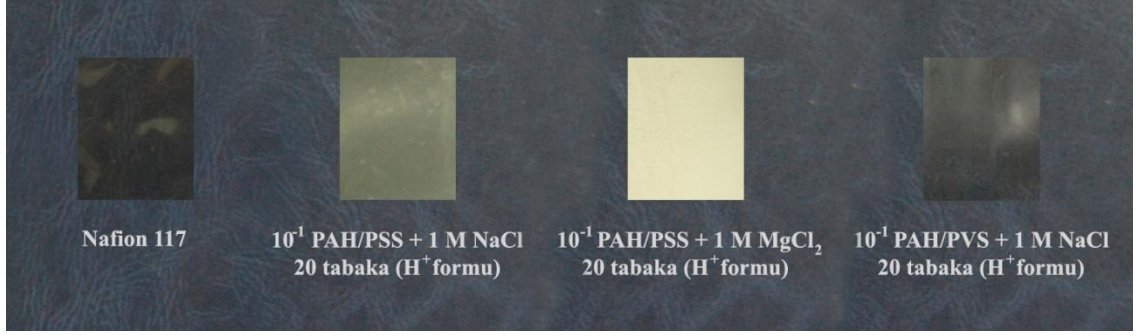
Tez çalışmalarında hem yüksek proton iletkenliği hem de yüksek metanol bariyer özelliğine ulaşabilmek amacıyla PAH/PSS sistemine tuz ilave edilmesi yani iyonik kuvvet fazlalığı sağlanması gerçekleştirilmiştir. İlave edilen iyonik kuvvetin türü (NaCl ve MgCl₂), konsantrasyonu (0,1M ve 1M), yüzeydeki formu (tuz veya H⁺ formu) gibi parametreler değiştirilerek hazırlanan kompozit membranların elektriksel özellikleri AC analizi ile tayin edilerek elde edilen proton iletkenlik değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3 ve 4.4'te sunulmuştur. Polielektrolit çözeltilerine ilave edilen tuzun türüne bağlı olarak hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerleri incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

(i) Bir seri denemede farklı konsantrasyonda (0,1M ve 1M) NaCl içeren polielektrolit çözeltileri kullanılarak 5, 10 ve 20 tabakalı kompozit membranlar hazırlanmış ve proton iletkenlik değerleri tespit edilmiştir. Na⁺ formundaki kaplama tabakalarının gösterdikleri elektriksel direnç kaplama sayısının artması ile önce artış göstermekte, ardından azalma göstermektedir(Şekil 4.17 ve 4.18). Dirençteki artışın tersine, proton iletkenliği değerleri artan tabaka sayısına bağlı olarak önce azalmakta ardından artmaktadır. 10 tabaka kaplama sonucunda meydana gelen iletkenlik değerindeki azalmanın, membranın yüzeyine kaplanan ince tabakaların membranın yapısındaki gözenekleri kapatması ve böylece iyonların hareketini kısıtlaması nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. 10 tabakadan 20 tabakaya geçiş durumunda proton iletkenliğinde gözlenen artış ise, iyonların belli bir konsantrasyonun üzerinde yeni şebekeler meydana getirerek yeni bir proton iletim yolu sağlaması şeklinde açıklanabilir. Diğer taraftan, Na⁺ formundaki çok tabakalı kompozit membranın orijinal Nafion membrana göre, proton iletkenlik değerinin yaklaşık 2-3 kat düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum, Na⁺ tuzu formundaki tabakaların daha az hidrofilik yapıda olması dolayısıyla daha az su tutması ve Grotthuss mekanizmasına göre gerçekleşen proton iletiminin kısıtlanması ile açıklanmaktadır. Benzer sonuç, iyonmerlerde çok tabakalı kaplamalarda Okada ve diğ. tarafından bildirilmiştir[83]. Diğer taraftan, polielektrolit çözeltilerine ilave edilen tuzun konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kompozit membranların gösterdikleri elektriksel direnç değerleri artmakta dolayısıyla proton iletkenlik değerleri düşmektedir. Tuz içeren polielektrolit çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarının ikinci kısmında yüzeye kaplanan tabakalardaki iyon türünün H⁺ formuna dönüştürülmesi amacıyla, Na⁺ formundaki tabakaların 1N HCl

içerisinde, 1 saat süreyle bekletilmesi ve takiben 1 saat süreyle ultra saf su içinde yıkanması gerçekleştirilmiştir. Na^+ formundaki kompozit membranın 1N HCl içerisinde 1 saat süreyle bekletilmesinin, tam olarak H^+ formuna dönüşümü sağlamak için yeterli olup olmadığını kontrol etmek amacıyla, aynı membranın 1 saatlik ilave daldırma işleminin gerçekleştirilmesini takiben proton iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Bu ilave daldırma işlemi 4 kez tekrarlandıktan sonra proton iletiminde herhangi bir değişim gözlenmemiş ve 1 saat süreyle HCl içerisinde bekletilerek, tabakaların tamamen H^+ formuna dönüştürüldüğü düşünülmüştür. Ayrıca dönüşümün tamamlanmasının doğrulanması amacıyla iyon değişim kapasitesi ölçümleri alınarak tespit edilmiştir. Şekil 4.19 ve 4.20'den ve Tablo 4.4'den görüldüğü üzere kaplama tabakasındaki iyon türünün H^+ formuna dönüştürülmesi ile hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinde, orijinal Nafion membrana göre yaklaşık 2 kat artış sağlanmıştır. Proton iletkenliğinde meydana gelen bu artış, yüzeydeki ince filmde hem yük yoğunluğunun artması hem de daha hidrofilik bir yapıya sahip olan kompozit membranın proton iletiminde etkin rol oynayan suyu daha fazla absorplayabilmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, H^+ formuna çevrilen çok tabakalı membranların, kaplama sayısının artmasına bağlı olarak elektriksel direncinin arttığı yani iletkenlik değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum, proton iletiminde daha önce bahsedildiği gibi, yük yoğunluğunun yanı sıra tabaka kalınlığının da önemli rol oynadığının bir göstergesidir. Kullanılan tuzun konsantrasyonuna bağlı olarak bir değerlendirme yapılırsa, tuz konsantrasyonunun 0,1M'dan 1M'a çıkartılması ile hazırlanan 5 tabakalı membranların, proton iletkenlik değerleri 87,9 mS/cm'den 74,6 mS/cm değerine düştüğü görülmektedir. Bu durum, UV-vis grafiklerinden de görüldüğü üzere, yüzeye kaplanan tabakaların konsantrasyon artışı ile birlikte daha kalın bir şekilde oluşması[83] ve proton iletimine az da olsa engel teşkil etmesinden dolayı meydana gelmektedir.

