



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



## YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ İÇİN  
ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERİK MEMBRANLARIN  
GELİŞTİRİLMESİ

Coşkun GÜLEN

DANIŞMAN  
Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI

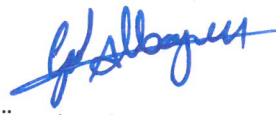
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

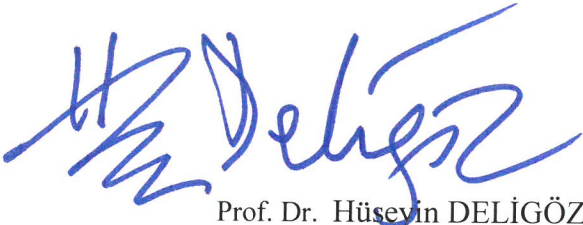
İSTANBUL-2019

Bu çalışma 26.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Dr.Öğr.Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Dr.Öğr.Üyesi Yaşar Andeip AYDIN  
Marmara Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimi İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa bünyesinde tamamlarken, tez çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübeleri paylaşarak eğitimim konusunda emeğini veren değerli saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında analiz, yöntem ve bilgilerini paylaşan değerli Prof, Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER ve değerli Doç. Dr. Tuğba GÜRKAYNAK hocalarıma teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında ekipman, yöntem ve bilgilerini esirgemeyen değerli Ar. Gör. Vedat SARIBOĞA, Ar. Gör. Hasan ÖZDEMİR ve Ar. Gör. Dilara GÜÇTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince desteğini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım ve tüm GPD ailesine sonsuz teşekkür ederim.

Bu süreçte her zaman yanımda olan, değerli desteğini esirgemeyen değerli eşim Özlem GÜLEN'e ve geleceğimize renk katacak olan değerli oğlum Atahan GÜLEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Coşkun GÜLEN

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xii
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>3</b>
2.1.    YAKIT HÜCRELERİ.....	3
2.1.1.    Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi .....	3
2.1.2.    Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri.....	4
2.1.3.    Yakıt Hücreleri Avantaj ve Dezavantajları, Enerji Üretimindeki Yeri .....	8
2.2.    YAKIT HÜCRESİ TÜRLERİ .....	10
2.2.1.    Alkali Yakıt Hücreleri .....	12
2.2.2.    Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) .....	13
2.3.    ANYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ (ADMYH).....	14
2.3.1.    ADMYH Avantaj ve Dezavantajları .....	16
2.3.2.    Anyon Değişirici Membranların Sınıflandırılması.....	17
2.4.    POLİVİNİL ALKOL (PVA) ESASLI ADMYH .....	18
2.4.1.    PVA'nın Çapraz Bağlama Yöntemleri .....	19
2.4.1.1.    PVA'nın Kimyasal Çapraz Bağlama Yöntemleri .....	20
2.4.1.2.    PVA'nın Isıl Çapraz Bağlama Yöntemleri .....	22
2.5.    POLİ DİALİL DİMETİL AMONYUM KLORÜR (PDDA) ESASLI ADMYH.....	23
2.6.    ADMYH LİTERATÜR ÖZETİ.....	25
2.6.1.    PVA Esaslı ADMYH Literatür Özeti .....	27
2.6.2.    PVA-PDDA Esaslı ADMYH Literatür Özeti.....	30
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>34</b>
3.1.    KİMYASAL MADDELER .....	34

3.2.	MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI .....	34
3.2.1.	Kimyasal Çapraz Bağlı Membranların Hazırlanması.....	35
3.2.2.	Isıl Çapraz Bağlı Membranların Hazırlanması .....	35
3.2.3.	Isıl ve Kimyasal Çapraz Bağlı Membranların Hazırlanması.....	36
3.3.	ANALİZ YÖNTEMLERİ VE KULLANILAN CİHAZLAR .....	36
3.3.1.	FT-IR Analizi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) .....	36
3.3.2.	Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	37
3.3.3.	Dinamik Mekanik Analizi (DMA) .....	37
3.3.4.	Su Tutma Kapasitesi Testi .....	37
3.3.5.	Boyutsal Kararlılık Testi (Şişme Oranı).....	38
3.3.6.	Metanol Geçirgenliği Testi.....	38
3.3.7.	İyonik İletkenlik Analizi (Empedans Analizi) .....	39
3.3.8.	Alkali Ortam Kararlılık Testi .....	40
<b>4.</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>41</b>
4.1.	KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ .....	41
4.1.1.	FT-IR Sonuçları.....	41
4.1.2.	TGA Sonuçları.....	42
4.1.3.	DMA Sonuçları .....	44
4.1.4.	Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları .....	44
4.1.5.	Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları.....	45
4.1.6.	İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Analizi Sonuçları.....	46
4.2.	ISIL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ .....	47
4.2.1.	FT-IR Sonuçları.....	47
4.2.2.	TGA Sonuçları.....	48
4.2.3.	DMA Sonuçları .....	50
4.2.4.	Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları .....	52
4.2.5.	Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları.....	53
4.2.6.	İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Analizi Sonuçları.....	53
4.3.	SIRALI ISIL VE KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ .....	54
4.3.1.	FT-IR Sonuçları.....	54
4.3.2.	TGA Sonuçları.....	55
4.3.3.	DMA Sonuçları .....	56

4.3.4.	Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları .....	57
4.3.5.	Metanol Geçirgenliği Testi Sonuçları .....	58
4.3.6.	İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Testi Sonuçları .....	59
4.4.	SIRALI KİMYASAL VE ISIL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ .....	60
4.4.1.	FT-IR Sonuçları.....	60
4.4.2.	TGA Sonuçları.....	61
4.4.3.	DMA Sonuçları .....	62
4.4.4.	Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları .....	64
4.4.5.	Metanol Geçirgenliği Testi Sonuçları .....	64
4.4.6.	İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Testi Sonuçları .....	65
<b>5.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>67</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>70</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>73</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi (Yılmaztürk, 2009) .....	4
Şekil 2.2: Hidrojen ile çalışan yakıt hücresi .....	5
Şekil 2.3: Elektrot yapısı (Bulgurcu, 2013) .....	6
Şekil 2.4: Gaz difüzyon tabakasının yapısı (Bulgurcu, 2013) .....	7
Şekil 2.5: Çift kutuplu tabakalar (Bulgurcu, 2013).....	7
Şekil 2.6: Membran – elektrot yığını (Gümüsoğlu, 2012).....	8
Şekil 2.7: ADMYH yapısı.....	16
Şekil 2.8: PVA'nın kimyasal yapısı [-CH <sub>2</sub> CHOH-] <sub>n</sub> .....	18
Şekil 2.9: PVA/PDDA harmanının GA ile kimyasal çapraz bağlaması.....	20
Şekil 2.10: PVA ve süksinik asit esaslı çapraz bağlama .....	21
Şekil 2.11: PVA – PEGDGE çapraz bağlanma reaksiyonu .....	22
Şekil 2.12: PVA'nın termal çapraz bağlanması. ....	22
Şekil 2.13: PDDA'nın yapısı.....	23
Şekil 2.14: PVA/PDDA/MWCNTs-OH membran hazırlanışı .....	24
Şekil 2.15: PVA/PAADDA alkali mebranların GA ile çapraz bağlama reaksiyonu. ....	24
Şekil 2.16: Harmanlanmış kitosan ve PVA membranları için kimyasal ve termal çapraz bağlama reaksiyonları (Ariyaskul, 2006).....	28
Şekil 2.17: QAPVA'nın sentezi (Xiong, 2007) .....	28
Şekil 2.18: QAPVA'nın çapraz bağlanması (Xiong, 2007).....	29
Şekil 2.19 PVA/PAADDA alkali mebranların GA ile çapraz bağlama reaksiyonu (Qiao, 2012).....	31
Şekil 2.20: PVA, PDDA, GA ve çapraz bağlı PVA/PDDA alkalın anyon değişim mebranların yapıları.....	32



Şekil 3.1: TG/DTA analiz cihazı.....	37
Şekil 3.2: Metanol geçirgenlik testi ünitesi.....	39
Şekil 3.3: İyonik iletkenlik analizi cihazı.....	40
Şekil 4.1: PPP, saf PVA, saf PDDA ve PEGDGE'ye ait FT-IR Spektrumları.....	41
Şekil 4.2: PPP ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi.....	43
Şekil 4.3: PPP membranın DTG eğrisi .....	43
Şekil 4.4: PPP membranın elastik modül (E')/ kayıp modül(E'')-sıcaklık değişimi.....	44
Şekil 4.5: Isıl çapraz bağlanma membranların FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 4.6: Isıl çapraz bağlı membranların TGA eğrileri.....	49
Şekil 4.7: Isıl çapraz bağlı membranların DTG eğrisi .....	50
Şekil 4.8: PP110 ve PP130 membranların elastik modül (E')-sıcaklık eğrisi.....	51
Şekil 4.9: PP110 ve PP130 membranların kayıp modül (E'')-sıcaklık eğrisi.....	51
Şekil 4.10: Sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlanmanın FT-IR analizi spektrumları.....	54
Şekil 4.11: Sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlı membranların TG eğrileri.....	55
Şekil 4.12: Sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlanmanın DTG analizi sonuçları .....	56
Şekil 4.13: PP110P, PP130P ve PP150P membranların elastik modül (E')-sıcaklık eğrisi .....	56
Şekil 4.14: PP110P, PP130P ve PP150P membranların kayıp modül (E'')-sıcaklık eğrisi .....	57
Şekil 4.15: Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranların FT-IR spektrumları.....	60
Şekil 4.16: Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlanmanın membran özellikleri üzerine TGA analizi sonuçları.....	62
Şekil 4.17: Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranların DTG eğrileri .....	62
Şekil 4.18: PPP110, PPP130 ve PPP150 membranların depolama modülü (E')-sıcaklık eğrisi .....	63
Şekil 4.19: PPP110, PPP130 ve PPP150 membranların kayıp modül (E'')-sıcaklık eğrisi .....	64

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri (Aras, 2010).....	11
<b>Tablo 3.1:</b> ADM hücresinde kullanılan kimyasal malzemeler. ....	34
<b>Tablo 3.2:</b> Membranlara uygulanan çapraz bağlama türleri.....	35
<b>Tablo 4.1:</b> Kimyasal çapraz bağlanmanın ağırlık kaybı üzerine etkisi.....	42
<b>Tablo 4.2:</b> PPP membranın su tutma ve şişme oranları .....	45
<b>Tablo 4.3:</b> PPP membranın metanol geçirgenlik hızı .....	46
<b>Tablo 4.4:</b> PPP membranın iyonik iletkenlik değeri.....	46
<b>Tablo 4.5:</b> İyonik iletkenlik kararlılık testi sonuçları .....	47
<b>Tablo 4.6:</b> Isıl çapraz bağlı membranların sıcaklık-ağırlık kaybı değişimleri.....	49
<b>Tablo 4.7:</b> Isıl çapraz bağlı membranların su tutma kapasitesi ve boyutsal kararlılık değerleri.....	52
<b>Tablo 4.8:</b> Isıl çapraz bağlanma sıcaklığının metanol geçirgenliği hızı üzerine etkisi.....	53
<b>Tablo 4.9:</b> Isıl çapraz bağlanma sıcaklığının membran iyonik iletkenliği üzerine etkisi .....	53
<b>Tablo 4.10:</b> Isıl çapraz bağlanma sıcaklığının iletkenlik kararlılığı üzerine etkisi.....	53
<b>Tablo 4.11:</b> Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların sıcaklık-ağırlık kaybı değişimleri .....	55
<b>Tablo 4.12:</b> Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların su tutma ve şişme oranı değerleri.....	58
<b>Tablo 4.13:</b> Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların metanol geçirgenliği hızları.....	58
<b>Tablo 4.14:</b> Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri.....	59
<b>Tablo 4.15:</b> Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların iletkenlik kaybı değerleri.....	59
<b>Tablo 4.16:</b> Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların sıcaklık-ağırlık kaybı değişimleri .....	61

<b>Tablo 4.17:</b> Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranların su tutma Şişme oranları değerleri.....	64
<b>Tablo 4.18:</b> Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranların metanol geçirgenlik hızı değerleri.....	65
<b>Tablo 4.19:</b> Sıralı Kimyasal ve Isıl apraz Bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri.....	65
<b>Tablo 4.20:</b> Sıralı Kimyasal ve Isıl apraz bağlı membranların iletkenlik kaybı değerleri.....	66



## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
cm <sup>2</sup>	: Santimetre kare
dm <sup>3</sup>	: Desimetre küp
g	: Gram
kW	: Kilowatt
mA	: Miliamper
MPa	: Megapaskal
mS	: Milisiemens
mW	: Miliwatt
mΩ	: mili OHM
°C	: Santigrat derece
Pa	: Paskal
V	: Volt

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
AADMYH	: Alkali anyon değişim membran değişim yakıt hücreleri
ADM	: Anyon değişim membran
ADMYH	: Anyon değiştirici membran yakıt hücresi
AEM	: Anyon değiştirici membran
AMYH	: Alkalın membran yakıt hücreleri
AYH	: Alkali yakıt hücresi
BMI	: Benziltrimetilimidazolyum grubu
BPPO	: Bromometillenmiş poli(fenilen oksit)
BTM	: Benziltrimetilamonyum grubu
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DMAYH/DEAYH	: Doğrudan metanol/etanol alkalın yakıt hücreleri
DMFC	: Doğrudan metanol alkali yakıt hücresi
EKYH	: Erimiş karbonat yakıt hücresi
EPTMAC	: 2,3-epoksiyopril trimetil amonyum klorür
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücresi

GA	: Glutaraldehit
GDT	: Gaz difüzyon tabakaları
HDMYH	: Hidroksil değişim membran yakıt hücreleri
Im-AEM	: İmidazolyum gruplu AEM'ler
KAYH	: Katı alkali yakıt hücreleri
KOYH	: Katı oksit yakıt hücresi
MEA	: Membran elektrolit düzeneği
MEY	: Membran – elektrot yığını
MWCNT	: PVA:PDDA-karbon nanotüp
OCV	: Ortalama hücre voltajı
PAADDA	: Poli (akrilamid-ko-dialildimetilamonyum klorür)
PDDA	: Poli diallil dimetil amonyum klorür
PDDA-HMw	: Yüksek molekül ağırlıklı PDDA
PDDA-LMw	: Düşük molekül ağırlıklı PDDA
PDDA-MMw	: Ortalama molekül ağırlıklı PDDA
PDDA-ULMw	: Ulte düşük molekül ağırlıklı PDDA
PDMYH	: Proton değiştirici membran yakıt hücresi
PE	: Polietilen
PEEK	: Poli eter eter keton
PEGDGE	: Poli(etilen glikol) diglisidil eter
PEMYH	: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
PP110	: Sadece 110°C ısı olarak çapraz bağlı PVA:PDDA membran
PP110P	:Sıralı 110°C ısı ve kimyasal çapraz bağlı PVA:PDDA:PEGDGE membran
PP130	: Sadece 130°C ısı olarak çapraz bağlı PVA PDDA membran
PP130P	:Sıralı 130°C ısı ve kimyasal olarak çapraz bağlı PVA:PDDA:PEGDGE membran
PP150	: Sadece 150°C ısı olarak çapraz bağlı PVA:PDDA membran
PP150P	:Sıralı 150°C ısı ve kimyasal olarak çapraz bağlı PVA:PDDA:PEGDGE membran
PPP	:Sadece kimyasal olarak çapraz bağlı PVA:PDDA:PEGDGE membran
PPP110	:Sıralı kimyasal ve 110°C ısı olarak çapraz bağlı PVA:PDDA:PEGDGE membran
PPP130	:Sıralı kimyasal ve 130°C ısı olarak çapraz bağlı PVA:PDDA:PEGDGE membran

PPP150	:Sıralı kimyasal ve 150°C ısı olarak çapraz bağlı PVA:PDDA:PEGDGE membran
PVA	: Poli(vinil alkol)
PVP	: Polivinil prolidon
QAPVA	: Kuaternize polivinil alkol
SSA	: Süksinik asit



## ÖZET

### ANYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERİK MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

#### YÜKSEK LİSANS TEZİ

Coşkun GÜLEN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI

Günümüzde enerji taleplerinin artarak devam etmesi, fosil yakıtların tükenmekte oluşu ve kullanılan fosil yakıtların çevreye ve doğaya zarar vermesi bilim insanlarını alternatif enerji kaynak arayışı ve enerji üretim teknolojileri geliştirme çalışmalarına zorunlu bırakmıştır. Yapılan araştırmalar yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ile çevreye dost teknolojiler geliştirilme üzerine devam etmektedir. Bu bakımdan yakıt hücrelerinin çevreye dost teknolojiler olarak, sera gazlarının salınımına neden olmaması, sessiz çalışması, enerji verimlerinin yüksek oluşu gibi nedenlerle gelecekte hayatımızda daha çok yer kaplayacağı öngörülmektedir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) yapı olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Elektrolitin taşıdığı iyon türüne göre  $\text{OH}^-$  iyonu taşıyanlar Anyon Değişirici Membran YH (ADMYH) ve  $\text{H}^+$  iyonu taşıyanlar Proton Değişirici Membran YH (PDMYH) olarak sınıflandırılırlar. ADMYHleri, hücre içi ortamının yüksek pH (alkali) değerinde olması nedeniyle oksijen indirgeme reaksiyonu için pahalı olmayan metal katalizör kullanımına olanak sağlaması, elektrotlar arasında taşınan yakıt miktarının az olması ve su yönetiminin kolay sağlanması nedeniyle son yıllarda en ilgi çeken YH türü olmuştur.