(ii) Diğer bir seri çalışmada, MgCl_2 tuzunun farklı konsantrasyonlarda (0,1M ve 1M) polielektrolit çözeltilerine ilavesi ve bu çözeltilerden hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların AC iletkenliklerinin hesaplanması sonucunda elde edilen verilerin karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.21 ve 4.22, Tablo 4.5). Buna göre, tuz konsantrasyonunun artmasıyla proton iletiminin NaCl tuzunda olduğu gibi, küçük bir miktar düştüğü görülmektedir. Ayrıca benzer şekilde, yüzeydeki tabakaların Mg^{+2} formunda bulunduğu kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin, orijinal

Nafion membrana göre yaklaşık 3-5 kat daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Proton iletkenliğinin bu önemli derecedeki düşüşü, tabakalardaki Mg^{+2} iyonunun hem Na^+ hem de H^+ iyonlarına göre daha az hidrofilik olması yani daha az su tutması ve proton iletimini önemli ölçüde kısıtlamasından dolayı gerçekleşmiştir[83]. Mg^{+2} formundaki tabakaların iletkenlik üzerindeki etkisinin incelenmesinin ardından, yüzeydeki yüklerin H^+ formuna çevrilmesiyle hazırlanan kompozit membranların Nyquist eğrileri ve proton iletkenlik değerleri Şekil 4.23 ve 4.24'de, Tablo 4.6'da sunulmuştur. H^+ formuna çevrilen çok tabakalı kompozit membranlarda, yüzeydeki tabakaların sayısının artması ile elektriksel direncin arttığı, dolayısıyla iletkenliğin azaldığı gözlenmektedir. Çok tabakalı kompozit membrandaki Mg^{+2} formunun H^+ formuna çevrilmesi ile proton iletkenlik değerlerinin, orijinal Nafion membrana göre yaklaşık 2 kat yükseldiği tespit edilmiştir. Tuz ilave edilen polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların proton iletkenliği testleri sonucunda, divalent ($MgCl_2$) tuzun kullanılması durumunda, membran yüzeyinde adsorplanan tuz-polielektrolit komplekslerinin monovalent tuz ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen membranlara göre çok daha kalın bir tabaka meydana getirmesi [84], daha düşük proton iletkenliği ve daha az mekaniksel kararlılığa sahip kompozit membranların elde edilmesine neden olmuştur. Ayrıca, özellikle Mg^{+2} formundaki ve 20 tabaka kaplanmış membranların yüzeyinde homojen olmayan ve oldukça kalın bir tabaka meydana gelmesi nedeniyle, bu membranların proton iletkenlik değerlerinin tutarlı olmadığı düşünülmektedir. Şekil 4.45'de farklı tipte tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H^+ formuna çevrilen kompozit membranların Nafion®117 membranla karşılaştırmalı olarak yüzeyde kaplanan tabakaların görüntüsü sunulmuştur. Şekilden, 1M divalent ($MgCl_2$) tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranın yüzeyinde homojen olmayan, oldukça kalın bir tabakanın oluştuğu, 1M monovalent ($NaCl$) içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranın yüzeyinde ise daha ince bir tabakanın meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca, yüksek yük yoğunluğuna sahip PVS'in kullanılması ile hazırlanan kompozit membranın yüzeyinde diğer membranlardan çok daha homojen ve mekanik olarak kararlı bir tabakanın oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.45: Nafion[®] 117 membran ve tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden, 20 tabaka kaplama ile hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen kompozit membranların görüntüsü

PAH/PSS polielektrolit çiftinin model olarak kullanılması ile gerçekleştirilen LbL kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen optimize koşullar gözönüne alınarak, yüksek yük yoğunluğuna sahip PVS'in anyonik polielektrolit olarak membran destek üzerine kaplanması ile hazırlanan kompozit membranların AC analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.27'de ve Tablo 4.7'de verilmiştir. PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlikleri, artan tabaka sayısına bağlı olarak PAH/PSS sistemine benzer şekilde düşmektedir. Ancak 20 çift tabaka PAH/PVS kaplanması durumunda elde edilen proton iletkenlik (39,8 mS/cm), orijinal Nafion[®] 117 membranın proton iletkenlik değeri olan 37,8 mS/cm değerinden daha yüksektir. Tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak meydana gelen bu düşüşün nedeni, daha önce de belirtildiği şekilde, yüzeye kaplanan ince filmin iyonların hareketliliğinin kısıtlanmasına neden olmasından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. Genel olarak, PAH/PVS polielektrolit çiftinden hazırlanan membranların proton iletkenlikleri, PAH/PSS model sistemi ile hazırlanan kompozit membranlara göre yaklaşık 2 kat daha yüksek proton iletkenliği değerine sahiptir. Bu durum, PAH/PVS sisteminin yük yoğunluğu değerinin (0,2), PAH/PSS sisteminin yük yoğunluğu değerinden (0,09) dahayüksek olmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir[72]. Elde edilen bu sonucun, bundan sonraki çalışmalar için önemli bir ipucu olacağı ve daha yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitlerin kullanılması ile hazırlanacak kompozit membranların yakıt hücresi uygulamaları için çok daha iyi performans değerine sahip olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. PAH/PVS polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların proton iletiminin beklenenin üzerinde bir değere sahip olması, bu sisteme tuz ilavesiyle hazırlanacak kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin incelenmesine yönlendirmiştir. Bu amaçla, 1M NaCl

içeren PAH/PVS sistemlerinin önce Na^+ formundaki, takiben H^+ formundaki kompozit membranlarının AC analizleri gerçekleştirilerek elde edilen proton iletkenlik değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Beklendiği üzere, hem Nafion’un hem de yüzeye kaplanan tabakalardaki iyonların sodyum formuna çevrilmesi durumunda, Na^+ formunun daha az su absorpsiyonuna sahip olması ve Grotthuss mekanizmasına göre gerçekleşen proton iletiminin yavaşlamasına bağlı olarak proton iletkenliğinde düşüş gözlenmiştir. PAH/PSS sistemine benzer şekilde yüzeydeki yüklerin Na^+ formundan H^+ formuna çevrilmesi ile proton iletkenliği değerleri artmış ve Nafion®117 membrana göre yaklaşık 2-3 kat daha yüksek değerler elde edilmiştir. PAH/PSS sistemlerindeki davranışın tersine yüzeye kaplanan tabaka sayısının artışı ile proton iletkenlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu artış, yüksek yük yoğunluğuna sahip PVS’in polielektrolit olarak kullanılması durumunda, yüzeye kaplanan H^+ iyonlarının fazlalığının proton iletimine daha fazla etki etmesi ve kaplama kalınlığına göre daha etkin olması şeklinde açıklanabilir.

LbL tekniği kullanılarak hazırlanan kompozit membranlarda, farklı membran destek kullanımının proton iletkenliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, alternatif membran destek olarak Nafion®112 membran tercih edilmiştir. Nafion®112 membran desteğin üzerine LbL yöntemi ile 10^{-1} monomol konsantrasyonundaki PAH/PSS çözeltilerinin çok tabakalı olarak kaplanması durumunda hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin, orijinal Nafion®112 membrana (35,3 mS/cm) göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Tabaka sayısının artışına bağlı olarak proton iletkenliği değeri, 20 çift tabakalı membranlar için 19,5 mS/cm değerine düşmektedir. Bu düşüş, benzer kaplama koşulları kullanılarak hazırlanan Nafion®117 esaslı kompozit membranlarda da gözlenmiştir. Ancak, Nafion®112 esaslı kompozit membranların, Nafion®117 esaslı kompozit membranlara oranla proton iletkenliği değerlerinin nispeten daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum, Nafion®112’nin Nafion®117’ye göre daha ince olması ve proton iletiminde elektiksel direnci oluşturan yüzeye kaplanan tabakaların kalınlıklarının daha düşük olmasıyla açıklanabilir. Nafion®112 üzerine gerçekleştirilen kaplama çalışmalarında, 1M NaCl tuzunun varlığında tabakalardaki Na^+ iyonlarının proton iletkenliğine etkisi tabaka sayısına bağlı olarak Tablo 4.10’da verilmiştir. Artan tabaka sayısına bağlı olarak proton iletim değerinin 5 çift tabakada 24,2 mS/cm iken, 20 çift tabaka kaplama sonucunda 22

mS/cm'ye düştüğü görülmektedir. Bu durum, tuz içeren çok tabakalı Nafion®112 kompozit membranlarda proton iletiminin tabaka kalınlığından bağımsız şekilde gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir. Tuz içermeyen PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan LbL kompozit membranlara göre proton iletkenliği değerlerinin 10 ve 20 tabaka kaplanması durumunda biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tuz içeren çözeltilerden hazırlanan LbL kompozit membranların proton iletkenliği değerlerinin, orijinal Nafion®112'ye göre daha düşük proton iletimi göstermesi, yüzeydeki tabakaların daha az hidrofilik olması ve su absorpsiyonunun düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan Nafion®112 esaslı kompozit membranlarda, yüzeydeki yüklerin H⁺ formuna çevrilmesi ile elde edilen iletkenlik değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. Tablodaki veriler incelendiğinde, H⁺ formundaki tabakaların sayısının artması ile proton iletkenliği değerlerinin arttığı ve 20 tabaka kaplama sonunda 107,8 mS/cm değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durum, tabaka sayısının artmasına bağlı olarak yüzeydeki yük yoğunluğunun artması ve Nafion membran boyunca proton iletimini hızlandıran tabakaların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, Nafion membran üzerinde H⁺ formuna çevrilmiş kaplamaların bulunması ile orijinal Nafion®112'ye göre yaklaşık 3 kat daha yüksek proton iletkenliğine sahip membranların hazırlandığını göstermektedir.

5.3. METANOL GEÇİRGENLİK TESTİ SONUÇLARI

DMFC uygulamaları için hazırlanan kompozit membranların hücre performansını etkileyen parametreler içerisinde proton iletkenliği kadar önemli olan diğer bir özellik metanol geçirgenlik özelliğidir. Bu sebeple, optimizasyon çalışmaları sırasında hazırlanan kompozit membranlar içerisinde orijinal Nafion membrana göre, proton iletkenliği değerinin önemli oranda değişme göstermediği ve UV analizleri sonucunda yüzeye kaplanan tabakaların daha kalın olmasından dolayı etkin bir metanol bariyer özelliği sergileyeceği düşünüldüğünden, polielektrolit çözeltisi konsantrasyonu olarak 10⁻¹ monomol değeri tercih edilmiş ve farklı pH değerlerinde, farklı polielektrolit tiplerinde, farklı membran desteklerinde, tuz miktarı ve tipinin etkilerini görmek amacıyla metanol geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çok tabakalı kompozit membranlara ait metanol geçirgenlik testlerinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Farklı pH değerlerindeki polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik değerleri tespit edilmiş ve elde edilen veriler Tablo 4.12'de sunulmuştur. 10 tabakalı kompozit membranlar için pH değerinin 1,8'den 5,5'e çıktığı durumda, metanol geçirgenlik değeri $4,41 \times 10^{-7}$ cm²/sn değerinden $4,91 \times 10^{-7}$ cm²/sn değerine yükselmiştir. pH değerinin artmasıyla metanol geçirgenliğinde gözlenen bu artış, PAH'ın yüksek pH değerlerinde kısmen protonize olması yani kaplanan tabaka miktarının asidik ortama göre daha düşük olması nedeniyle yüzeyde oluşam filmin daha ince olması ve metanol bariyer özelliğinin düşüş göstermesinden kaynaklanmaktadır. Tablo 4.12'den çıkacak diğer bir sonuçta, her iki pH değerinde hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların orijinal Nafionun metanol geçirgenliği değerinde yaklaşık %30 iyileşme sağlamasıdır.