Bu tez çalışmasında ADMYH uygulaması için PVA esaslı anyon değişim membranlar iki farklı çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmış ve çapraz bağlama yöntemlerinin uygulanma sırasının ADMYH özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Isıl ve kimyasal çapraz bağlama yöntemleri uygulanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak literatürde sıkça yer alan glutaraldehit (GA) yerine poli(etilen glikol) diglisidil eter (PEGDGE) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çapraz bağlama tekniğinin ve farklı tekniklerin uygulama sırasının membran özelliklerini etkilediği görülmüştür. Önce kimyasal sonra 150°C’de ısıl çapraz bağlama uygulanarak hazırlanan membranın (PPP150) yüksek iyonik iletkenlik (47 mS/cm), membran seçimlilik ( $89 \times 10^4$  S.s/cm<sup>3</sup>) ve yeterli mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, önce PEGDGE ile kimyasal, sonra ısıl olarak çapraz bağlanan PVA esaslı anyon değişim membranların Doğrudan Metanol Alkali Yakıt Hücresi (DMFC) uygulamaları için ümit veren membranlar olarak düşünölebileceğini göstermiştir.

Haziran 2019, 91. sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Anyon değiştirici membran, Yakıt Hücresi, Polivinil alkol, kimyasal çapraz bağlama, ısıl çapraz bağlama



## **SUMMARY**

### **DEVELOPMENT OF CROSSLINKED POLYMERIC MEMBRANES FOR ANION EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS**

#### **M.Sc. THESIS**

**Coşkun GÜLEN**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI**

Today, increasing demand for energy, the depletion of fossil fuels and the fact that the fossil fuels used are damaging to the environment and nature, have directed scientists to develop alternative energy sources and energy production technologies. The researches are continuing on the development of environmentally friendly technologies with the use of renewable energy resources. In this respect, it is foreseen that fuel cells will take up more space in our lives in the future due to reasons such as environment friendly technologies, not releasing greenhouse gases, quiet operation and high energy efficiency.

Polymer electrolyte membrane fuel cells are divided into two classes. According to the type of ion carried by the electrolyte, the OH<sup>-</sup> ion being the transferred ion type is classified as anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) and the H<sup>+</sup> ions being the transferred ion type is classified as proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). AEMFCs this fuel cell type have become the most attractive fuel cell in consequence of (i) providing the use of non-precious catalyst due to the cell media being at high pH, (ii) being lower fuel crossover between electrodes and (iii) being easy water management.

In this thesis study, for AEMFC applications, PVA based anion Exchange membranes were prepared by two different crosslinking techniques and the effects of application order of thermal and chemical crosslinking technique on properties of AEM were investigated. Poly(ethylene glycol) diglycidly ether (PEGDGE) was used as a chemical crosslinking agent instead of the commonly used glutaraldehyde (GA). Evaluation of the fuel cell-related properties of the prepared membranes showed that the technique of crosslinking and the application order of techniques affected the properties of membranes. It was found that the membranes prepared by firstly chemical crosslinking and then thermal crosslinking at 150°C (PPP150) exhibited high ionic conductivity (47 mS/cm), membrane selectivity values ( $89 \times 10^4$  S.s/cm<sup>3</sup>) and sufficient mechanical strength. These encouraging results indicate that AEMs-based on PVA crosslinked by chemical technique with PEGDGE and then thermal technique may be considered as a promising membrane for Direct Methanol Alkaline Fuel Cell (DMFC) applications

June 2019, 91. pages.

**Keywords:** Anion exchange membranes, Fuel Cell, Polyvinyl alcohol, chemical crosslinking, thermal cross-linking.

## 1. GİRİŞ

XVIII. yüzyılda İngiltere’de başlayan sanayi devrimi ile ve sürekli gelişim göstererek hayatımıza giren makineler ve insan popülasyonunun dünya üzerinde sürekli artış göstermesi günümüzde enerji ve buna bağlı teknolojileri ön plana çıkarmaktadır. Dünya üzerinde rezervleri yakın gelecekte tükenmesi öngörülen fosil yakıtlardan enerji elde etmek son derece yaygın olmakla birlikte rüzgâr, güneş, dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı da sıkça karşımıza çıkmaktadır. Fosil yakıtların yenilenebilir bir proses olmaması ve yakın bir gelecekte tükeneceği gerçeği bilim insanlarının enerjiyi farklı şekilde elde etme yolları üzerine çalışmalarını zorunlu hale getirmiştir. Fosil yakıtların günümüze kadar kullanımı ile birlikte çevreye verilen tahribatın en önemli sonuçlarından biri de küresel ısınmadır. Fosil yakıtların yanması sonucu doğaya salınan karbon gazları atmosfer tabakasını zayıflatmakta ve güneşin zararlı ışınları daha çok yeryüzüne ulaşmakta, sera gazları ve asit yağmurları doğaya ve çevreye zarar vermektedir.

Bu doğrultuda bilim insanlarının üzerinde durdukları enerji tipi, yenilenebilir enerji yani doğaya ve çevreye dost ve kendini tekrar eden enerji sistemleridir. Tüm enerji çeşitlerinin en son dönüştüğü elektrik enerjisini elde etmede en çok kullanılan yöntemlerden birisi de hidrojen enerjisidir.

Hidrojenin yanma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin (su buharı) doğaya zarar vermemesi ve yenilenebilir bir enerji türü olması, yüksek enerji kapasitesine sahip olması ve doğada yüksek miktarda bulunması enerji üretim teknolojileri arasında hidrojenin enerji elde etme çalışmalarının başında gelmesine neden olmaktadır. Yakıt hücre teknolojisinin gelişmesi ile birlikte hidrojen enerjisinden daha etkin bir şekilde yararlanmak üzere çalışmalar yapılmaktadır. Her ne kadar henüz çok yaygın olarak ticarileşmemişse de gelecek yıllarda önemli enerji teknolojileri arasında yerini alacaktır.

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı önemli enerji dönüşüm teknolojilerinden biri de yakıt hücresi teknolojisidir. Genel olarak yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Yakıt hücreleri sağladıkları birçok avantaja rağmen halen devam eden yüksek maliyet, performans kararlılığı vb. engellerden dolayı ticarileşme sürecine tam olarak

geçememiştir. Bu nedenle yakıt hücresinin özelliklerini geliştirmek üzere yapılan araştırmalar halen güncelliğini korumaktadır.

Bu tez çalışmasında ADMYH'lerinin çapraz bağlanma teknikleri ve çapraz bağlanma tekniklerinin uygulanma sırasının PVA esaslı membran özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kimyasal çapraz bağlayıcı olarak GA yerine PEGDGE kullanarak ve 110-150°C sıcaklık aralığında ısı çapraz bağlama gerçekleştirilerek hazırladığımız membranların iyonik iletkenlik, su tutma kapasitesi, metanol geçirgenlik, alkali ortam dayanımı testleri ile FTIR, TGA, DMA analizleri yapılarak performansları incelenmiştir.



## 2. GENEL KISIMLAR

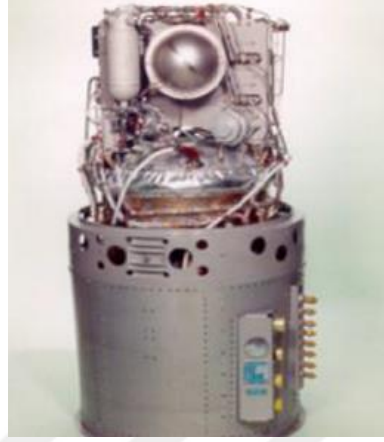
### 2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Günümüzde enerjiye her geçen gün daha çok ihtiyaç duyulması, fosil yakıtların tükenmekte oluşu ve fosil yakıtların kullanılması ile çevreye ve doğaya verilen zarar bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları ve enerji üretim teknolojileri geliştirme çalışmalarına zorunlu bırakmıştır. Yapılan çalışmalar yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak çevreye dost teknolojiler geliştirme üzerine devam etmektedir. Bu bakımdan yakıt hücrelerinin sağladığı avantaj olarak düşünebileceğimiz dizel ya da elektrik motorları gibi hareketli parçalar içermemesi ve dolayısıyla sessiz çalışması, zararlı gaz salınımına neden olmaması ve enerji verimlerinin yüksek oluşu bu teknolojinin her geçen gün günlük hayatımızda daha çok yer almasını sağlayacağı öngörülmektedir. Basit olarak elektrotlar arasına yerleştirilmiş elektrolitten oluşan yakıt hücreleri yakıtın beslenmesi ile sürekli olarak enerji üretebilen sistemlerdir. Hidrojenin yanı sıra etanol, metanol, metan, formik asit vb. yakıt olarak kullanılmaktadır.

#### 2.1.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Yakıt hücrelerinin tarihçesine baktığımızda ilgili çalışmalar çok eski olmamakla birlikte ilk kullanımlarına uzay çalışmalarında rastlamaktayız. Hidrojen-oksijen yakıt hücresi 1839'de Sir William Grove tarafından denenmiştir. Yapılan bu çalışmada suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucu sabit bir akım ve güç elde edilebilmiştir. 1937 yılına geldiğimizde Baur ve Preis yaptığı çalışmalar sonucunda ilk yakıt pilini çalıştırmayı başarmış ve Francis Bacon 1950'lerde 5 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi geliştirmiştir. Bacon nikel elektrotlar kullanarak ve yakıt için kullanılan hidrojeni elektroliz yöntemi ile elde ederek "Bacon Hücresi" denilen ve 5 kW'lık güç üreten ilk alkali yakıt hücresini ortaya çıkarmıştır (Yılmaztürk, 2009). 1959 yılının sonlarında ise 20 beygir gücünde ve 15 kW'lık bir yakıt hücresi modülü ile çalışan traktör Harry Karl Ihring tarafından gerçekleştirilmiştir (Yılmaztürk, 2009).

İlk yakıt hücreleri uzay çalışmalarında NASA'nın geliştirdiği Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. Yakıt hücresi, enerji üretimin yanı sıra su üretimi ile uzay gemisindeki su ihtiyaçlarını karşılamada kullanılmıştır.



**Şekil 2.1:** Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi (Yılmaztürk, 2009)

Gündelik hayatımıza ise 1990'larda yakıt hücresi ile çalışan denizaltı ve otobüsler ile girmektedir. Bugün günümüzde otomobillerde, otobüslerde, denizaltılarda, cep telefonlarında vb elektronik cihazlarda kullanılmaktadır.

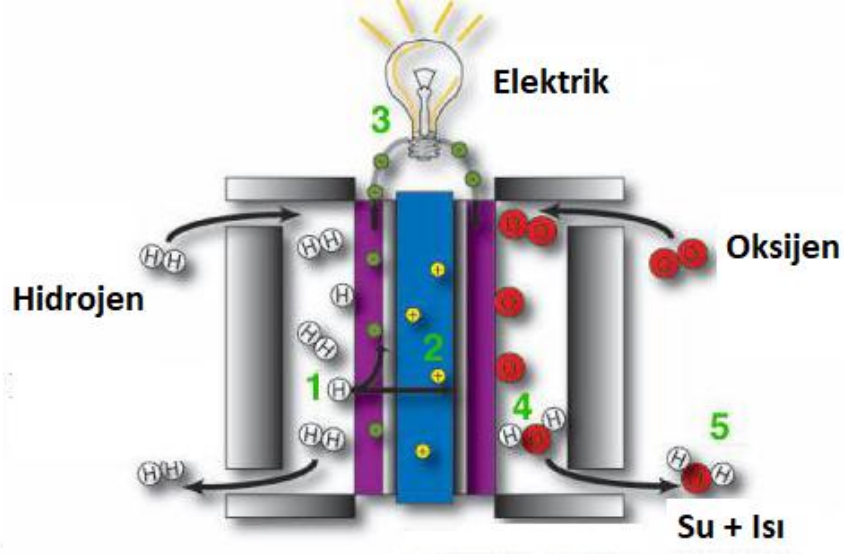
### 2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri

Yakıt hücresi çalışma prensibi olarak elektroliz olayının tersi şeklinde açıklanmaktadır. Yakıt hücresi ise temel olarak elektrolit, anot elektrot ve katot elektrottan oluşmaktadır. Yakıt, yakıt hücresinin anot kısmına, oksijen ise katot tarafına beslenerek katalizör etkisi ile hidrojen iyonları proton ve elektronlarına ayrışmaktadır.



Serbest hale gelen elektronlar bir dış devre ile katoda transfer olurken elektrik akımı elde edilmektedir. Oluşan serbest protonlar ise elektrolit içinden katoda doğru taşınırlar. Dış devreden katoda ulaşan elektronlar hidrojenin protonu ve oksijen ile reaksiyona girerek saf su ve oluşan ekzotermik reaksiyon sonucu ısı meydana getirirler.





**Şekil 2.2:** Hidrojen ile çalışan yakıt hücresi (Bulgurcu, 2013)

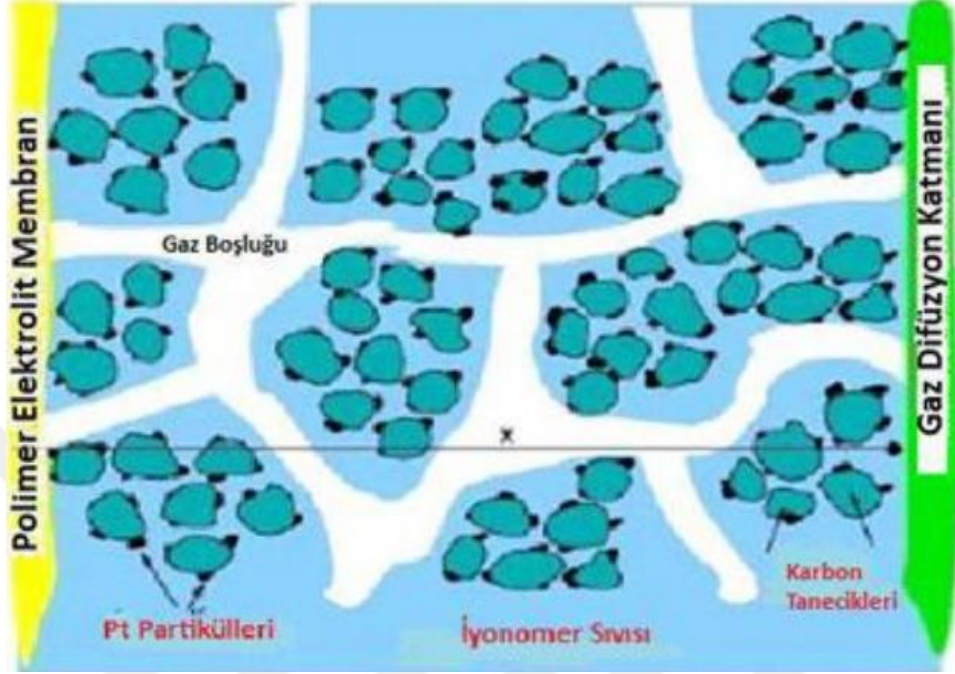
Bir yakıt hücresi temel olarak elektrolit, elektrotlar, gaz difüzyon tabakası ve bipolar tabakadan oluşmaktadır. Her bir ara elemanın görevi ve genel yapısı aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Yakıt hücrelerinde elektrolit, anot ve katot arasında yer almakta ve bu iki elektrot (anot ve katot) arasındaki iyonik yüklerin taşınmasını sağlamaktadır. Elektrolitin diğer bir görevi de anoda beslenen yakıt ile katotta bulunan oksijenin birbirine karışmamasını sağlamak için bariyer görevi görmektedir. Bu yüzden yakıt hücresinde kullanılacak elektrolitin; yakıt ve oksijen açısından geçişi engelleyen özellikte, iyonlar açısından tek taraflı geçirgen yapıda olması gerekmektedir.

Yakıt hücresinde kullanılan elektrolitler hücrenin türünü ve hücrenin fiziksel ve kimyasal kararlılığını belirleyen yapılardır. Elektrolitin seçimi, hücrenin çalıştırılacağı sıcaklığa, basınca ve kullanılacak reaktanlara göre yapılmaktadır. Yakıt hücreleri içerisinde kullanılan elektrolitler yapılarına göre sıvı, nemli katı polimerler ve eriyikler olarak sınıflandırılırlar.