Tuz ilavesi ile hazırlanan kompozit membranlarda tabakaların Na⁺ formunda olması durumunda proton iletkenliğinin orijinal Nafion membrana göre düşük olduğu daha önceki bölümlerde tartışılmıştı. Bu sebeple, sadece 1M NaCl tuzu içeren polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan 5 çift tabakalı membranın metanol geçirgenliği $3,2 \times 10^{-7}$ cm²/sn olarak hesaplanmıştır. Bu değer, orijinal Nafiona göre metanol bariyer özelliğinin yaklaşık %50 oranında iyileştirildiği anlamına gelmektedir. Metanol geçirgenliğindeki bu iyileşme, proton iletimi açıklamalarındaki gibi, daha az hidrofil grupların yüzeyde kaplanması ile su ve metanol absorpsiyonunun membran boyunca azaldığını doğrulamaktadır. Farklı konsantrasyonlarda NaCl ve MgCl₂ içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların tabakalarındaki iyonların metal formundan H⁺ formuna çevrilmesi ile metanol geçirgenliği değerlerinin büyük oranda arttığı gözlenmiştir. Bu durum, yüzeydeki ve membrandaki hidrofilitenin Na⁺ formundan H⁺ formuna geçişle artmasından kaynaklanmaktadır. H⁺ formuna çevrilen çok tabakalı membranlarda metanol geçirgenlikleri tabaka sayısının artışına bağlı olarak orijinal Nafion®117 membrana göre %25-40 oranında düşmektedir. Bu düşüş, kaplanan çift tabaka sayısının artmasıyla birlikte meydana gelecek tabakanın kalınlığıyla açıklanır. Bu sonuç, tez çalışmalarının başlangıcında düşünüldüğü gibi, kaplamanın meydana gelmesi ile Nafion yüzeyindeki metanol geçişine izin veren gözeneklerin kapandığını doğrulamaktadır. Tuz içeren sistemlerdeki metanol geçirgenliği ilave edilen tuzun değerlik sayısı gözönüne alınarak incelendiğinde, MgCl₂ içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve tabakaları H⁺ formuna çevrilen membranların NaCl'den

hazırlananlara göre daha düşük metanol geçirgenliğine sahip oldukları Tablo 4.13 ve 4.14'den görülmektedir. Bu durum, kaynaklarda da belirtildiği şekilde [83], divalent iyonların monovalent iyonlara göre yüzeyde daha fazla miktarda adsorplanması ve tabaka kalınlığının daha yüksek olması ile açıklanır. 1M MgCl₂ tuzu içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membran üzerinde, 10 çift tabaka kaplamadan sonra fazla miktarda tuz-polielektrolit kompleksi oluşması ile yüzeyin tamamen kaplanması meydana gelmektedir. Ancak bu tabaka mekaniksel olarak kararlı olmadığından ve metanol geçirgenlik testi sırasında kararlı davranmadığından elde edilen sonuçlarda sapmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple, divalent tuzun ilavesiyle polielektrolit çözeltisi hazırlanması durumunda, tuzun 0,1M veya 0,01M gibi düşük konsantrasyon değerlerinde kullanılmasının veya yüksek konsantrasyonlarda kullanılması durumunda düşük sayıda kaplama yapılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Yüksek proton iletimine sahip kompozit membranların hazırlanması için kullanılan, 1M NaCl tuzu içeren PAH/PVS içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen membranların metanol geçirgenlikleri, model sistem olan PAH/PSS sistemine benzer şekilde (Tablo 4.13), tabaka sayısının artışına bağlı olarak düşmektedir (Tablo 4.15). Bu durum, yüksek yük yoğunluğuna sahip tabakalardaki, iyonların sayısından çok oluşan kaplamanın kalınlığı ile açıklanabilir. PVS esaslı ve monovalent tuz içeren membranların metanol geçirgenlik değerleri Nafion[®]117 membran ile karşılaştırıldığında, 10 çift tabaka PAH/PVS kaplanmış membranın metanol geçirgenlik değerinin yaklaşık %43 oranında azaltıldığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, yüksek yük yoğunluğuna sahip PVS kullanılarak hazırlanan kompozit membranların hem yüksek proton iletkenliği hem de büyük oranda geliştirilmiş metanol bariyer özelliği nedeniyle DMFC uygulamaları için son derece ümit verici olduğu düşünülmektedir.

Farklı membran destek olarak Nafion[®]112 membranının kullanılması ve membran yüzeyinin PAH/PSS polielektrolit çifti ile kaplanmasıyla hazırlanan kompozit membranların metanol geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiş ve Nafion[®]112 membranının metanol geçirgenliği $9,25 \times 10^{-8}$ cm²/sn olarak tespit edilmiştir. Bu değer, Nafion[®]117 membranının metanol geçirgenlik ($6,04 \times 10^{-7}$ cm²/sn) değerinden yaklaşık olarak 6,5 kat daha düşüktür. Kimyasal yapıları tamamen benzer olan bu iki Nafion membranının

metanol geçirgenlik değerleri arasındaki bu farkın, üretim koşulları sırasında membranda oluşan gözenek boyutlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 5 çift tabaka PAH/PSS kaplanmış Nafion®112 esaslı kompozit membranın metanol bariyer özelliğinin, orijinal Nafion®112 membrana göre %17 oranında iyileştirildiği tespit edilmiştir. Bu iyileşme, yüzeye kaplanan ince film tabakasının membran yapısında bulunan gözenekleri kapatarak metanol geçiş yolu üzerinde bir bariyer etkisi yaratmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, Nafion®112 esaslı kompozit membranlarda, aynı kaplama koşullarında hazırlanan Nafion®117 esaslı kompozit membranlara benzer şekilde, tabaka sayısı artışının metanol geçirgenliği değerinde önemli bir etki meydana getirmediği tespit edilmiştir.

5.4. TG ANALİZİ SONUÇLARI

Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılacak membranlar için önemli bir diğer parametre de hazırlanacak membranın ısıl dayanımıdır. Bu sebeple hazırlanan kompozit membranlar için gerçekleştirilen TG-DTA analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Öncelikle orijinal Nafion®117 membranın TG analizi gerçekleştirilerek, başlangıç bozunma sıcaklığı 293,5°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı, Nafion yapısındaki sülfonik asit gruplarının polimer zincirinden ayrılarak bozunmasına atfedilmektedir[89]. Yaklaşık 420°C civarındaki ikinci bozunmanın ise Nafion yapısındaki CF₂ bağlarının koparak polimer ana zincirinin bozunması şeklinde açıklanmaktadır[89]. PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların bozunma başlangıç sıcaklığı (T_i), orijinal Nafion membrana göre yaklaşık 10°C civarında artmıştır. Tabaka sayısının artmasına bağlı olarak T_i değeri hemen hemen aynı kalırken, %10 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (T₁₀) kaplama sayısının artışı ile artmaktadır. Bu durum, yüzeyde meydana gelen kaplamanın, membranın su absorplama yeteneğini düşürerek %10 ağırlık kaybının daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı polielektrolit kullanılması durumunda ısıl davranışın incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen denemelerde, PAH/PVS sistemi ile hazırlanan kompozit membranların kaplama kalınlığının artışına bağlı olarak T₁₀ değerinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak bu artış PAH/PSS sisteminde

olduğu kadar yüksek değildir (Tablo 4.17). 10 çift tabakalı PAH/PVS membranın T_i değeri $299,6^\circ\text{C}$, T_{10} değeri ise $352,7^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan aynı sayıda kaplama içeren kompozit membranların ısı kararlılığından daha düşüktür. Bu durum, yüzeydeki yük yoğunluğunun PSS'e göre daha yoğun olmasından dolayı, kompozit membranın hidrofilitésinin artması ve meydana gelen su kaybı gibi fiziksel ağırlık kayıplarının daha yüksek sıcaklıklara kayması şeklinde açıklanır.

Tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların da ısı özellikleri incelenerek, Nafion[®]117 membranla karşılaştırmalı olarak Tablo 4.18'de verilmiştir. 1 M NaCl tuzu içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların T_i değerleri orijinal Nafion[®]117 membrandan yaklaşık olarak 150°C daha yukarıdadır. Bunun sebebi, Nafionun yapısındaki ısı kararlılığı nispeten düşük olan sülfonik asit gruplarının NaCl varlığında daha kararlı sodyum sülfonat haline dönüşmesidir[89]. 1M monovalent tuz içeren PAH/PSS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membranlarda T_i ve T_{10} değerlerinin tabaka sayısının artışına bağlı olarak az miktarda artış gösterdiği saptanmıştır. 0,1M NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların, daha yüksek konsantrasyonda (1M) tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan membranlara göre daha düşük ısı kararlılığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek konsantrasyonda tuz kullanımı halinde sülfonik asit grubunun daha kolay bir şekilde sülfonik asit tuzu haline dönüşmesi ve yapının ısı olarak daha kararlı davranması ile açıklanabilir. 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranların, 1M NaCl içeren PAH/PSS çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranlara benzer şekilde, Nafion membrana göre daha üstün ısı kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Tabakalarındaki iyon tipinin Na^+ formundan H^+ formuna çevrilmesi ile hazırlanan kompozit membranların, ısı kararlılık özelliklerinin hemen hemen orijinal Nafion[®]117 membrana benzer davranış gösterdiği tespit edilmiştir (Tablo 4.19). H^+ formuna çevrilmiş kompozit membranların ısı kararlılığının orijinal Nafion membrana yaklaşmasının nedeni, çok tabakalı kompozit membranın sodyum sülfonat tuzu şeklindeki formundan tekrar sülfonik asit formuna geçmesidir. H^+ formundaki tüm membranlarda T_i değeri, Nafion[®]117 membranın sahip olduğu $293,5^\circ\text{C}$ değerinin

üzerindedir. Sonuç olarak, yüzeye kaplama yapılmasının Nafion membranının ısı kararlılığını düşürmediği, aksine H⁺ formuna çevrilmiş tabaka durumunda 10-20°C artırdığı, Na⁺ formuna çevrilmiş tabaka durumunda ise 130-150°C civarında artırdığı tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm membranlarda bozunmanın sona erdiği sıcaklık 520-550°C aralığındadır.

5.5. YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN UYGUN MEMBRANIN SEÇİMLİLİK DEĞERİNE GÖRE SEÇİLMESİ

Tez çalışmaları süresince gerçekleştirilen denemeler sonucunda elde edilen membranların yakıt hücresi uygulamaları için uygunluğunun tespit edilmesinde kaynaklarda[90,91] da verildiği üzere membran seçimlilik faktörü kullanılmıştır. Membran seçimlilik faktörü (ϕ), proton iletkenliğinin metanol geçirgenliğine oranı olarak tarif edilir ve bir membranın DMFC uygulamaları için uygunluğunu göstermekte kullanılan önemli bir parametredir[92]. Hazırlanan tüm kompozit membranların membran seçimlilik değerleri, orijinal Nafion[®]117 membrana ait $6,24 \times 10^4$ değeriyle karşılaştırılarak geliştirilen ürünlerin en ümit verici olanları aşağıdaki tabloda karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 5.1: Nafion[®]117 membran ve hazırlanan kompozit membranların seçimlilik değerleri

Polielektrolit Çifti (pH=1,8)	Tuz Tipi ve Konsantrasyonu	Tabaka sayısı (n)	σ (S/cm)	$P \times 10^7$ (cm ² /sn)	$\phi \times 10^4$ (S.sn/cm ³)
PAH/PSS	-	5	0,0197	4,89	4,02
PAH/PSS	NaCl-1M	5	0,0746	4,36	17,1
PAH/PSS	NaCl-0,1M	5	0,0879	4,50	19,5
PAH/PSS	MgCl ₂ -1M	5	0,0877	4,03	21,7
PAH/PSS	MgCl ₂ -0,1M	5	0,0709	4,24	16,7
PAH/PVS	NaCl-1M	10	0,0783	3,44	22,7
Nafion 117	-	-	0,0377	6,04	6,24

PAH/PSS polielektrolit çiftinden hazırlanan 5 tabakalı kompozit membranda metanol geçirgenlik değerinin düşmesiyle birlikte, proton iletkenliğinin de düşmesi membran seçimlik değerinin Nafion®117 membrana göre daha düşük olmasına neden olmuştur. Hem proton iletkenliğinin arttığı hem de metanol bariyer özelliğinin iyileştirildiği tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilmiş kompozit membranlarda membran seçimlilik değerinin orijinal Nafion membran ile karşılaştırıldığında yaklaşık 3-4 kat arttığı tespit edilmiştir. Bu iyileşme, kompozit membrandaki proton iletiminden sorumlu H⁺ iyonlarının tabakalarda yoğun bir şekilde yer alması ve tabaka oluşumuna bağlı olarak metanol geçirgenliğinin düşürülmesi sonucu elde edilmiştir. Tuz türünün seçimlilik üzerindeki etkisi incelendiğinde, yüksek tuz konsantrasyonu varlığında (1M), MgCl₂ içeren polielektrolitlerden hazırlanan kompozit membranın NaCl içeren polielektrolitlerden hazırlanan membrana göre daha yüksek seçimlilik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, divalent tuz varlığında daha yüksek proton iletkenliği değerine ve daha düşük metanol geçirgenlik hızına ulaşılmasından dolayı meydana gelmiştir. Anyonik polielektrolit olarak yüksek yük yoğunluğuna sahip PVS'in kullanılması ve 1M NaCl tuzunun çözeltilere ilave edilmesi ile hazırlanan H⁺ formundaki kompozit membranın, hazırlanan tüm kompozit membranlardan ve orijinal Nafion®117 membrandan daha yüksek bir membran seçimlilik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu değer hazırlanan tüm kompozit membranlar içerisinde en yüksek membran seçimlilik değeridir ve hazırlanan kompozit membranın hem çok yüksek proton iletimi sergilemesi hem de metanol bariyer özelliğinin diğer membranlara göre önemli ölçüde yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