Yakıt hücresinde elektrotlar hücrenin destek tabakası olmakla birlikte elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği iletken yapılardır. Hücrede yakıtın beslendiği, yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği, oluşan akımın dış devre ile sistemden ayrıldığı kısma anot, oksijenin beslendiği ve dış devrenin tamamlanması ile akımın hücreye girdiği kısım da katot olarak tanımlanır. Yapı olarak poroz yapıda (gözenekli) olmakla birlikte hücrede kullanılacak katalizörleri barındırmaktadır. Gözenekli yapıda olması, reaksiyonların gerçekleştiği yüzey

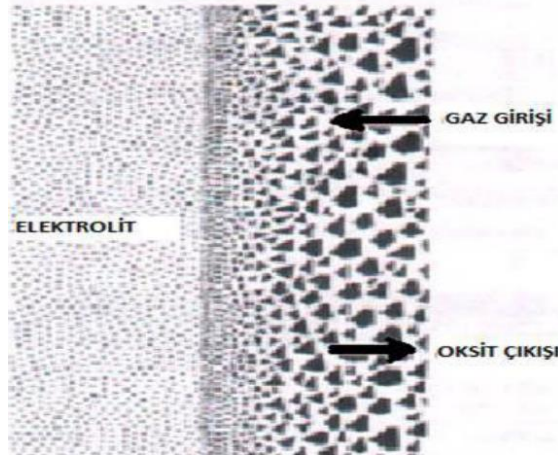
alanını artırarak katalizörün etkisinin artırılmasına ve sonuç olarak daha çok enerji elde edilmesine katkıda bulunmaktadır.



Şekil 2.3: Elektrot yapısı (Bulgurcu, 2013)

Yakıt hücrelerinde performansı arttıran elemanlardan birisi de katalizördür. Katalizörler yakıt hücresindeki elektrotlar üzerine kaplanmış halde yakıtın ve havanın parçalanmasına yardımcı olmaktadır. Gaz difüzyon tabakaları (GDT) da bu katalizör kaplı elektrotların aktif yüzeyi üzerine reaktanların homojen olarak dağıtılmasını sağlamaktır. Ayrıca yakıt hücrelerinde reaksiyonla açığa çıkan suyun konsantrasyonu düşürmemesi ve hücrenin boyutsal kararlılığını bozacak şekilde verimini düşürmemesi adına su yönetimi oldukça önemlidir. Hücre içerisinde oluşabilecek su taşkınları katalizör yüzeyini bloke ederek katalizörün işlevini engeller. Bu nedenle GDT, hücre içerisinde oluşan suyun hücreden uzaklaştırılmasını sağlar. Yapısı genellikle 100-300 mikron civarında olup gözenekli karbon kâğıdı ya da karbon kumaştan yapılmışlardır.





**Şekil 2.4:** Gaz difüzyon tabakasının yapısı (Bulgurcu, 2013)

Bu tabakalar elektrotlarda bulunan GDT'lerinin dış yüzeylerinde bulunurlar ve yakıtın ve havanın yüzeylere homojen olarak dağıtılması, ekzotermik elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ısının hücreden uzaklaştırılması, kümelenmiş yakıt hücrelerinde elektronların iletilmesi ve gaz kaçaklarının engellenmesi gibi yakıt hücrelerinin performansını etkileyen görevleri vardır (Özcan, 2016).

Yapı olarak; iyi elektrik iletkenliği, yüksek kimyasal dayanım, düşük hacim ve ağırlık ile iyi ısı iletkenlik özelliklerine sahip olunması istenmektedir. Bu doğrultuda günümüzde çift kutuplu tabakaların üretiminde çeşitli malzemeler (grafit, karbon kompozit polimerler, metal levhalar, esnek grafit yapraklar) kullanılmaktadır (Gümüsoğlu, 2012).



**Şekil 2.5:** Çift kutuplu tabakalar (Bulgurcu, 2013)

Membran – elektrot yığınları membranların özelliklerini belirleyen yapı taşlarıdır. Bu kısmın performansı membranın performansını oluşturduğundan kullanılacak malzemenin özelliklerine, gaz difüzyon tabakasının kalınlığına, kullanılacak yapıştırıcının tipine ve hazırlama koşullarına özen gösterilmelidir.

Mühendislik olarak bir membranın üretim yöntemlerinin yanında membranın daha ucuz üretilmesi de önem arz etmektedir. Bu nedenle yapılacak maliyet iyileştirme çalışmaları membran maliyetini büyük ölçüde belirleyen MEY üzerinden yapılmaktadır.



Şekil 2.6: Membran – elektrot yığını (Gümüšođlu, 2012).

### 2.1.3. Yakıt Hücreleri Avantaj ve Dezavantajları, Enerji Üretimindeki Yeri

Sanayi devrimi ile başlayan ve sürekli olarak artış gösteren enerji ihtiyacı günümüzde en önemli sorunlardan biri haline gelmiştir. Hem talebin artışı hem de hızla tükenmekte olan fosil yakıt rezervleri, bilim adamlarını alternatif enerji ile üretim ve dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapmaya zorlamıştır. Fosil yakıtların enerji seviyesi yapıdaki C:H oranına bağlı olarak değişmekte olup, bu duruma bağlı olarak zaman içerisinde enerji değeri düşük olan yakıtlardan (odun C:H 10:1) daha yüksek enerji değerli yakıtlara geçiş (doğal gaz 1:4) söz konusu olmuştur. Bu sayede bilim adamları hidrojenin de yakıt olarak kullanılabileceğini öngörerek yakıt hücresinin keşfini gerçekleştirmişler. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması ve reaksiyonlar sonucu ısı ve su açığa çıkması bu teknolojinin çevreci yönüne ışık tutmaktadır.

Günlük hayatımızda yakıt hücrelerini daha çok teknolojik ürünlerde görmekteyiz. İlk defa uzay çalışmalarında Gemini, Apollo ve Space Shuttle uzay gemilerindeki kullanımı ile karşımıza çıkan yakıt hücreleri daha sonra denizaltılar ile gelişimini devam ettirmiştir. Geliştirilen teknolojiler ile birlikte ulaşım sektöründe otobüs, kamyon ve otomobil türevi araçlarda kullanılmaya başlanmıştır. Böylece daha verimli enerji elde etmenin yanı sıra

atmosfere zararlı gaz salınımı olmamasından dolayı da tercih edilen önemli bir enerji üretim teknolojisi olmuştur.

Yakıt hücreleri enerji kaynağı olarak sabit güç santrallerinde de kullanılmakta ve dünyada 200'den fazla noktada aktif olarak bu teknolojiye enerji elde edilmektedir. Özellikle yerleşim merkezlerine uzak mesafede olan hotellerde, iş yerlerinde, hastane veya okullarda ihtiyaç olan enerjiyi kendisinin ürettiği pek çok uygulama alanı bulunmaktadır.

Bu teknolojinin elektrik üretim verimliliği diğer enerji kaynaklarına göre daha yüksek olduğundan çeşitli uygulama merkezlerinde tasarruf yapılmasına da olanak sağlamaktadır.

Yakıt hücreleri yine elektrik şebekesine bağlanmadan güç ihtiyacının karşılandığı cep telefonu, güvenlik kameraları, diz üstü bilgisayarlar gibi elektronik cihazlarda da kullanımı mevcuttur.

Yapılan çalışmalar ve uygulama alanlarına göre yakıt hücresi türleri, diğer enerji kaynaklarına göre üstün ve üstün olmayan özellikler yönünden farklılıklar göstermektedir.

Yakıt hücrelerinin başlıca avantajları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

- ✓ Yakıtın yanma reaksiyonları sonucu çevreye su buharı ve ısı verdiğinden oldukça önemli çevreci bir teknolojidir. Çevre kirliliğine neden olmaz. Ortaya çıkan ısıdan uygun sistemlerle fayda sağlanabilir.
- ✓ Fosil yakıt sistemleri ile karşılaştırıldığında enerji verimlilikleri daha yüksektir.
- ✓ Yapısında herhangi bir hareketli parça bulunmadığından gürültü kirliliği oluşturmazlar.
- ✓ Kullanılacak yakıt çeşidi oldukça fazladır. Kullanılan yakıt türüne göre kullanım alanları çeşitlilik göstermektedir.
- ✓ Enerji ihtiyacına göre seri ya da paralel bağlanarak enerji miktarları arttırılabilir ya da enerji sağlama süreleri arttırılabilirler.
- ✓ Mekanik olarak sağlam ve uzun ömürlü sistemlerdir.
- ✓ Geliştirilmeye açık önemli alternatif enerji kaynaklarından.

Yakıt hücreleri sahip oldukları birçok avantajın yanı sıra bazı yönlerden halen geliştirilmeye açık dezavantajlara sahiptir.

- ✓ Yakıt hücreleri günümüzde hali hazırda çalışmaların devam ettiği ve geliştirmelerin tam olarak tamamlanamamasından dolayı maliyetleri yüksektir.
- ✓ Yakıt olarak kullanılacak maddelerin (en önemlilerinden birisi hidrojen) saflaştırma işlemlerinin maliyetleri yüksektir.
- ✓ Yakıt olarak kullanılacak maddelerin depolama alanları oldukça büyük yer tutmaktadır. Ayrıca henüz gelişmiş bir transfer alt yapısı olmaması ve üretim firmalarının sayısının az olması buna bağlı olarak maddelere ulaşım zor ve maliyetlidir.
- ✓ Teknik olarak uzmanlık gerektirdiğinden alanında uzun araştırmalar yapmış uzmanların sayısı oldukça azdır.

## 2.2. YAKIT HÜCRESİ TÜRLERİ

Yakıt hücreleri, keşfedilmesi ile birlikte fosil yakıtlara alternatif olmuş ve geliştirilmesi için çalışmaların devam ettiği bir alandır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda çeşitli yakıtlar kullanılmış, farklı çalışma koşullarındaki verimlilikler ölçülmüş ve farklı yapılarıdaki elektrolitler kullanılmıştır. Yapılan bu değişimler yakıt hücrelerinin değişik şekillerde sınıflandırılmasına neden olmaktadır. Yakıt hücrelerinin literatüre göre sınıfladığımızda elektrolitin cinsine, çalışma sıcaklığına, yakıtın dolaylı ya da doğrudan beslenmesine göre sınıflandırılabilirler (Özcan, 2016). Yakıt hücreleri, genellikle özelliklerini belirgin ölçüde tanımlaması sebebiyle kullanılan elektrolitin tipine göre adlandırılırlar ve alışlagelmiş sınıflandırmaya göre 5 ayrı türde yakıt hücresi mevcuttur.

Bunlar;

- ✓ Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
- ✓ Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)
- ✓ Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)
- ✓ Alkali yakıt hücresi (AYH)
- ✓ Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH)

Teknik olarak yakıt hücreleri birbirine benzer bir sistematik içermesine rağmen işletme ve uygulamaları farklıdır. Şematik gösterimi aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

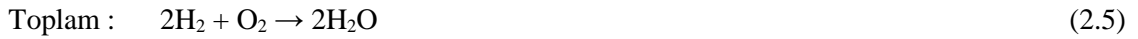
**Tablo 2.1:** Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri (Aras, 2010)

Yakıt hücresi tipi	Elektrolit bileşimi	Çalışma sıcaklığı (°C)	Yakıt	Taşınabilirlik	Potansiyel kullanım alanları
Fosforik asit yakıt hücresi	Matris içine hapsedilmiş sıvı fosforik asit	170-200	Hidrojen	Taşınamaz	Sabit güç üretimi
Alkali yakıt hücresi	Alkali çözeltisi sulu KOH çözeltisi	90-100	Hidrojen	Taşınabilir	Uzay çalışmaları, askeri uygulamalar
Eriyik karbonatlı yakıt hücresi	Matris içine hapsedilmiş lityum, sodyum ve/veya potasyum karbonatlar	600-1000	Metan, hidrojen	Taşınamaz	Endüstriyel uygulamalar, sabit güç üretimi
Katı oksit taşıyıcılı yakıt hücresi	Az miktarda itriyum katılmış katı zirkonyum oksit	600-1000	Metan, hidrojen	Taşınamaz	Endüstriyel uygulamalar, sabit güç üretimi
PEM (Polimer elektrolit membranlı) yakıt hücresi	Katı organik polimer, perflorosülfonik asit	60-100	Hidrojen	Taşınabilir	Ev ve taşıtlar
Direkt metanol yakıt hücresi	Katı organik polimeri persülfonik asit	60-100	Metanol	Taşınabilir	Ev ve taşıtlar

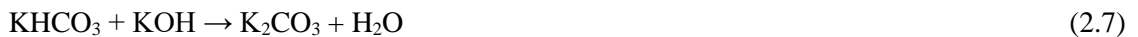
Tez çalışmamızda, kullanılan elektrolit açısından sınıflandırıldığında PEMYH türüne giren anyon değişim membran yakıt hücresi ile ilgili araştırmalar yapılmış olup bu yakıt hücresi türü ile benzerlik gösteren AYH ve PEMYH türleri daha ayrıntılı bir şekilde diğer bölümlerde anlatılmıştır.

### 2.2.1. Alkali Yakıt Hücreleri

İlk keşfedilen ve en basit yapılı yakıt hücresi çeşididir. Bu yakıt hücresi türünde elektrolit olarak sıvı potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanılır. Elektrolit olarak %85 KOH çözeltisi kullanılan hücreler yüksek sıcaklıklarda (250°C), % 35-50 KOH içerenleri ise daha düşük sıcaklıklarda (<120°C) işletilirler. Elektrotlardaki oksijenin indirgenme reaksiyon kinetiği alkali ortamda asit ortamındakinden daha hızlı olduğu için katalizör olarak daha ucuz olan Ag, Ni vb kullanımına olanak sağlamaktadır. Bu yakıt hücrelerinde katotta oluşan hidroksil iyonları (OH<sup>-</sup>) anoda doğru taşınırlar. Anotta hidrojen gazının OH<sup>-</sup> iyonları ile reaksiyonu sonucunda su ve elektron açığa çıkar. Anotta üretilen elektronlar dış bir devreye elektrik gücü sağlar ve ardından katoda iletilir. Katotta elektronlar oksijen ve su ile etkileşerek OH<sup>-</sup> iyonu meydana getirir. OH<sup>-</sup> iyonları elektrolit üzerinden anoda iletilirler (Özcan, 2016).



AYH'lerdeki temel problem, sıvı KOH'ın besleme akımlarından gelebilecek karbondioksit ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan karbonatın çökerek elektrolitte faz ayırmasına ve OH<sup>-</sup> konsantrasyonunun azalmasına neden olmasıdır. Ayrıca oluşan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çökeleği katalizör üzerinde gözeneklerin tıkanmasına yol açmaktadır. Bunun sonucunda verimde azalma meydana gelmektedir. Bu olaya karbondioksit (CO<sub>2</sub>) zehirlenmesi denmektedir. Saf oksijen yerine hava kullanıldığında OH<sup>-</sup> iyonları havada bulunan CO<sub>2</sub> ile etkileşerek potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) meydana getirmektedir (Özcan, 2016). Bu durumun önüne geçilmesi için saf O<sub>2</sub> kullanımını gerekmekte olup, bu durum maliyetin artmasına neden olmaktadır.



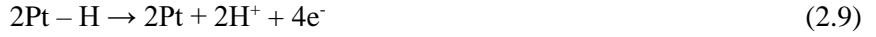
### 2.2.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH)

PEM yakıt hücreleri, elektrolit olarak katı haldeki polimer membranların anot ve katot elektrotlar arasına sıkıştırıldığı hücre türüdür. Dünya tarihinde ilk kez Nasa'nın Gemini uzay aracında enerji sağlayıcı olarak kullanılmıştır. Gürültüsüz çalışması, enerji veriminin yüksek olması ve reaksiyon sonucu saf su elde edilmesi nedeniyle günümüzdeki uygulamalarda en çok önem verilen yakıt hücresi türüdür.

PEM yakıt hücreleri yapı gereği polimer membranın anot ve katot elektrotlar ile sabitlenmesi ile oluşturulmaktadır. Kullanılan polimerin taşıdığı iyon türüne göre; H protonunun iletildiği hücreler Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi, OH anyonunun iletildiği hücreler Anyon Değişim Membran Yakıt Hücresi olarak sınıflandırılabilirler.

PDMYH'lerinde yapısında flor bulunduran ve proton değiştirici özelliğe sahip olan ince polimer membranlar kullanılır. Bu tür membranların kalınlığı genellikle 12-20 mikron seviyesindedir ve düşük kalınlıklarda (inceldikçe) verimliliği artmaktadır. Elektrotlarda katalizör olarak Pt (platin) veya Pd (paladyum) kullanılmaktadır. Yakıt olarak hidrojen kullanılırken havanın oksijeninden yararlanır. Çalışma şartları 100°C altında olması nedeni ile tercih edilen bir PEM türüdür.