5.6. TEZ ÇALIŞMASININ DEVAMI İÇİN ÖNGÖRÜLER/PLANLAR

Tez çalışması kapsamında yüksek metanol bariyer özelliği ve yüksek proton iletkenliğine sahip LbL çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması ve LbL kaplama koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki amaç, yüksek proton iletkenliğinin elde edilmesini sağlayan yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolit çiftlerinin tuz varlığında kullanılmasıyla birlikte metanol bariyer özelliklerinin yanı sıra proton iletkenlik değerlerinin daha da geliştirildiği kompozit membranların hazırlanmasıdır. Ayrıca, ticari Nafion membranının yüksek metanol

geçirgenliği özelliğinin yanı sıra yüksek maliyeti de araştırmacıları alternatif membranların geliştirilmesine yöneltmiştir. Bu nedenle tez çalışmasının devamında, membran destek olarak daha düşük maliyetli ticari membranlar kullanılarak LbL yöntemiyle kompozit membranların hazırlanması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. OĞUZ, A.E., 2006, *Hidrojen yakıt pilleri ve PEM yakıt pilinin analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
2. ORAL, E., ÇELİK, V., 2007, Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi, *Mühendis ve makina*, 46(540), 30-40.
3. LİNDEN, D., 1984, *Handbook of batteries and fuel cells*, Mc-Graw Hill Publishing Company, New York, 120-130.
4. RHEE, C.H., KIM, H.K., CHANG, H., LEE, J.S., 2005, Nafion/sulfonated montmorillonite composite: A new concept electrolyte membrane for direct methanol fuel cells., *Chem. Mater.*, 17(7), 1691-1697.
5. TRICOLI, V., CARRETTA, N., BARTOLOZZI, M., 2000, A Comparative investigation of proton and methanol transport in fluorinated ionomeric membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 147,1286.
6. ÇETİNKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F., 2007, *Yakıt pilleri* [online], MMO İstanbul şubesi, <http://www.mmoistanbul.org/yayin/cumartesisoylesileri/17/index.html> [Ziyaret Tarihi: 18 Aralık 2008].
7. <http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen.html> [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2008].
8. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm> [Ziyaret Tarihi: 23 Ocak 2009].
9. http://www.fctec.com/fctec_history.asp [Ziyaret Tarihi: 23 Ocak 2009].
10. http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/fuel_cells-history.shtml [Ziyaret Tarihi: 23 Ocak 2009].
11. CHARLES, S., MORRISON, A.E., 2002, From curiosity to power to change the world, *Solid State Ionics*, 152-153, 1-13.
12. BANERJEE, S., CURTIN, D.E., 2004, Nafion perfluorinated membranes in fuel cells, *Journal of Chemistry*, 125, 1211-1216.
13. AR, F., 1998, Yakıt hücreleri: tarihsel gelişimi, teknolojisi, çeşitleri ve dünyadaki uygulamaları, *Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*, 1-20.
14. ŞENOL, R., ÜÇGÜL, İ., 2006, Yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ve taşıtlara uygulanabilirliğinin incelenmesi, *Mühendis ve makine*, 47 (563), 37-50.
15. LI, X., 2006, *Principles of fuel cells*, Taylor & Francis Group, LLC, New York, 21-23.
16. http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen/yakit_pilleri.html [Ziyaret Tarihi: 30 Ocak 2009].
17. VİKİPEDİ, *Katı oksit yakıt hücresi*, [online], <http://tr.wikipedia.org/wiki/> [Ziyaret Tarihi: 10 Şubat 2009].
18. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/protondegisim.htm> [Ziyaret Tarihi: 10 Şubat 2009].
19. THOMAS, S., ZALBOWITZ, M., 2004, *Fuel cells green power*, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 3-14.
20. AMPHLETT, J.C., FARAHANI, M., MANN, R.F., PEPPLEY, B.A., ROBERGE, P.R., 1991, The operation of a solid polymer fuel cell: A parametric model, *Proceedings of the 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 624-629.
21. WEIDNER, J.W., SETHURAMAN, V.A., ZEE, J.W., 2003, Engineering a membrane electrode assembly, *The Electrochemical Society Interface*, 40-43.

22. ŞAHİN, A., 2007, *Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
23. CUI, Z., LI, N., ZHOU, X., LIU, C., LIAO, J., ZHANG, S., XING, W., 2007, Surface-modified Nafion[®] membrane by casting proton-conducting polyelectrolyte complexes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 173, 162-165.
24. TANG, H., PAN, M., JIANG, S., WAN, Z., YUAN, R., 2005, Self-assembling multi-layer Pd nanoparticles onto NafionTM membrane to reduce methanol crossover, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 262, 65-70.
25. TAYA, S.W., ZHANGA, X., LIUA, Z., HONGA, L., CHANA, S.H., 2008, Composite Nafion[®] membrane embedded with hybrid nanofillers for promoting direct methanol fuel cell performance, *Journal of Membrane Science*, 321, 139-145.
26. AINLA, A., BRANDELL, D., 2007, Nafion[®]-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications, *Solid State Ionics*, 178, 581-585.
27. WONG, J.C., VENKATARAMI, S., KIM, S.C., 2006, Modification of Nafion membrane using poly(4-vinyl pyridine) for direct methanol fuel cell, *Polymer International*, 55, 491-499.
28. LI, L., ZHANG, Y., 2008, Chemical modification of Nafion membrane with 3,4-ethylenedioxythiophene for direct methanol fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 175, 256-260.
29. LUE, S.J., SHIH, T., WEI, T., 2006, Plasma modification on a Nafion membran efor direct methanol fuel cell applications, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(3), 441-446.
30. SAVADOGO, O., 1998, Emerging membranes for electrochemical systems: (I) Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems, *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 1, 47.
31. KANG, M.S., KIM, J.H., MOON, S.H., KANG, Y.S., 2005, Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 247, 127-135.
32. <http://www.udomi.de/fuelcell/dmfc-basics-e.html> [Ziyaret Tarihi: 05 Mart 2009]
33. ÇETİNKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F., 2002, Yakıt pillerinde hidrojen kullanımı, *1. Ulusal Hidrojen Kongresi*, 16 Temmuz 2002, Ankara.
34. ÇETİNKAYA, M., KARAOSMAOĞLU, F., 2002, Yakıt pilleri ve uygulamaları, *3e Electrotech-Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi*, Ağustos 2002.
35. YAMADA, K., 2000, Energy resource issue and direct methanol type fuel cell battery, *SCEJ 33rd Fall Meeting*, 12-14 Eylül 2000 Hamamatsu, Japonya.
36. Fray, D., 2009, *Fuel cells*, Cambridge University, <http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tplib/fuel-cells/printall.php> [Ziyaret Tarihi: 18 Şubat 2009].
37. Şen, Z., Karaosmanoğlu, F., Sahin, A.D., Öztopal, A., Çetinkaya, M. , 2004, Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilleri, *V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı*, Mayıs 2004 İstanbul, Su Vakfı Yayınları, İlim Araştırma Serisi:15,Çizgi Ajans.
38. Appleby, A.J., 1987, *Fuel cells: trends in research and applications*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 281.
39. LAMY, C., LEGER, L.G., 1999, *Interfacial electrochemistry: theory, experiment and applications*, Marcel Dekker, New York, 48, 885-894.

40. MAURITZ, K., 2009, *Nafion – perfluorosulfonate ionomer* [online], The University of Southern Mississippi, <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html> [Ziyaret Tarihi: 10 Mart 2009].
41. DICKS, A., LARMINIE, J., 2000, *Fuel cell systems explained*, John Wiley&Sons, Ltd, West Sussex, İngiltere.
42. Tsushima, S., Teranishi, K., Hirai, S., 2006, Experimental elucidation of proton conducting mechanism in a polymer electrolyte membrane of fuel cell by nuclei labeling MRI, *ECS Transactions*, 3(1), 91-96.
43. HOOGERS, G., 2003, *Fuel cell technology handbook*, CRC Press LLC, New York, 0-8493-0877-1.
44. CHOI, W.C., KIM, J.D., WOO, S.I., 2001, Modification of proton conducting membran efor reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 96, 411-414.
45. HOBSON, L.J., OZU, H., YAMAGUCHI, M., HAYASE, S., 2001, Modified Nafion 117 as an improved polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells *J. Electrochem. Soc.*, 148, A1185.
46. SMIT, M.A., OCAMPO, A.L., MEDINA, M.A.E., SEBASTIAN, P.J., 2003, A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole fort the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 124, 59-64.
47. SUNGPET, A., 2003, Reduction of alcohol permeation through Nafion® by polypyrrole, *J. Membr. Sci.*, 226, 131-134.
48. JUNG, D.H., CHO, S.Y., PECK, D.H., SHIN, D.R., KIM, J.S., 2002, Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membran efor direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 106, 173-177.
49. TRICOLI, V., NANNETTI, F., 2003, Zeolite-Nafion compoistes as ion conducting membrane materials, *Electrochim Acta*, 48, 2625-2633.
50. PARK, Y.S., YAMAZAKI, Y., 2005, Low methanol permeable and high proton-conducting Nafion/calcium phosphate composite membrane for DMFC, *Solid State Ionics*, 176, 1079-1089.
51. SHAO, Z.G., WANG, X., HSING, I.M., 2002, Composite Nafion/polyvinyl alcohol membranes fort he direct methanol fuel cel, *J. Membr. Sci.*, 210, 147-153.
52. DECHER, G., 1997, Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science*, 277, 1232.
53. DECHER, G., ECKLE, M., SCHMITT, J., STRUTH, B., 1998, Layer-by-Layer assembled multicomposite films, *Current Opin. Colloid Interface Sci.*, 3, 32.
54. CRESPILOHO, F.N., ZUCOLOTTTO, V., OLIVERIA Jr., O.N., 2006, Electrochemistry of Layer-by-Layer films: a review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1, 194-214.
55. JIANG, S.P., LIU, Z., TIAN, Z.Q., 2006, Layer-by-Layer self-assembly of composite polyelectrolyte – Nafion membranes for direct methanol fuel cells, *Adv. Mater.*, 18, 1068-1072.
56. DECHER, G., HONG, J.-D., 1991, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 46, 321-327.
57. DECHER, G., HONG, J.-D., SCHMITT, J., 1992, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: II. consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin Solid Films*, 210/211, 831-835.

58. DECHER, G., SCHLENOFF, J.B., 2003, *Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 3-527-30440-1.
59. SUN, Y.P., ZHANG, X., SUN, C.Q, WANG, B., SHEN, J.C., 1996, Fabrication of ultrathin film containing bi-enzyme of glucose oxidase and gluoamylase based on electrostatic interaction and its potential applications as a maltose sensor, *Macromol. Chem. Phys.*, 197,147.
60. CASSON, J.L., MCBRANCH, D.W., ROBINSON, J.M., WANG, H.L., ROBERTS, J.B., CHIARELLI, P.A., JOHAL, M.S., 2000, Reversal of interfacial dipole orientation in polyelectrolyte superlattice due to polycationic layers, *J. Phys. Chem. B*, 104, 11996-12001.
61. ZAPOTOCZNY, S., GOLONKA, M., NOWAKOWSKA, M., 2005, Novel photoactive polymeric multilayer films formed via electrostatic self-assembly, *Macromol. Rapid. Commun.*, 26, 1049-1054.
62. CHUNG, A.J., RUBNER, M.F., 2002, Methods of loading and releasing low molecular weight cationic molecules in weak polyelectrolyte multilayer films, *Langmuir*, 18,1176-1183.
63. SHI, X., CARUSO,F., 2001, Release behavior of thin-walled microcapsules composed of polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 17, 2036-2042.
64. LEVASALMI, J.M., MCCARTHY, T.J., 1997, Poly(4-methyl-1-pentene) supported polyelectrolyte multilayer films: preparation and gas permeability, *Macromolecules*, 30, 1752-1757.
65. HAACK, J.M., LENK, W., LEHMANN, D., LUNKWITZ, K., 2001, Pervaporation separation of water/alcohol mixtures using composite membranes based on polyelectrolyte multilayer assemblies, *J. Membr. Sci.*, 184, 233-243.
66. HAACK, J.M., RIESER, T., LENK, W., LEHMANN, D., BERWALD, S., SCHWARZ, S., 2000, Effect of polyelectrolyte complex layers on the seperation properties and the fouling behavior of surface and bulk modified membranes, *Chem. Eng. Technol.*, 23, 114-118.
67. FARHAT, T.R., HAMMOND, P.T., 2005, Designing a new generation of proton-exchange membranes using Layer-by-Layer deposition of polyelectrolytes, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 945-954.
68. KIM, D.W., CHOI, H., LEE, C., BLUMSTEIN, A., KANG, Y., 2004, Investigation on methanol permeability of Nafion modified by self-assembled clay-nanocomposite multilayers, *Electrochimica Acta.*, 50, 659-662.
69. OK, J., KIM, D.W., LEE, C., CHOI, W.C., CHO, S., KANG, Y., 2008, Methanol barriers derived from Layer-by-Layer assembly of poly(ethersulfone)s for high performance direct methanol fuel cells, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol 29, No 4.
70. JIANG, S.P., LIU, Z., TIAN, Z.Q., 2006, Layer-by-Layer self-assembly of composite polyelectrolyte-Nafion membranes for direct methanol fuel cells, *Adv. Mater.*, 18, 1068-1072.
71. ARGUN, A.A., ASHCRAFT, J.N., HAMMOND, P.T., 2008, Highly conductive, methanol resistant polyelectrolyte multilayers, *Adv. Mater.*, 20, 1539-1543.
72. TIEKE, B., VAN ACKERN, F., KRASEMANN, L., TOUTIANOUSH, A., 2001, Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes, *Eur. Phys. J. E.*, 5, 29-39.