PDMYH'lerinde hidrojen yakıtının membranın anot kısmına beslenmesi ile hidrojen anot elektrot yüzeyinde kaplı katalizör üzerine gelerek proton ve elektronlarına ayrışır. Ayrışma sonucu elektronlar dış devre ile katot kısmına ulaşırken protonlar da proton değiştirici membrandan geçerek katoda ulaşır ve katoda beslenen oksijen ve dış devreden gelen elektron ile reaksiyon verir. İndirgenme reaksiyonu ile oksijen saf suya indirgenir ve ortamda ısı meydana çıkar.



PDMYH'leri düşük çalışma sıcaklıklarda yüksek güç üretmeleri ve enerji ihtiyaçlarına hızlı cevap vermeleri nedeniyle kullanımının yaygınlaşma potansiyeli yüksek olan yakıt hücresi türüdür.

Polimer elektrolit membranların kullanıldığı diğer yakıt hücresi türü olan Anyon Değiştirici Membran Yakıt Hücresi diğer bölümde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

### 2.3. ANYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ (ADMYH)

ADMYH, alkali yakıt hücreleri ile taşınan iyon türü açısından aynı sınıfa girmektedirler. Katot elektrotta oluşan hidroksil iyonları ( $\text{OH}^-$ ) elektrolit olan polimer elektrolit üzerinden anot tarafına taşınmaktadır. Anot elektrotta  $\text{OH}^-$  iyonları hidrojen gazı ile reaksiyona girerek su meydana getirirler. Yine bu reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar dış devre ile katoda taşınarak elektrik akımı oluştururlar. Katoda ulaşan elektronlar katottaki suyu oksijen vasıtası ile hidroksil iyonlarına çevirerek devre için  $\text{OH}^-$  iyonlarının oluşmasını sağlar.

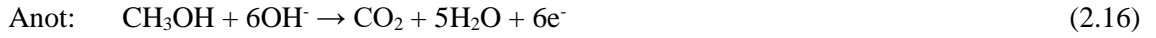
Yakıt olarak  $\text{H}_2$  kullanılması durumunda ADMYH'lerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Reaksiyonlar sonucu yan ürün olarak herhangi bir kirlenici oluşturmaması bu yakıt hücresinin avantajları arasında gösterilebilir.



Hidrojen yerine metanol yakıtı kullanılırsa;



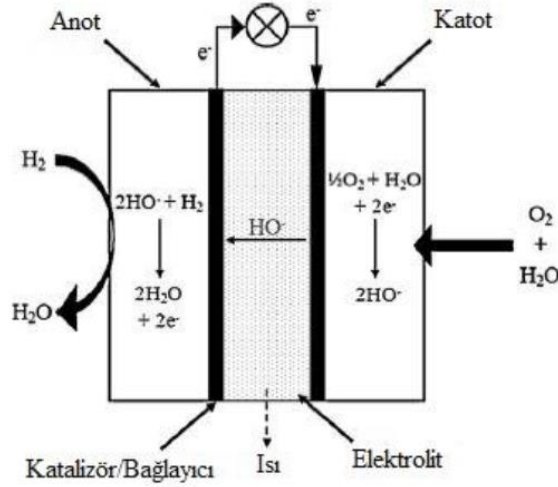
Anyon değişim membran yakıt hücreleri günümüzde bilim adamlarınının yakıt hücreleri üzerine yaptıkları araştırmaların başında gelmektedir.

Literatürde değişik şekillerde adlandırılmakta olan bu yakıt hücresi türü için kullanılan isimler şöyledir;

- ✓ Katı Alkali Yakıt Hücreleri (KAYH)
- ✓ Alkalın Membran Yakıt Hücreleri (AMYH)
- ✓ Alkali Anyon Değişim Membran Değişim Yakıt Hücreleri (AADMYH)
- ✓ Doğrudan Metanol/Etanol Alkalın Yakıt Hücreleri (DMAYH/DEAYH)
- ✓ Hidroksil Değişim Membran Yakıt Hücreleri (HDMYH)

1960 yılında Hunger tarafından ilk ADMYH örneği ile başlayan çalışmalar 2000'li yıllara gelindiğinde artış göstererek devam etmiş ve özellikle son 10 yıl içinde ADMYH kullanan yakıt hücreleri ile ilgili çalışmaların sayısında büyük artış görölmüştür.

ADMYH'leri çalışma prensibi açısından Alkali Yakıt Hücreleri ile aynı evrelere sahiptirler. Katot üzerinde oksijenin indirgenmesi ile oluşan  $\text{OH}^-$  iyonları anyon değişim membranı (ADM) boyunca taşınarak anoda ulaşır. Anot üzerinde  $\text{OH}^-$  iyonlarınının yakıt ( $\text{H}_2$ , metanol veya etanol) ile reaksiyonu sonucu oluşan elektronlar dış devreden geçerek elektrik akımı üretir. ADMYH'lerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

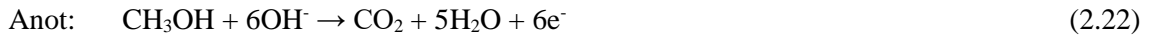


Şekil 2.7: ADMYH yapısı

ADMYH'lerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Hidrojen yerine metanol yakıtı kullanılırsa;



### 2.3.1. ADMYH Avantaj ve Dezavantajları

Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri diğer yakıt hücresi türlerine göre enerji verimlilikleri, maliyetleri ve çalışma şartları bakımından üstün ve zayıf özellik gösterdiği durumlar söz konusudur.

Yakıt hücrelerin tümünde kullanılan katalizör en önemli maliyet unsurudur. ADMHY'lerinde hücre içi pH değerinin bazik olması ve bazik(alkali) ortamda oksijen indirgeme reaksiyonun kinetiğinin asidik ortamdakine göre daha hızlı olması; bu yakıt hücresi türünde pahalı olmayan metal katalizör (Ag, Ni, Co vb.) kullanımına veya daha düşük miktarda değerli metal katalizör kullanımına olanak sağlamaktadır. PDMYH hücre içi ortamının asidik olması ve

dolayısıyla değerli metal katalizör kullanımının zorunlu olması durumuna karşılık ADMYHlerinin sağladığı bu olanak bu yakıt hücresi türü için büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, sıvı yakıt (metanol, etanol vb.) kullanımında ADMYH'sinde katottan anoda taşınan hidroksil iyonu ( $\text{OH}^-$ ), anottan katoda doğru geçmek isteyen yakıtı karşı direnç oluşturarak PDMYH sistemlerinde yaşanan elektrotlar arası yakıt geçiş (crossover) sorununu engellemektedir. ADMYH'lerinde oluşan su elektro-osmatik sürüklenme ile katot elektrottan uzaklaştırıldığı için suyun yönetimi PDMYH'lerine göre daha iyidir (Özcan, 2016). ADMYH sistemleri alkali yakıt hücreleri (AYH) ile çalışma prensibi olarak aynı olmakla birlikte AYH'nde görülen sıvı elektrolitin karbondioksit zehirlenmesi problemi elektrolit olarak katı polimerik membran kullanılması dolayısıyla oluşmamaktadır.

ADMYH'lerinde kullanılan elektrolit membranlar henüz PDMYH'sinde kullanılan Nafion'un gösterdiği verimliliğe/performansa ulaşamamıştır. Şimdiye kadar geliştirilen ADM'ların alkali ortam kararlılıklarının düşük olması sonucu uzun süreli kararlı performans elde edilememiştir. Bu özelliklerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar devam etmektedir.

### **2.3.2. Anyon Değiştirici Membranların Sınıflandırılması**

Membran hücreleri gibi anyon değişim membranlar da kendi arasında üretim yöntemine göre ve oluşturdukları yapı itibarı ile homojen, heterojen ve geçişen polimer ağlar (interpenetrating polymer network) olarak sınıflandırılmaktadırlar.

Homojen Membranlar, membran yapısında bulunan ana zincirin pozitif yüklü katyon gruplarının kovalent bağlar ile bağlanmış ve ortamdaki anyon grupları ile transfer özelliğine sahip tek fazlı membranlardır. Polimer ana zincire bağlanmış iyon değişimi sağlayan fonksiyonel grupları mevcuttur. Yapısında bulunan bu iyonik gruplar üzerinden iyon transferi gerçekleşmektedir.

Heterojen Membranlar, polimer matris ile inert yapıların mevcut olduğu yapılardır. İnert yapı eğer inorganik bir grup ise hibrit membran, tuz ise *iyon çözünen/saran polimer* olarak tanımlanmaktadır.

Hibrit membranlar yapısında hem organik hem inorganik grupların olduğu membranlardır. İyonik özellikleri organik yapı ile mukavemet özellikleri de inorganik yapılar ile sağlanmaktadır. İyon çözünen polimerler yapısındaki ADM'lar ise, genellikle KOH gibi suda

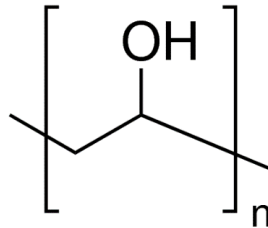
çözünen bir tuz ile suda çözünen bir polimeri yapısında bulduran membranlardır. Yapısında tuz buldurması sonucu iyonik iletkenlikleri yüksektir. Polimer yapı ise katı yapıdaki membran bütünlüğünü ve mekanik özellikleri sağlamaktadır. Bu yapıda, elektronegatif heteroatom (O,N,S gibi) içeren polimerin heteroatomları ile tuz bileşeninin katyonu arasında elektron alışverişi üzerinden etkileşim söz konusudur. Bu heterojen yapının iyon iletimi, heteroatom-katyon etkileşimi ve amorf polimer zincirinin hareketliliğine dayanmaktadır (Merle, 2011). Meydana gelen ADM polimerin mekanik özelliklerine ve bazik tuzun elektrokimyasal ve iletken özelliklerine sahip olur. Özellikle düşük maliyetlerinden ötürü ilgi çekicidirler (Merle, 2012).

Geçişen Polimer Ağ Yapılı Membranlar, birden fazla polimerden birinin ortamda bulunması ile ya da çapraz bağlanması ile sentezlenerek ağ yapıları membranların oluşturulduğu sistemlerdir. Bu tür membranlar, su sevmeyen bir polimer grubu ile iletkenliği sağlayabilecek diğer bir polimerin harmanlanması ile sentezlenmektedir.

#### 2.4. POLİVİNİL ALKOL (PVA) ESASLI ADMYH

ADMYH'lerinin keşfi ile birlikte elektrolitin daha verimli hale getirilebilmesi için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Nafion'un PDMYH'deki performansına yakın ADMYH'lerinde kullanılan bir membran henüz sentezlenememiştir. PVA, sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle ADMYH uygulamaları için en çok araştırılan polimerler arasında yer almaktadır.

PVA yapı olarak vinil asetatın polimerleşerek polivinilasetata dönüşmesi ve polivinilasetatın da hidroliz ile PVA dönüştürülmesi ile meydana gelmektedir. Uzun karbon zincirine OH<sup>-</sup> iyonlarının bağlanması ile oluşmaktadır.



**Şekil 2.8:** PVA'nın kimyasal yapısı [-CH<sub>2</sub>CHOH-]<sub>n</sub>

PVA beyaz granül yapıda, kimyasal ve fiziksel dayanıklılığı yüksek bir hidroksipolimerdir. PVA esaslı membranlar alkole karşı yarı geçirgen olup, alkol geçirmeyen özelliği, özellikle

doğrudan metanol vb. sıvı yakıtların kullanıldığı yakıt hücresi çalışmalarında avantaj sağlamaktadır.

PVA 1,19-1,31 g/dm<sup>3</sup>'lük öz kütleye sahip beyaz renkli granül halinde ve hafif kokusu olan bir malzemedir. Suda kolay çözünmeyen ancak ısı ile çözünürlüğü artırılabilen erime noktası 200°C olan ve mekanik özellikleri iyi olan bir polimerdir. PVA, doğal biyobozunur olması nedeniyle çevreci bir maddedir. Suyu seven yapısı, film tabakası oluşturma özelliği ile birlikte kimyasal dayanımı yüksek olmasından kaynaklı olarak membran olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yapısında bulunan OH<sup>-</sup> iyonları nedeniyle çapraz bağ oluşturabilmesi, ince yapıda film tabakası oluşturabilmesi gibi özelliklere sahiptir.

PDMYH uygulamalarında kullanılan Nafion gibi yüksek performanslı membran gibi yapıların ADMYH için bulunamamış olması nedeni ile araştırmalar devam etmektedir. Membran yapısında kullanılan polimerlere çeşitli teknikler uygulanarak yapıları değiştirilerek ya da fonksiyonel gruplar ile muamele ederek performanslarının artırılmasına çalışılmaktadır. Günümüzde PVA kökenli membranların Nafion kökenlilere göre metanol geçirgenliği açısından daha iyi performans sergilediği – bariyer olduğu literatür çalışmalarında belirtilmektedir. Buna karşılık daha zayıf iletkenlik göstermektedirler.

Suyu seven polimerler, sulu ortamlarda yapılarına hem su absorplamakta hem de şişerek boyutsal karalılıklarını kaybedebilmektedirler. Membranın fazla su çekmesi istenmeyen bir özellik olup aşırı şişme ile mekanik dayanımları azalmakta ve yapıdaki hacimsel genişleme sonucu taşıyıcı iyon türü konstanstrasyonunun düşüşü ile iyonik iletkenlik ve hücre performansı düşmektedir.

ADMYH'lerinde su yönetimi önem arz etmekte olup çapraz bağlanma reaksiyonları ile dengede tutulması gerekir. PVA yapısında bulunan OH<sup>-</sup> grupları diğer bileşiklerin aktif grupları ile basit olarak çapraz bağlanma reaksiyonlarına girebilmektedir. Çapraz bağlanma PVA'nın suya karşı olan zafiyetini düşürmekte ve membran yapısındaki suyun dengede tutulması için önemlidir.

#### **2.4.1. PVA'nın Çapraz Bağlama Yöntemleri**

Çapraz bağlı polimerler iki ya da daha fazla polimerin kovalent bağlar ile birbirine bağlanması ile ağsı yapıda özellik gösterirler. Bu yapılar çapraz bağlama etkisi ile örümcek

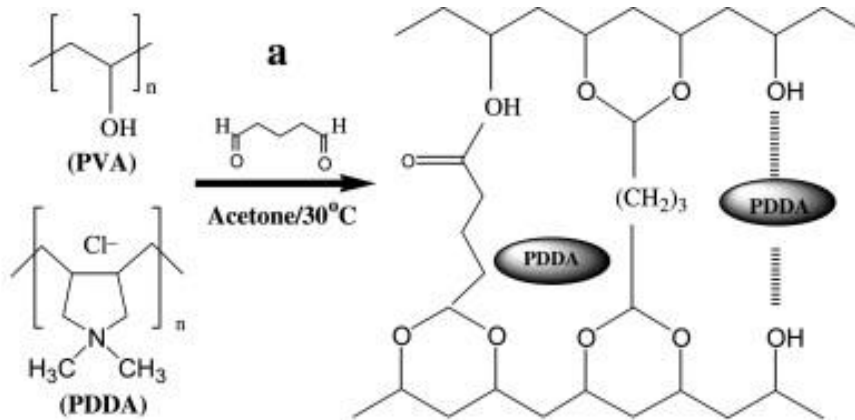
ağına benzer bir görünüm kazanırlar ve tek bir molekül gibi düşünülebilir. Suda ya da uygun çözücülerde çözünebilir özellik gösteren polimerler çapraz bağlanmanın etkisi ile çözünebilir özelliklerinin yerine şişme özelliği gösterirler. Bu şişme oranı tamamı ile çapraz bağ yoğunluğu ile ilgilidir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması ile şişme oranı düşmektedir. Bağlanmanın yoğun olması ile polimer zincirinin hareketliliği kısıtlanır ve bu sebeple erimez veya sonradan şekillendirme yapılamaz.

#### 2.4.1.1. PVA'nın Kimyasal Çapraz Bağlama Yöntemleri

Kimyasal çapraz bağlama metotları arasında amino asitlerin hidroksil, karboksil ve amino grupları arasında oluşturdukları yapılar bulunmaktadır. Genellikle kullanılan kimyasal çapraz bağlayıcılar arasında formaldehit, gluteraldehit, poliaminler, enzimler (trans-glutaminaz) ve bazı doğal bileşikler bulunmaktadır.

##### PVA'nın Gluteraldehit İle Kimyasal Çapraz Bağlanması

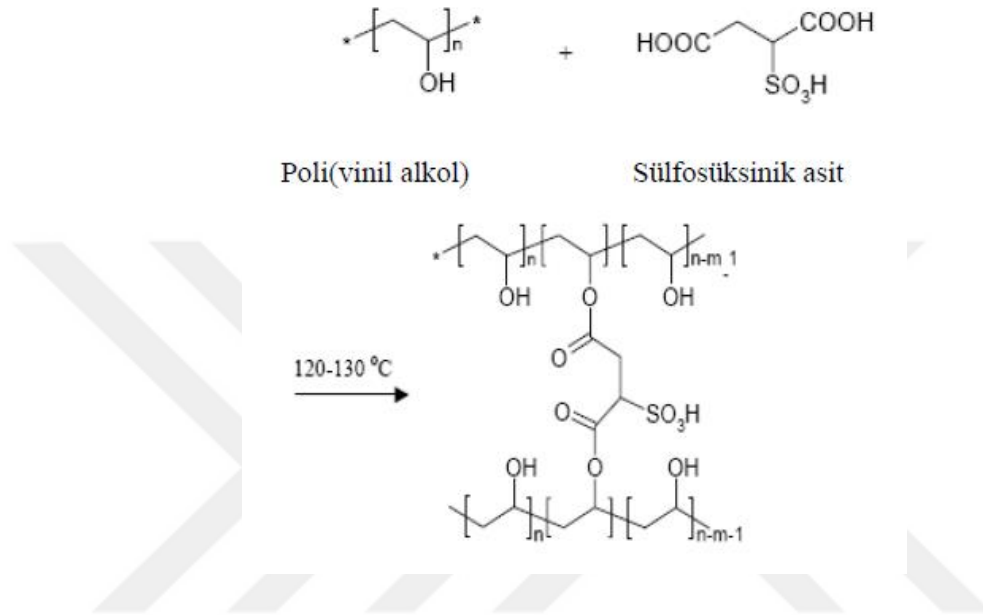
Gluteraldehit kolay ulaşılabilir, maliyetinin düşük olması gibi sebeplerle sıklıkla çapraz bağlayıcı olarak karşımıza çıkmaktadır. Qiao ve diğ.(2013) yaptıkları çalışmada PVA'nın GA ile kimyasal bağlanması mekanizmasında iyon taşıyıcı olarak PDDA kullanmışlardır. Kimyasal çapraz bağlama PVA'nın OH grupları ile GA'nın aldehit grupları arasında gerçekleşmektedir.



Şekil 2.9: PVA/PDDA harmanının GA ile kimyasal çapraz bağlanması

### PVA'nın Süksinit Asit ile Çapraz Bağlanması

PVA esaslı membranlar GA gibi süksinik asit (SSA) ile de kimyasal çapraz bağlama gerçekleştirebilirler. Süksinik asitin karboksil grupları ile PVA'nın hidroksil grupları arasında oluşan esterleşme reaksiyonu üzerinden çapraz bağlı yapı elde edilmektedir.

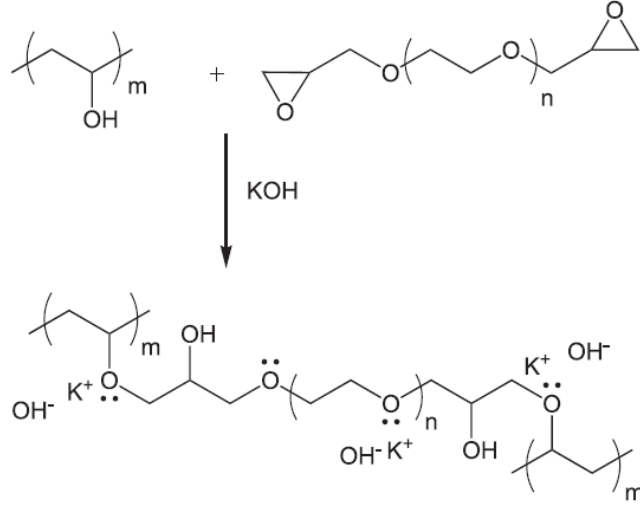


**Şekil 2.10:** PVA ve süksinik asit esaslı çapraz bağlama

### PVA'nın PEGDGE ile Kimyasal Çapraz Bağlanması

PEGDGE yapısında bulunan reaktif epoksi gruplarının varlığından dolayı PVA yapısında bulunan hidroksil iyonları ile çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirir. PEGDGE yapısında bulunan etilen oksit grupları vasıtası ile de iyonik iletkenliği arttırıcı yönde etki göstermektedir. GA'ya göre sahip olduğu uzun zincirli yapı nedeniyle daha esnek membranların elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

PEGDGE yapısında bulunan epoksi grupları ile PVA'nın hidroksil grupları üzerinden alkali ortamda gerçekleştirdiği kimyasal çapraz bağlama reaksiyonu literatürde halka açılma reaksiyonu olarak belirtilmektedir (Merle, 2012).

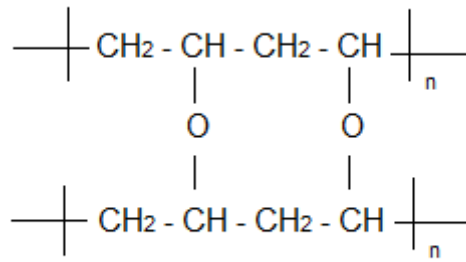


**Şekil 2.11:** PVA – PEGDGE çapraz bağlanma reaksiyonu

Bizim tez çalışmamızda, PVA- PDDA ile elde edilen membranların kimyasal olarak çapraz bağlanmasında polietilen glikol diglisidil eter (PEGDGE) kullanılmıştır.

#### 2.4.1.2. PVA'nın Isıl Çapraz Bağlama Yöntemleri

PVA ile sıcaklık uygulanarak çapraz bağlanma sonucu suda çözünmeyen çapraz bağlı membranlar hazırlanabilmektedir. Bu ısıl işlem sayesinde membranın hidrolitik özelliği ve ısıl kararlılığını geliştirilebilmektedir.



**Şekil 2.12:** PVA'nın termal çapraz bağlanması.

Isıl çapraz bağlama da uygulanan sıcaklık çapraz bağ yoğunluğunu etkilemektedir. Bu nedenle tez çalışmamızda farklı sıcaklıklarda ısıl çapraz bağlamalar gerçekleştirilerek etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.



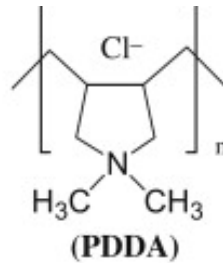
### Freze – Thawing Yöntemi

Freze – Thawing genellikle ilaç hazırlama proseslerinde PVA'nın hidrojellerinin elde edilmesinde geniş uygulama alanına sahip olan farklı bir tekniktir. PVA hidrojelleri yumuşak doku mühendisliği, kontakt lens, kalp kapakçıkları, yapay kıkırdakların hazırlanması gibi birçok alanda geniş yer almaktadır. PVA'nın jelleşme prosedürü PVA'nın homojen olarak suda çözünmesi ve bu çözeltinin donma sıcaklığına kadar soğutulması ile su kristallerinin oluşması ve bu kristallerin su ilavesi ile büyümesini sağlamak ile başlar. Sonrasında çözme işlemi için sıcaklık 0 °C üstüne çıkarılır. Bu esnada PVA kristalleri erimez ve birkaç polimer zinciri oluşturarak kararlı bir yapı oluştururlar. Oluşan PVA hidrojeli fiziksel olarak çapraz bağlı bir ağda hapsedilen sürekli sıvı su fazından oluşur. Çoklu freze-thawing döngüleri daha yoğun çapraz bağlı ağlara ve daha sert hidrojeller elde edilmesini sağlar (Agudelo, 2018).

### 2.5. POLİ DİALİL DİMETİL AMONYUM KLORÜR (PDDA) ESASLI ADMYH

Poli diallil dimetil amonyum klorür (PDDA), yapısında bulunan katyonik kuaternal halka sayesinde OH<sup>-</sup> iyonlarını kolayca iletebilen ve suda çözünürlüğü yüksek olan bir kopolimerdir. Literatürde PDDA içeren PVA esaslı membranlara ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmalara örnekler aşağıda verilmiştir. .

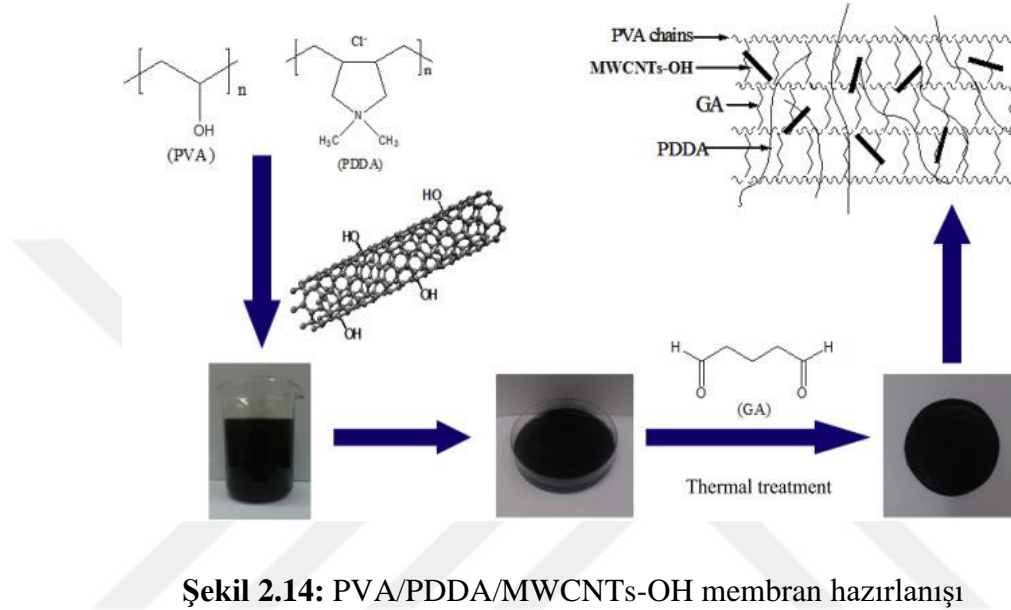
PVA:PDDA harmanında iletkenliğin taşınmasını sağlayan PDDA'nın molekül ağırlığı iyonik iletkenlik üzerine etkili olduğu literatür çalışmalarında mevcuttur. Yüksek molekül ağırlıklı PDDA ile mekanik dayanım daha iyi ve iyonik iletkenliğin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Zhang, 2013).



**Şekil 2.13:** PDDA'nın yapısı.

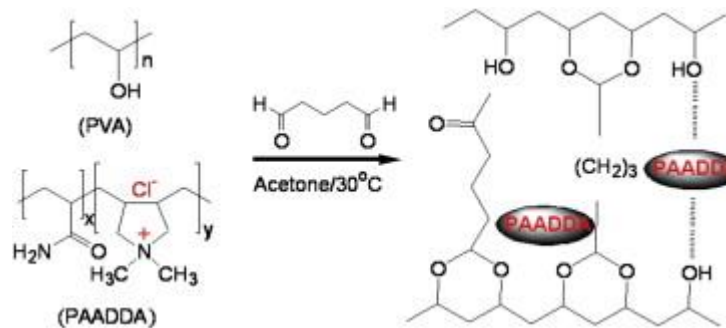
Membran çalışmalarında iyonik iletkenliğinin artırılmasına yönelik inorganik malzemelerin kullanılması (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve çok duvarlı karbon nanotüpler) yaygınlaşmaktadır. Zhou ve

ark. tarafından PVA:PDDA-Karbon Nanotüp (MWCNT) ADMLar sentezlenmiştir (Zhou,2019). Fiziksel çapraz bağlama için 140°C’de 1 saat şartlandırılan PVA:PDDA harmanının daha sonradan GA ile kimyasal çapraz bağlaması sonucunda PDDA ve MWCNT’ün PVA zincirine tutunarak iç içe geçmiş ağsı bir yapı oluşturduğu rapor edilmiştir (şekil 2.14).



Şekil 2.14: PVA/PDDA/MWCNTs-OH membran hazırlanışı

Başka bir çalışmada anyon taşıyıcı olarak poli (akrilamid-ko-dialildimetilamonyum klorür) (PAADDA)’nın PVA zincirine katılması ile yüksek iyonik iletkenliğe sahip membranlar geliştirilmiştir (Qiao, 2012). PVA:PAADDA harmanının GA ile kimyasal çapraz bağlanma gerçekleştirilmiş, sentezlenen olası yapının şematik gösterimi Şekil 2.15’te verildiği gibi rapor edilmiştir.



Şekil 2.15: PVA/PAADDA alkali mebranların GA ile çapraz bağlama reaksiyonu.

## 2.6. ADMYH LİTERATÜR ÖZETİ

Ran ve diğ.(2012) imidazolyum tipi ADMYH'lerin geliştirilmesi üzerine çalışma yapmıştır. Yapılan çalışmada bromometillenmiş poli(fenilen oksit) (BPPO) esaslı imidazolyum tipli AEM'ler (Im-AEM) geliştirmişlerdir. AEM'ler morfolojik ayrılmanın (iyonik kanal oluşumu) sayesinde 80°C'de 100 mS/cm üzeri iyonik iletkenlik gösterdiğini belirtilmişlerdir. 50°C'de 30 mW cm<sup>-2</sup>'lık güç yoğunluğu elde etmişlerdir.

Lu ve diğ.(2013) ADMYH'leri için hazırladıkları imidazolyum fonksiyonlu polietersulfon membranların performanslarını incelemişlerdir. ADMHY'sinin su tutma, şişme oranı, çözünürlüğünün artmasının ve OH<sup>-</sup> iyonik iletkenliğinin azalmasının imidazolyum grubunda bulunan alkil zincirini uzunluğunun artmasının neden olduğunu belirtilmiştir. 2 M KOH çözeltisi ile 400 saat muamele edilmesi sonucu iyon değişim kapasitesinin değişmediğini gözlemlemişlerdir. 45°C'de yapılan güç yoğunluğu analizinde 29,5 mW cm<sup>-2</sup> güç yoğunluğu ve 15 mS cm<sup>-1</sup> iyonik iletkenlik sergilediğini analiz etmişlerdir.

Yan ve diğ.(2014) PEEK (poli eter eter keton) esaslı ve imidazolyum fonksiyonlu ADM'ların özelliklerini incelemişlerdir. Düşük sıcaklık için DMYH'nin (Doğrudan Metanol Akalin YH) uygulamalarında PEEK-ImOH membranı 20°C de 52 mS cm<sup>-1</sup> yüksek OH<sup>-</sup> iletkenliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Sentezledikleri PEEK-ImOH membranı ile mekanik özelliklerini incelediklerinde çekme deneyi testinde 78 MPa 'lık bir kuvvete dayandığını görmüşlerdir. Aynı zamanda bu membranın (PEEK-ImOH) yakıt hücresindeki uygulaması ile 31 mW cm<sup>-2</sup> güç yoğunluğu elde edildiği rapor edilmiştir.

Yang ve diğ.(2014a) imidazolyum grupları içeren poli(arilen eter sulfon) esaslı membranların n-bromobütan ile kuaternize edilmesi ile hazırladıkları membranın ADMYH için performanslarını incelemişlerdir. Hazırladıkları membranın 30°C'de 0.014 S cm<sup>-1</sup> iyonik iletkenliğine sahip olduğunu tespit etmişler ve uzun süreli iyonik kararlılık analizlerinde 144 saat sonunda 1 M KOH ile muamele edilen membranın iyonik iletkenliğini %80 koruduğunu rapor etmişlerdir.

Qiu ve diğ. (2012a) oda sıcaklığında ADM'nin stiren-akrilonitril-imidazole fonksiyonlu gruplar içeren membran ile yaklaşık olarak 9 mS cm<sup>-1</sup> hidroksil iletkenliği gösterdiğini ve

uzun süreli kararlılık testinde ( 30 gün ve 60°C) KOH çözeltisi ile muamelesi sonucunda kayda değer bir değişimin olmadığını belirtmişlerdir.

Qui ve diğ.(2012b) ADMYH'leri için çapraz bağlama yolu ile hazırlanan imidazolyum ve amonyum gruplu stiren-akrilonitril kopolimer membranların 1 M KOH çözeltisi içinde 60°C 'de iyon değişimleri incelenmiştir. 1000 saatlik süreç sonunda imidazolyum gruplu ADM'ların iyon değişim kapasitesi değerlerinde önem arz eden bir değişim olmadığını ve amonyum gruplu membranda ise iyon değişim kapasitesinin %42 azaldığını belirtmişlerdir. İmidazolyum yapısında bulunan konjuge imidazolyum halkasının rezonans etkisi ile kationun pozitif yük yoğunluğunun azalmasına neden olduğu ve hidroksil grubu ile olan etkileşimin azalmasıyla alkalın kararlılığın iyileşmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Si ve ark (2014) PVA membranları için poli(4-vinilbenzil klorür ve graft poli(arilen eter sülfon) kopolimerlerin iyonlaştırılması yolu ile imidazolyum kation gruplarının ve poli(arilen eter sülfon) grupları ile oluşturdukları yapının benzilmetilbutilimidazolyum ve benziltrimetilamonyum modeli moleküllerinin alkalın kararlılıkları analiz etmişlerdir. Uzun süreli kararlılık testinde (120 saat) imidazolium grubunun %5, amonyum grubunun %16 oranında bozunduğunu rapor etmişlerdir.