73. KRASEMANN, L., TIEKE, B., 2000, Selective ion transport across self-assembled alternating multilayers of cationic and anionic polyelectrolytes, *Langmuir*, 16, 287-290.
74. TIEKE, B., TOTIANOUSH, A., 2002, Selective transport and incorporation of highly charged metal and metal complex ions in self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes, *Materials Science and Engineering C*, 22, 135-139.
75. TANG, H.L., PAN, M., JIANG, S.P., YUAN, R.Z., 2005, Modification of NafionTM membrane to reduce methanol crossover via self-assembled Pd nanoparticles, *Materials Letters*, 59, 3776-3770.
76. <http://www.centallab.metu.edu.tr/?q=node/53> [Ziyaret Tarihi: 05 Nisan 2009]
77. MA, S., KUSE, A., SIROMA, Z., YASUDA, K., 2005, Measuring conductivity of proton conductive membrane in the direction of thickness, *Espeç Technology Report No:20*, 12-20.
78. PARK, H., KIM, Y., CHOI, Y.S., HONG, W.H., JUNG, D., 2008, Surface chemistry and physical properties of Nafion/polypyrrole/Pt composite membrane prepared by chemical in situ polymerization for DMFC, *Journal of Power Sources*, 178, 610-619.
79. http://www.biomaterials.itu.edu.tr/alan_emisyonlu_tarama_elektron_mikroskop_u.html [Ziyaret Tarihi: 07 Nisan 2009]
80. YOO, D., SHIRATORI, S.S., RUBNER, M.F., 1998, Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes, *Macromolecules*, 31, 4309.
81. DECHER, G., SCHMITT, J., 1992, Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 89, 160-164.
82. XI, J., WU, Z., TENG, X., ZHAO, Y., CHEN, L., OUI, X., 2008, Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium redox flow batteries, *J. Mater. Chem.*, 18, 1232-1238.
83. OKADA, T., SATOU, H., OKUNO, M., YUASA, M., 2002, Ion and water transport characteristics of perfluorosulfonated ionomer membranes with H⁺ and alkali metal cations, *J. Phys. Chem. B*, 106, 1267-1273.
84. BURON, C.C., FILIATRE, C., MEMBREY, F., BAINIER, C., BUISSON, L., CHARRAUT, D., FOISSY, A., 2009, Surface morphology and thickness of a multilayer film composed of strong and weak polyelectrolytes: effect of the number of adsorbed layers, concentration and type of salts, *Thin Solid Films*, 517, 2611-2617.
85. VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H.A., 2003, *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications*, John Wiley & Sons, New York, p.449.
86. KRASEMANN, L., TIEKE, B., 1998, Ultrathin self-assembled polyelectrolyte membranes for pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 150, 23-30.
87. TOUTIANOUSH, A., SCHNEPF, J., HASHANI, A.E., TIEKE, B., 2005, Selective ion transport and complexation in Layer-by-Layer assemblies of *p*-sulfonato-calix[n]arenes and cationic polyelectrolytes, *Adv. Funct. Mater.*, 15, No.4.
88. URAIRI, M., TSURU, T., NAKAO, S., KIMURA, S., 1992, Bipolar reverse osmosis membranes for separating mono- and Divalent ions, *J. Membr. Sci.*, 70, 153.

89. ALMEIDA, S.H, KAWANO, Y., 1999, Thermal behavior of Nafion membranes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, 569-577.
90. CHOI, B.G., PARK, H., IM, H.S., KIM, Y.J., HONG, W. H., 2008, Influence of oxidation state of polyaniline on physicochemical and transport properties of Nafion/polyaniline composite membrane for DMFC, *Journal of Membrane Science*, 324, 102-110.
91. HUANG, Q. M., ZHANG, Q. L., HUANG, H. L., LI, W. S., HUANG, Y. J., LUO, J. L., 2008, Methanol permeability and proton conductivity of Nafion membranes modified electrochemically with polyaniline, *Journal of Power Sources*, 184, 338-343.
92. LI, X., ROBERTS, E. P. L., HOLMES, S. M., 2006, Evaluation of composite membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 154, 115-123.

ÖZGEÇMİŞ

05.09.1984 yılında Bulgaristan'da doğdum. 2002 yılında Turhan Tayan Anadolu Lisesi'nden mezun olup aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimime başladım. 2007 yılında lisans eğitimimi tamamlayıp, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında yüksek Lisans eğitimime başladım. Yüksek lisans tez çalışmaları sırasında, Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ yürütücülüğündeki "Proton Değişim ve Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri için Yeni Tip Polimer Elektrolit Membranların Geliştirilmesi" ve Prof. Dr. Uğur YAHŞİ yürütücülüğündeki "Polimer-İyonik Tuz Elektrolitlerinin: (I) İletkenlik-Serbest Hacim İlişkilerinin Pozitronyum Annihilasyon Tekniği (PALS) ile İncelenmesi ve (II) PEM tipi Yakıt Hücrelerinde Kullanımı" konulu Tübitak projelerinde görev aldım.