Deavin ve diğ(2012) benziltrimetilamonyum tipi ve benziltrimetilimidazolyum gruplarına sahip membranların sahip oldukları fonksiyonel gruplarının kararlılık performanslarını karşılaştırmışlardır. ADMYH ile aşılama yöntemi ile sentezlenen bu membranların 60°C'de KOH ile muamelesinde BMI-grubuna sahip BTM-grubuna sahip olan membrana kimyasal olarak daha az kararlı olduğunu belirtmişlerdir. ADMYH'lerinde asılı imidazolyum gruplarını içeren polimer elektrolitlerin kullanımının bir avantaj sağlamadığını belirtmişlerdir.

Chen ve Hickner (2012) ADMYH'leri için hazırladıkları imidazolyum ve kuaternar amonyum gruplu poli(fluorenil eter keton sülfon) esaslı membranların imidazol ve amonyum gruplarının kararlılığını analiz etmişler ve 80°C'de amonyum grubunun imidazolyum grubundan daha yüksek iyonik kararlılık ve su tutma kapasitesini gösterdiğini rapor etmişlerdir.

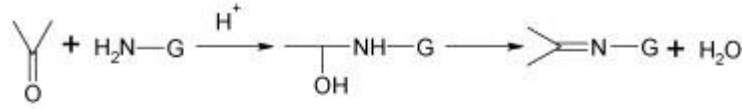
Zhao ve diğ (2014) substrat olarak polietilen (PE)'nin kullanıldığı ve klorometil monomerin termal polarizasyonu ile trimetilamin ile kuaternize ettikleri kompozit membranların performanslarını incelemişlerdir. Hazırlanan membranın 30°C'de 22-57 mS cm<sup>-1</sup> OH<sup>-</sup> iletkenlik gösterdiğini yaptıkları ölçümler ile elde etmişlerdir. Aynı sıcaklıklarda yaptıkları mekanik dayanım testinde 100-115 MPa'lık kuvvete dayanıklılık gösterdiği, %42-65 arasında su tutma kapasitesine sahip olduğu ve hücre uygulamasında 237-278 mW.cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte 60°C'de 1 M KOH çözeltisi içerisinde 1000 saatlik kararlılık testlerinde iyonik iletkenliğinde kayda değer bir düşüşün olmadığını belirtmişlerdir.

### 2.6.1. PVA Esaslı ADMYH Literatür Özeti

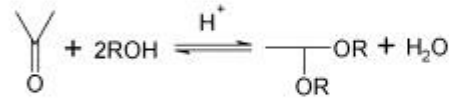
Fu ve diğ. (2010) potansiyel yakıt hücreleri için alkali katkılı PVA yapısını incelemişlerdir. XRD ve SEM-EDX ile yapılan analizlerde KOH moleküllerinin PVA yapısında bağlandığını ve bu durum iyonik iletkenliğin artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 24 saat boyunca yüksek sıcaklıkta çeşitli alkali konsantrasyonlarda membranın şartlandırılmasından sonra iletkenlik değerlerinin kimyasal ve termal çapraz bağlama etkilerini incelemişler. Oda sıcaklığında iyonik iletkenliği  $2.75 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  –  $4.73 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  arasında değişmekte olup 80°C de 10 M KOH çözeltisine daldırılarak hazırlanan membranın  $9.77 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  iletkenlik değerine çıktığını belirtmişlerdir. PVA-KOH katkılı olarak hazırlanan membran elektrolit düzeneği (MEA), 60°C de 6.04 mW cm<sup>-2</sup> güç yoğunluğu sıcaklığın etkisi ile 90°C de 10.21 mW cm<sup>-2</sup> ye yükseldiğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada PVA'nın kolay hazırlanır olması, maliyetinin düşük olması ile potansiyel yakıt hücresi uygulamaları için umut verici olduğunu belirtmişlerdir.

Svang-Ariyaskul ve diğ. (2006). Kitosan ve PVA esaslı membranların ısı çapraz bağlama ve GA ve sülfürik asit ile kimyasal çapraz bağlama ile hazırlanarak performansını incelemişlerdir. Membran yapısındaki kitosanın yoğunluğu arttıkça su tutma derecesinin de arttığını belirtmişlerdir. %75 kitosan içeren membranın 60°C'de %90 izopropanol içeren bir besleme ile yakıt geçirgenliği 644 g/m<sup>2</sup>s şeklinde iken aynı sıcaklık için %55 izopropanol beslemesinde bu miktar 3812 g/m<sup>2</sup>s olduğunu belirtmişlerdir.

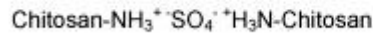
*Reaction of aldehyde groups in GA and amino groups in chitosan*



*Reaction of aldehyde groups in GA and hydroxyl groups in chitosan & PVA*



*Ionic crosslinking reaction of chitosan by sulfuric acid*

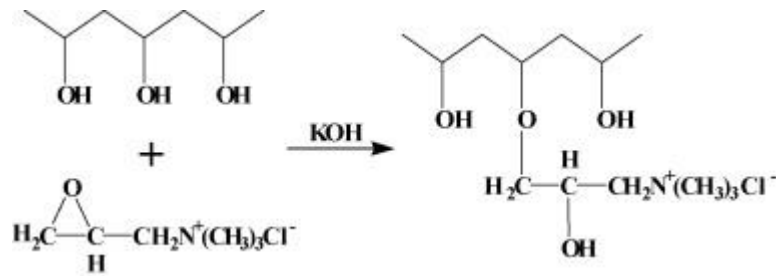


*Thermal crosslinking reaction of PVA*



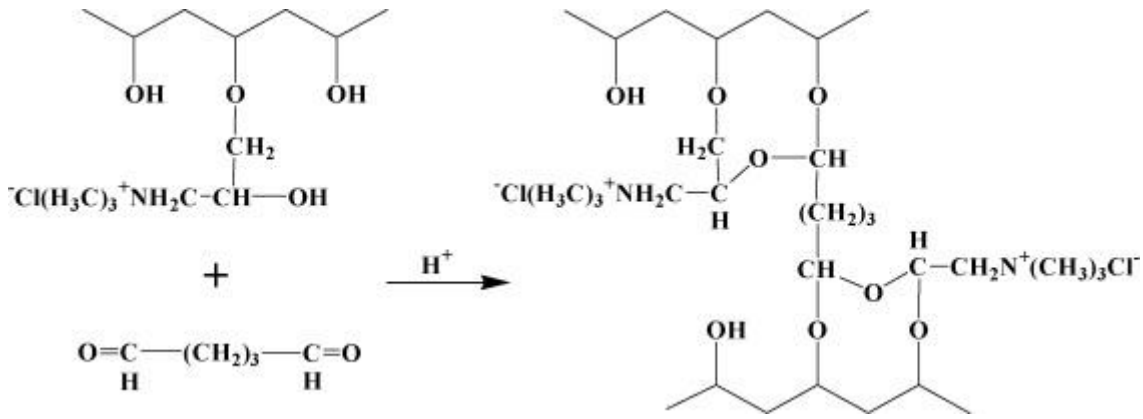
**Şekil 2.16:** Harmanlanmış kitosan ve PVA membranları için kimyasal ve termal çapraz bağlama reaksiyonları (Ariyaskul, 2006)

Xiong ve diğ.(2008). DMYH için Nafion membranların yüksek maliyetli oluşu ve yüksek metanol geçirgenliğinin olması nedeni ile ADMYH'si üzerine yoğunlaşarak çapraz bağlı kuaternize PVA membranlarının hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine çalışma yapmıştır. Membranda yük taşıyıcı görevini üstlenen amonyum gruplarının PVA zincirine aşılansak hazırlanmıştır.



**Şekil 2.17:** QAPVA'nın sentezi (Xiong, 2007)

QAPVA (kuaternize polivinil alkol) elde etmek için 60°C'de PVA'nın EPTMAC (2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür) ile kuaternize edilerek ardından GA ile kimyasal çapraz bağlama göstermişlerdir.



Şekil 2.18: QAPVA'nın çapraz bağlanması (Xiong, 2007)

Çeşitli oranlarda hazırlanan QAPVA/GA membranlarının oda sıcaklığında deiyonize su içerisindeki iletkenlik değerleri  $(2.74-7.34) \times 10^{-3}$  S/cm arasında değiştiğini ve en yüksek  $7.34 \times 10^{-3}$  S/cm'ye kadar iyonik iletkenlik gösterebileceğini belirtmişlerdir. Kuanernize amonyum grupları ile gerçekleştirilen çapraz bağlama sonucu artan molekül yoğunluğu ile metanol geçirgenliğinin Nafion 117 ile gerçekleştirilen membranlara göre azaldığını tespit etmişlerdir. Bu membranların ADMYH'leri için umut verici alternatif bir membran harmanı olacağını belirtmişlerdir.

Chen Yang ve diğ.(2010) QPVA (kuaternize poli vinil alkol) ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  harman membranları üzerine GA ile çapraz bağlama sonucu membran performansını incelemişlerdir. Bunun için PVA'nın kuaternizasyonu için kullanılan GTMAC ile iletkenliğin arttığını belirtmişlerdir. Üç farklı konsantrasyonda hazırlanan metanol yakıtları anotta siyah  $4 \text{ mg cm}^{-2}$  PtRu katalizörü ile beslenen  $4 \text{ M KOH} + 4 \text{ M CH}_3\text{OH}$  yakıtı ile  $36.25 \text{ mW cm}^{-2}$  olarak güç yoğunluğu gösterdiğini belirtmiştir. Diğer yakıt konsantrasyonlarına göre güç yoğunluğu sıralamasının  $4 \text{ M CH}_3\text{OH} > 2 \text{ M CH}_3\text{OH} > 1 \text{ M CH}_3\text{OH}$  şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. Hazırlanan QPVA /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ADMYH'lesi uygulamaları için uygun bir aday olduğunu belirtmişlerdir.

Sheng YE ve diğ. (2013) DMYH için alkali katkılanmış PVA/Grafen elektrolit membran üzerine çalışma yapmışlar. Oluşturulan kompozit membranda grafen nanosheetlerin homojen dağılarak oluşturdukları kıvrımlı iyonik kanallar vasıtası ile iyonik iletkenliğin iyileştiğini belirtmişlerdir. İyonik iletkenliğin %126 artış göstermesinin yanında metanol geçirgenliğinin de %56 düştüğünü belirtmişlerdir. Altı aşamalı olarak ve GA ile çapraz bağlama ile hazırlanan membranın DMYH'nde kullanılması ile ölçülen maksimum gücün %148 artış gösterdiğini kaydetmişlerdir.

Merle ve diğ.(2012) ADMYH'leri için KOH katkılı ve çapraz bağlı PVA esaslı polimer membranların iyonik iletkenliği, metanol geçirgenliği gibi testlerle hücre performansını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada diğer benzer çalışmaların aksine kimyasal çapraz bağlayıcı olarak GA yerine PEGDGE'yi kullanmışlardır. PVA'nın çapraz bağlama yanında KOH katkılanması ile açık devre voltajını 0,95 V olarak ve 0,34 V'da maksimum 72 mW cm<sup>-2</sup> gün yoğunluğu ve 212 mA cm<sup>-2</sup> 'lik yüksek akım yoğunluğu elde etmişlerdir.

Qiao ve diğ. (2010) Alkali katı polimer elektrolit membranlar için PVA/PVP esaslı membranların yapısının modifiye edilerek alkali stabilitesinin geliştirilmesi üzerine inceleme yapmışlardır. PVA/PVP harmanının GA ile çapraz bağlama işlemi sonrasında yapılan analizlere göre zincir yapısına katılan KOH yoğunluğuna ve iç içe geçen PVA/PVP zincirine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. PVA/PVP nin 1:0,5 oranında hazırlanan harmanın kimyasal çapraz bağlama ve 8 M KOH sulu çözeltisi ile katkılanmasından sonra oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliğin 0,53 cm<sup>-1</sup> e kadar artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Hazırlanan membran harmanı 10 M KOH çözeltisinde tutulmasına rağmen yüksek alkaline stabilite gösterdiğini belirtmişlerdir. Uzun süreli kararlılık testlerinde ise ilk birkaç gün iletkenlik değerinde düşüş olsa da daha sonraki günlerde hem iletkenliği stabilize olduğu hem de boyutsal bir değişimin olmadığını belirtmişlerdir.

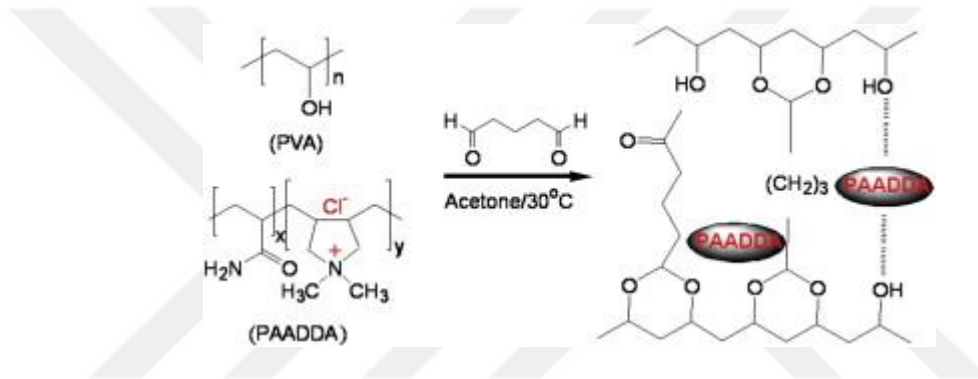
### 2.6.2. PVA-PDDA Esaslı ADMYH Literatür Özeti

Zhang ve diğ.(2013) ADMYH'lerinde kullanılmak üzere düşük maliyetli polimer membran geliştirmek üzere PVA: PDDA esaslı harmanlarının kimyasal ve termal çapraz bağlama teknikleri ve çapraz bağlama süresinin membran OH<sup>-</sup> iletkenliği üzerine araştırmalar yapmıştır. Çapraz bağlama tekniklerine göre oksidatif kararlılık 60°C'de ve en iyi alkali kararlılığı 8 M KOH ile 80°C'de gerçekleştirmiştir. Termal etki ile iyonik iletkenlik değeri 0,025 S.cm<sup>-1</sup> (25°C)' den 0,037 S.cm<sup>-1</sup> (80°C)'ye ulaşmıştır. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt hücresinde PVA/PDDA membranları ile yapılan testlere göre ortam sıcaklığında anot ve katot üzerine düşük katalizör miktarı 0,5mg (Pt) cm<sup>-2</sup> ile 11,5 mWcm<sup>-2</sup> olan güç yoğunluğu PVA/PDDA oranına bağlı olarak 35,1 mW cm<sup>-2</sup> ye yükselmiştir. Membranlar 170°C üzerinde bozunmaya başlamışlar ve 60°C de yüksek oksidatif dayanıklılık ve iyi derecede termal stabilite sergilediğini belirtmişlerdir. Bu çalışma ile kimyasal ve termal çapraz bağlamanın sadece iyonik iletkenliğin artmasının yanında membranların stabilitesini de arttırdığını rapor



etmişlerdir. PVA / PDDA esaslı  $H_2/O_2$  hücresinin performansı  $35,1 \text{ mW cm}^{-2}$  ve OCV / 1.0 V güç yoğunluğu sergilemiştir.

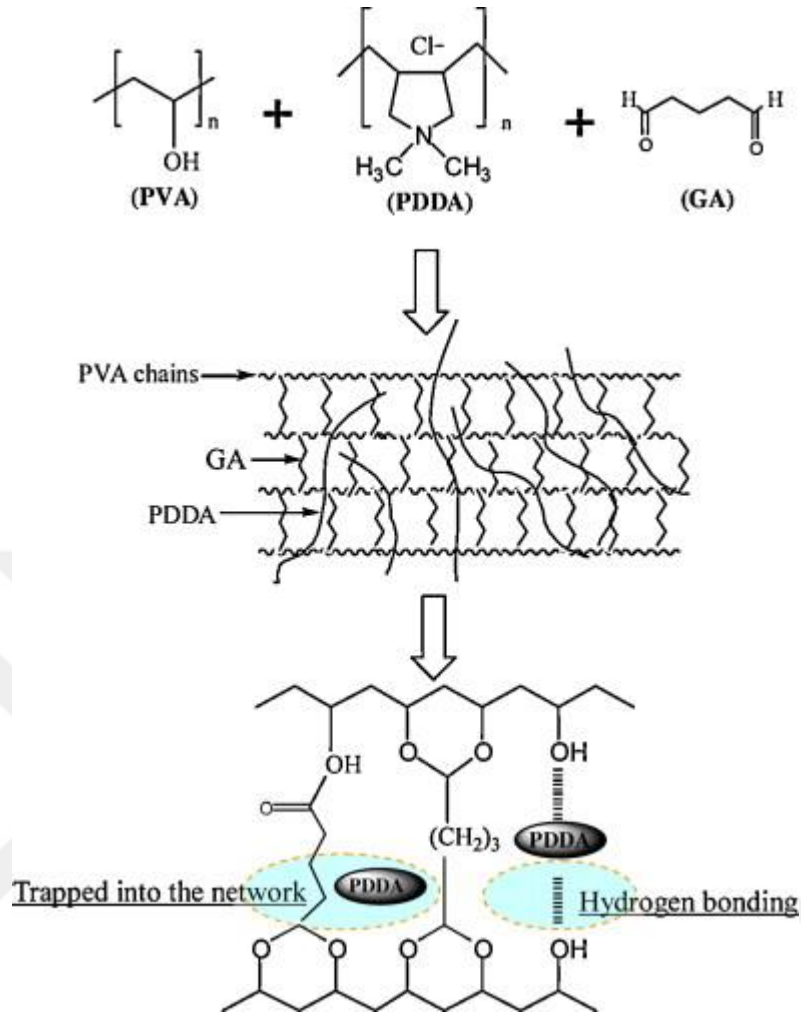
Qiao ve diğ. (2012). PVA'nın PAADDA (akrilamid-ko-dialilildimetilamonyum klorit) ile oluşturduğu harmanların iki farklı çapraz bağlama yönteminin membran performansı üzerine etkisini karşılaştırmışlardır. Birinci durum PVA/PAADDA çözeltisi içerisine doğrudan kimyasal çapraz bağlama için GA (%25 suda) doğrudan çözelti içine eklenmiş ve ikinci durumda ise dolaylı kimyasal çapraz bağlanma için PVA/PAADDA çözeltisi vakum altında döküm tekniği ile hazırlandıktan sonra %10'luk GA çözeltisi içerisinde 5 saat boyunca batırılarak hazırlanmıştır. Her iki kimyasal çapraz bağlanma için HCl (%37) ile katalizlenmiştir.



Şekil 2.19 PVA/PAADDA alkali mebranların GA ile çapraz bağlama reaksiyonu (Qiao, 2012).

Dolaylı olarak kimyasal çapraz bağlanan membran morfololisi incelendiğinde polimere dağılmış küçük delikli yapı olduğu görülmüştür. Her iki yolla hazırlanan membran da yüksek termal kararlılık göstermiş ve  $200^\circ\text{C}$  üstünde yüksek bozunmaya uğradığını belirtmişlerdir. Doğrudan kimyasal çapraz bağlama ile hazırlanan membran dolaylı kimyasal çapraz bağlamaya göre %12-23 daha yüksek su tutma özelliği göstermiştir. Membranların iyonik iletkenliği PAADDA içeriğinin artırılması ile doğru orantılıdır.  $30-90^\circ\text{C}$  arasında doğrudan çapraz bağlama ile iyonik iletkenlik  $0,74-12 \text{ mS cm}^{-1}$  ve dolaylı kimyasal çapraz bağlama ile  $0,66-7,1 \text{ mS cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $30^\circ\text{C}$  de %50'lik metanol çözeltisinde düşük metanol geçirgenliği elde etmişlerdir.

Zhang ve diğ. (2013) PVA/PDDA esaslı ADMYH'leri performansı üzerine molekül ağırlığının etkisini araştırmışlardır. Bunun için dört farklı ağırlığa sahip PDDA (PDDA-HMw, PDDA-MMw, PDDA-LMw, PDDA-ULMw) ile gerçekleştirmişlerdir.



**Şekil 2.20:** PVA, PDDA, GA ve çapraz bağlı PVA/PDDA alkalın anyon değişim membranların yapıları

140°C de 1 saat süre ile ısıl çapraz bağlama ve sonra %10'luk GA ile kimyasal çapraz bağlama ile hazırlanan membranların OH<sup>-</sup> iletkenliğinin artan moleköl ağırlığı ile arttığını ve en yüksek OH<sup>-</sup> iletkenliğini (0,0027 s cm<sup>-1</sup>) ile PVA/PDDA-HMw membranın gösterdiği anlatılmıştır. 25°C'de PVA/PDDA-HMw, PVA/PDDA-MMw, PVA/PDDA-LMw, PVA/PDDA-ULMw iletkenlik değerleri sırasıyla 0.027, 0.020, 0.013 ve 0.011 S cm<sup>-1</sup> olarak ölçmüşlerdir. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt hücresinden gerçekleştirilen oda sıcaklığındaki testlerde sırasıyla 35.1, 28.5, 23.4, 18.2 mW cm<sup>-2</sup> olarak güç yoğunluğu sağladığını belirtmişlerdir. PVA/PDDA-HMw membranının 170°C ye kadar yüksek termal kararlılık ve 15.3 MPa çekme testi ile yüksek mekanik kararlılık göstermiştir. Uzun süreli kararlılık testlerine göre 0.15 V'luk bir düşüşle yaklaşık 80 saat sürebilecek iyonik iletkenlik kararlılığı gösterdiğini belirtilmiştir.

Bu tez çalışmasında PVA:PDDA esaslı membranların özellikleri üzerine farklı çapraz bağlama yöntemlerinin etkisi sistematik olarak incelenmiş, literatürde az sayıda çalışmanın bulunduğu PEGDGE ile kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu durum çalışmamızın özgünlüğünü oluşturmuştur.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MADDELER

ADM hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir

**Tablo 3.1:** ADM hücresinde kullanılan kimyasal malzemeler.

Malzeme adı	Kimyasal formülü	Özellikleri	Tedarik edilen marka
Poli(vinil alkol) PVA	$[-CH_2CHOH-]_n$	Mw: 85 000 – 124 000, %99+ hidrolize	Sigma – Aldrich
Polidialildimetilamonyum klorür (PDDA)	$[C_8H_{16}NCl]_n$	(Mw: 240 000)	Polysciences
Polietilen Glikol Diglisidil Eter (PEGDGE)	$CH_2OCH-(CH_2CH_2O)_n-CHOCH_2$ , n = 10,		Sigma - Aldrich
Potasyum Hidroksit (KOH)	KOH	Mw (56,11)	Sigma - Aldrich
Ultra Saf Su		İletkenliği 18,2 mΩ olan	

#### 3.2. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Çalışmamız kapsamında farklı yöntemler ile çapraz bağlanmış PVA esaslı ADM’lar hazırlanmıştır. Tablo 3.2’de hazırlanan tüm membranlar ve bu membranlara uygulanan çapraz bağlanma yöntemleri verilmiştir.

**Tablo 3.2:** Membranlara uygulanan çapraz bağlama türleri

	PPP	PP110	PP130	PP150	PP110P	PP130P	PP150P	PPP110	PPP130	PPP150
Isıl çapraz bağlanma	-	110°C	130°C	150°C	110°C	130°C	150°C	110°C	130°C	150°C
Kimyasal çapraz bağlanma	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+

Elde edilen tüm membranlar oda sıcaklığında 24 saat süre ile 2 M KOH çözeltisinde bekletilmiş, böylece PDDA yapısından gelen  $CL^-$  iyonlarının  $OH^-$  iyonları ile yer değiştirmesi sağlanmıştır.

### 3.2.1. Kimyasal Çapraz Bağlı Membranların Hazırlanması

% 5'lik ( ağırlık) PVA çözeltisi, geri soğutucu düzeneğinde 85-95 °C sıcaklıkları arasında 1 saat sabit devir altında berrak bir görüntü elde edilene kadar manyetik karıştırma ile elde edildikten sonra oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye, PVA:PDDA mol oranı 1:0.5 olacak şekilde tartılan PDDA katılarak 1 saat boyunca daha sabit karıştırma altında devam edilmiştir. Kimyasal çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan PEGDGE, PVA:PEGDGE mol oranı 1:1 olacak şekilde tartılarak oda sıcaklığındaki PVA-PDDA homojen çözeltisine ilave edilmiş, sabit karıştırma hızında kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Elde edilen homojen çözelti, çözelti döküm tekniği ile membranların hazırlanabilmesi için cam petri kaplarına dökülmüş, 45-55 °C altında kurumaya bırakılmıştır. Bu şekilde elde edilen membran PPP olarak isimlendirilmiştir.

### 3.2.2. Isıl Çapraz Bağlı Membranların Hazırlanması

Ağırlıkça % 5 olacak şekilde tartımı yapılan PVA su ile 85-95 °C sıcaklıkları arasında tam çözünme meydana gelene kadar 200 devir/dk sabit devir altında manyetik karıştırma ile karıştırılmıştır. Berrak çözelti elde edildikten sonra oda sıcaklığına soğutularak içerisine PVA:PDDA mol oranı 1:0.5 olacak şekilde hesaplanan PDDA ilave edilmiş ve 1 saat boyunca sabit karıştırma hızı ile karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen homojen çözelti,

çözelti döküm tekniği ile membranların hazırlanabilmesi için cam petri kaplarına dökülmüş, 45-55 °C altında kurumaya bırakılmıştır.

Elde edilen PVA-PDDA membranlardan 3 adedi ayrı ayrı 110°C, 130°C ve 150°C'de 1 saat süre ile ısı çapraz bağlanma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen membranlar PP110, PP130 ve PP150 olarak adlandırılmıştır.

### **3.2.3. Isıl ve Kimyasal Çapraz Bağlı Membranların Hazırlanması**

Kimyasal ve ısı çapraz bağlanma yöntemlerinin uygulama sırasının elde edilen membranın özellikleri üzerine etkisinin olup-olmadığının belirlenmesi amacı ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle ısı çapraz bağlanan PP110, PP130 ve PP150 membranları, kimyasal çapraz bağlanmanın da gerçekleştirilmesi için membranın içerdiği PVA miktarı kadar PEGDGE içeren çözeltiye oda sıcaklığında 1 saat süre ile daldırılarak kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan membranlar PP110P, PP130P ve PP150P olarak adlandırılmıştır.

Diğer bir çalışmada, öncelikle kimyasal çapraz bağlanmış PPP membran 110,130 ve 150°C sıcaklıklarında 1 saat süre ile ısı çapraz bağlanmaya tabi tutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan membranlar PPP110, PPP130 ve PPP150 olarak adlandırılmıştır.

## **3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ ve KULLANILAN CİHAZLAR**

### **3.3.1. FT-IR Analizi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi)**

FT-IR spektroskopisi yapıda bulunan bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel grupları anlamamızı sağlayan bir ölçüm tekniğidir. Bu yöntem ile, yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı, yapıda bulunan fonksiyonel grupların karakterizasyonu, bağların yerleri gibi örneğe ait bir çok özellik belirlenebilir. Membranların yapısını belirlemek için  $4\text{cm}^{-1}$  dalga boyu çözünürlüğüne sahip ve  $600\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen zayıflatılmış toplam yansıma ünitesi (FTIR-ATF) Elmer Spektromu bir Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi kullanılmıştır.

### 3.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sıcaklık artışı ile membranların yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylar sonucu oluşan kütle kayıpları TGA ile belirlenmiştir. Membranların ısıl dayanımlarının değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Hazırladığımız numuneler laboratuvarımızda bulunan Seiko Exstar 6000 TG/DTA 6300 marka cihaz ile sabit azot gazı akımı altında 25-590°C arasında ve dakikada 10'ar °C'lik artışlar ile tamamlanmıştır.



Şekil 3.1: TG/DTA analiz cihazı

### 3.3.3. Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

Membranların mekanik özelliklerinin değerlendirilebilmesi amacıyla DMA gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan ADM'ları DMA analizleri gerilim modunda, ısıtma oranı 2°C/dk olan ve 20-180°C sıcaklık aralığında analiz yapabilen Seiko SII 6100 dinamik mekanik analiz cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen depolama modülünü (storage modulus) ve kayıp modülü (loss modülü) belirlenerek, çapraz bağlama yöntemlerinin mekanik dayanıma üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

### 3.3.4. Su Tutma Kapasitesi Testi

Su tutma kapasitesi testi için hazırladığımız membran numunelerini ultra saf içerisinde 24 saat beklettikten sonra yüzeyindeki fazla suyu dikkatlice kurulanmış, sonra 0,0001 g hassasiyetli muhafazalı terazimiz ile ağırlıklarını ölçülmüştür. Ölçüm yaptığımız numuneleri daha sonra 24 saat boyunca 40°C sıcaklığındaki etüvde kuruttuktan sonra kuru ağırlıklarının tartımını alarak ağırlık kaybından membranlarımızın su tutma kapasiteleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su tutma kapasitesi} = \frac{W_{yaş} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100 \quad (3.1)$$

Denklemden  $W_{kuru}$  : membranın kuru haldeki ağırlığını,  $W_{yaş}$  : membranın yaş haldeki ağırlığını göstermektedir.

### 3.3.5. Boyutsal Kararlılık Testi (Şişme Oranı)

Bu analiz yöntemimizde hazırladığımız membran harmanlarının kuru ve yaş ortamlardaki yüzey alanı değişiklikleri belirlenmiştir. Kuru halde 2 cm x 2 cm olarak kesilen membranlarımız 24 saat ultra saf su içerisinde beklettikten sonraki boyutlarını cetvel ile ölçülmüştür. Ölçtüğümüz değerler üzerinden denklem XY'ye göre şişme oranları hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = \frac{(L_x \times L_y)_{yaş} - (L_x \times L_y)_{kuru}}{(L_x \times L_y)_{kuru}} \quad (3.2)$$

Denklemden, yaş ve kuru ifadeleri membranın yaş veya kuru haldeki belirtilen özelliğini,  $W$  membranın ağırlığını,  $L_x$  ve  $L_y$  membranın genişlik ve yüksekliğini (en-boy) göstermektedir.

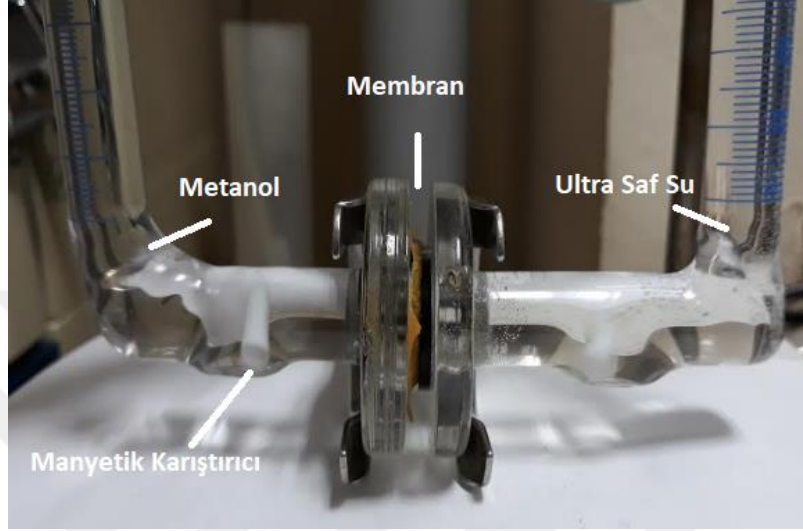
### 3.3.6. Metanol Geçirgenliği Testi

Özellikle Doğrudan Metanol/Etanol Yakıt Hücreleri (Anyon değişim veya Proton Değişim) uygulamalarında yüksek ve kararlı hücre performansı sağlanabilmesi için, polielektrolit membranın yakıt (metanol/etanol) geçirgenliğinin düşük olması gerekmektedir. Bu nedenle hazırlanan ADM'ların metanol geçirgenlik testleri, literatürde bulunan Deligöz ve ark. larının gerçekleştirdiği şekilde yapılmıştır (Deligöz, 2010). İki bölmeden oluşan difüzyon hücresinin B bölgesine 20 ml ultra saf su, A bölgesine ise 10 M metanol çözeltisi doldurulmuştur. ADM, iki bölme arasına yerleştirilmiş ve zamana bağlı olarak ultra saf su bölgesine (B) difüzenen metanol miktarı kırılma indisi yöntemi ile takip edilmiştir. İlk olarak metanol konsantrasyon- kırılma indisi için kalibrasyon çalışmaları yapılmış, elde edilen kalibrasyon doğrusu ile zamanla su içerisine geçen metanol konsantrasyonu okunan kırılma indisleri üzerinden belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen verilerle aşağıdaki eşitlikte kullanılarak *Geçirgenlik Hızı* ( $P$ ) hesaplanmıştır.

$$C_{B(t)} = A \times P \times C_{A0} \times \frac{(t-t_0)}{L \times V_B} \quad (3.3)$$



Denkleimde,  $C_{A0}$  = 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 ( $\text{cm}^2$ ),  $L$  = Membranın kalınlığı (cm),  $P$  = Geçirgenlik Hızı ( $\text{cm}^2 \text{sn}^{-1}$ )'nı göstermektedir.



Şekil 3.2: Metanol geçirgenlik testi ünitesi

### 3.3.7. İyonik İletkenlik Analizi (Empedans Analizi)

Yakıt hücresi çalışmalarının anlamlı olması için yapılan çalışmaların yüksek enerji üreten ve iyonik iletkenliğin kararlılıkla sürdüren bir membran olmasını beklenmektedir. İletkenlik testleri ile ADMLarın performansları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Laboratuvarımızda bulunan Solarton 1260 Frekans Yanıtı Analizörü (Frequency Response Analyzer – FRA) ve Solarton 1296 Dielektrik Arayüz (Dielectric Interface) cihazlarında iki nokta (two probe) yönetmi ile ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 20 MHz-1kHz frekans aralığında ve 10 Mv akım altında oda sıcaklığında ve iletkenliği  $18,2 \text{ m}\Omega$  olan ultra saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.3:** İyonik iletkenlik analizi cihazı

İletkenlik ölçüm cihazımızla yaptığımız ölçümlerde alınan verilere Z-view görüntüleme ve analiz programında işlenerek Nyquist eğrileri çizdirilmiş ve membranlarımızın direnç değerleri tespit edilmiştir. İyonik iletkenlik değerlerini bulabilmek için membran kalınlıklarını 0.01mm hassaslığındaki dijital kumpas vasıtası ile ölçülmüştür. Yaptığımız ölçümler aşağıdaki denklemde yerine konularak iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{R \times w \times d} \quad (3.4)$$

Denklemde,  $\sigma$  : Anyon iletkenliği ( $S.cm^{-1}$ ),  $L$  : Pt anot ve katot arasındaki mesafe (cm),  $d$  : Membranın kalınlığı (cm),  $A$  : Membran alanı ( $cm^2$ ),  $R$  : Kütle direnci ( $Q.cm^{-1}$ )'ni göstermektedir.

### 3.3.8. Alkali Ortam Kararlılık Testi

ADMYH çalışma şartlarında, ADM'in yüksek pH değerlerine karşı kimyasal kararlılığını sürdürebilmesi bu yakıt hücresinin ticari gelişimi için büyük önem taşımaktadır. Hazırlanan membranların alkali ortam dayanıklılığı, 2 M NaOH çözeltisine daldırılan membranların iyonik iletkenliklerinin zamanla değişimi takip edilerek belirlenmiştir.

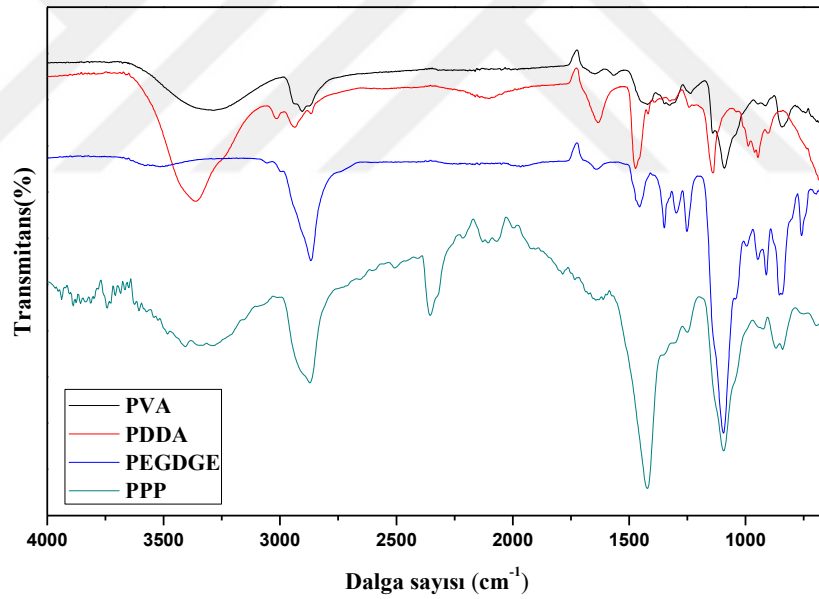
## 4. BULGULAR

### 4.1. KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

PVA:PDDA membranlarına uygulanan kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonunda çapraz bağlanma ile elde edilen membranın yapısal, fiziksel (su tutma, boyutsal kararlılık, metanol geçirgenlik) ve iletkenlik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

#### 4.1.1. FT-IR Sonuçları

Kimyasal çapraz bağlanma ile elde edilen membranın kimyasal yapısı FTIR analizi ile belirlenmiştir. FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1: PPP, saf PVA, saf PDDA ve PEGDGE’ye ait FT-IR Spektrumları

Saf PVA’ya ait FTIR spektrumunda  $3250\text{ cm}^{-1}$ ’de hem yan zincirde bulunan hem de moleküller arası oluşan hidrojen bağından kaynaklanan O-H gerilim titreşimine ait karakteristik piki görülmektedir. PVA yapısındaki  $\text{CH}_2$  grubu bükülme titreşimi  $1430\text{ cm}^{-1}$ ’de absorbanans göstermekte olup,  $1090\text{ cm}^{-1}$ ’de C-O bandına ait pik görülmektedir (Mansur, 2008; Fatehi, 2011). PDDA’ya ait FTIR spektrumunda spesifik C-N ( $\text{N}^+\text{R}_4$ ) bağı gerilme titreşimi  $1640\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir (Zhang ve diğ. 2013, Chen ve diğ. 2010). PEGDGE’e ait FTIR

spektrumunda ise zincirdeki polietilen glikol yapısında var olan eter grubuna ait spesifik pik (O-C-O)  $1095\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

PPP spektrumuna bakıldığında PDDA yapısından kaynaklanan  $1640\text{ cm}^{-1}$  ve PEGDGE yapısından kaynaklanan  $1095\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuç PVA yapısına hem PDDA'nın eklenebildiğini hem de PEGDGE ile çapraz bağlanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermiştir.

#### 4.1.2. TGA Sonuçları

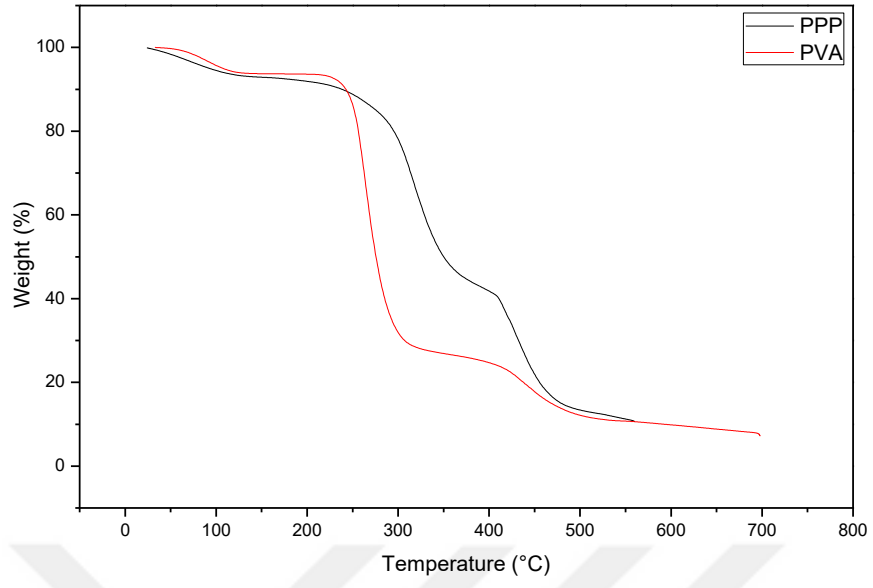
PPP membrana ait TGA eğrileri Şekil 4.2' ve 4.3' de gösterilmiştir. Tablo 4.1 ve şekil 4.2, 4.3'de görüldüğü gibi kimyasal çapraz bağlanmanın ısıl özellikler üzerine ısıl kararlılığı artırıcı yönde etki ettiği görülmektedir. PPP membran ve PVA üç aşamalı ısıl bozunma sergilemiştir.

TGA eğrileri incelendiğinde, saf PVA'nın ısıl bozunmasının üç adımda gerçekleştiği görülmektedir;  $80-130^{\circ}\text{C}$  arasında yapıdan serbest suyun uzaklaşması,  $210-320^{\circ}\text{C}$  aralığında PVA zincirinden  $\text{OH}^-$  gruplarının su oluşturarak ayrılması ve son olarak PVA ana zincirinin kırılması sonucunda  $400-520^{\circ}\text{C}$  arasında ağırlık kayıpları meydana gelmiştir. ( Holland ve Hay (2001) ve Thomas ve ark. (2001) ) (Zhang ve diğ. 2013a ve b).

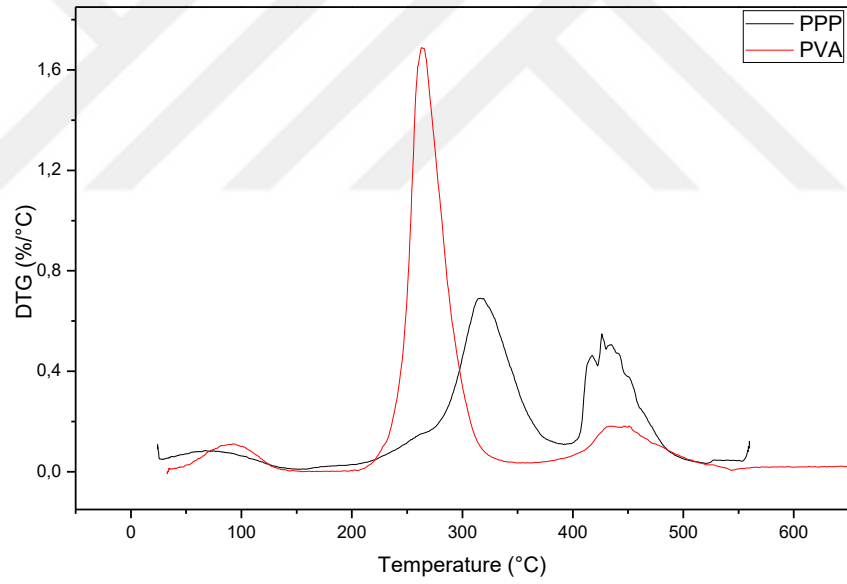
PPP membranı TGA eğrileri incelendiğinde saf PVA'ya benzer şekilde 3 aşamalı ısıl bozunma gerçekleştiği, özellikle ikinci aşamada meydana gelen ağırlık kaybının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Çapraz bağlanma sonucu azalan  $\text{OH}^-$  grupları ve çapraz bağlı zincir yapılarının ısıl dayanımı iyileştirdiği, bu kademedeki meydana gelen ağırlık kaybının çapraz bağların kırılmasından ve de kuaternize amonyum gruplarının bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi özellikle  $350^{\circ}\text{C}$ 'deki ağırlık kaybı kimyasal çapraz bağlanma sonucu %73'den %50'lere düşmüştür.

**Tablo 4.1:** Kimyasal çapraz bağlanmanın ağırlık kaybı üzerine etkisi

Sıcaklık Mebran	Sıcaklıkla gerçekleşen % ağırlık kaybı				
	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$	$450^{\circ}\text{C}$	$530^{\circ}\text{C}$
PPP	7 %	11 %	50 %	78 %	88 %
PVA	6 %	14 %	73 %	82 %	89 %

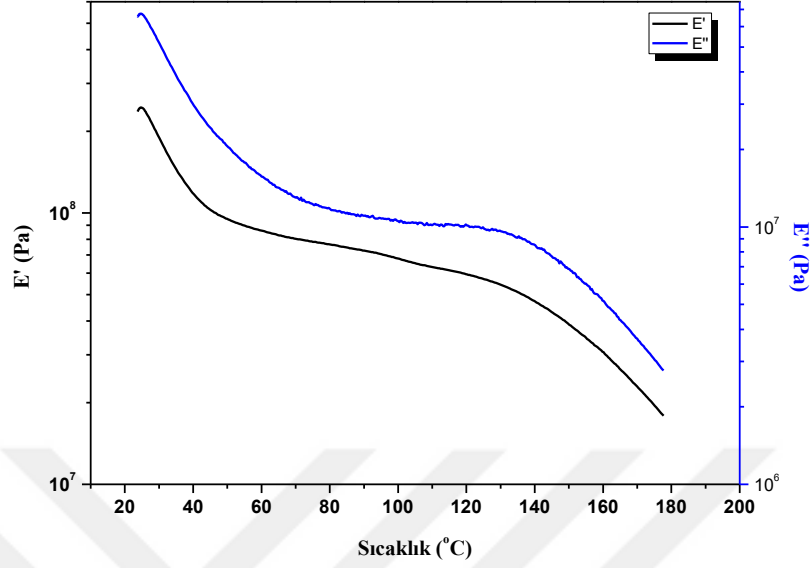


Şekil 4.2: PPP ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 4.3: PPP membranının DTG eğrisi

#### 4.1.3.DMA Sonuçları



**Şekil 4.4:** PPP membranının elastik modül (E')/ kayıp modül(E'')-sıcaklık değişimi

Şekil 4.4'de 25-180°C sıcaklık aralığında PPP membrana ait elastik (saklanan-depolanan) modül değişimleri verilmiştir. PPP membranının ana matrisini oluşturan PVA'nın camı geçiş sıcaklığı olan 70-80°C sıcaklıkta yaklaşık 10<sup>8</sup> Pa depolama modülü değerine sahip olduğu ve membranın 60-100°C arasındaki modül değeri değişiminin çok düşük olduğu, 180°C'de dahi 10<sup>7</sup> Pa'nın üzerinde modüle sahip oldukları görülmektedir. Geliştirilen membranların düşük sıcaklık (40-60°C) yakıt hücresi uygulamaları için yeterli mekanik dayanıma sahip oldukları tespit edilmiştir. Kayıp modül (E'') eğrisi incelendiğinde membranın camı geçiş sıcaklığının üstünde kauçuksu bölgede 180°C'ye kadar 10<sup>6</sup> Pa üzerinde değere sahip olduğu görülmektedir.

#### 4.1.4.Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları

Membran yapısında bulunan su, yapı içerisinde geçiş kanalları oluşturarak iyonik bileşiklerin hareketini sağlamaktadır. Ayrıca yapı içerisindeki su miktarı membran hücresinde iyonik türün konsantrasyonunu etkilediği için hücre performansının etkileyen önemli bir parametredir. Hücrede artan su miktarı iyonik yüklerin konsantrasyonunu düşürerek hücrenin performansını negatif yönde etkilemektedir.

Sadece kimyasal çapraz bağlanmanın gerçekleştiği membranların su tutma ve şişme oranları ısı çapraz bağlı membranlarla karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2’de verilmiştir.

**Tablo 4.2:** PPP membranının su tutma ve şişme oranları

Analiz	Membran			
	PPP	PP110	PP130	PP150
Su Tutma Oranı (g/g)	4,1	3,2	2,3	1,6
Şişme Oranı (%)	83	90	78	78

Kimyasal çapraz bağlanma sonucu PVA’nın suda çözünürlüğü giderilmiştir. Ancak membran yapısına katılan PEGDGE’nin uzun zincirli yapısı su tutma oranının yüksek olmasına neden olmaktadır. Kimyasal bağlı PPP membranının su tutma oranının sadece ısı çapraz bağlanma gerçekleştirilen membranlara göre daha yüksek olduğu Tablo 4.2’den görülmektedir. Şişme oranlarına bakıldığında kimyasal çapraz bağlı membranın (PPP), PP110 membranı haricinde sadece ısı çapraz bağlama gerçekleştirilen membranlara göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun zincirler arası çapraz bağların uzunluklarındaki farklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.1.5. Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

Yakıt hücrelerinde elektrotlar arasında yakıtın taşınması yakıtın verimli kullanılması ve hücre performansı açısından istenmemektedir. ADMYH’lerinde membranın anyon geçişine izin verirken yakıt geçişine izin vermeyecek özellikte yani yarı geçirgen özellikte olması gerekmektedir. 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<sup>2</sup>/sn olarak değişen aralıklarda bildirilmektedir (Yılmaztürk, 2009).

Sadece kimyasal çapraz bağlanmış ve sadece ısı çapraz bağlanmış ADM’lerin metanol geçirgenlik hızları Tablo 4.3’de verilmiştir.

**Tablo 4.3:** PPP membranının metanol geçirgenlik hızı

Membran	METANOL GEÇİRGENLİĞİ HIZI $\times 10^{-7}$ ( $\text{cm}^2/\text{sn}$ )
PPP	1,0
PP110	1,8
PP130	0,9
PP150	0,5

Kimyasal çapraz bağlanmış membranının metanol geçirgenlik hızı  $1,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sn}$  olarak bulunmuştur. Sadece ısıl çapraz bağlanmış membranların metanol geçirgenliği hızları ile karşılaştırıldığında şişme oranındaki sonuçlara benzer şekilde PP110 haricinde diğer ısıl çapraz bağlı membranların PPP'den daha düşük metanol geçirgenliğine sahip oldukları gözlenmiştir. Isıl çapraz bağlanmış membranların ısıl çapraz bağlama etkisi ile çapraz bağlama yoğunluğunun ve sıkı polimer zinciri paketlenmesinin metanol geçişini engelleyecek etkiye neden olduğu düşünülmektedir.

#### 4.1.6. İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Analizi Sonuçları

Kimyasal çapraz bağlanmış membranının (PPP) iyonik iletkenlik değeri ısıl çapraz bağlı membranların değerleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4'de verilmiştir.

**Tablo 4.4:** PPP membranının iyonik iletkenlik değeri

Membran	İyonik İletkenlik ( $\text{mS. cm}^{-1}$ )
PPP	12
PP110	19
PP130	13
PP150	20

PPP yapısında, ana matrisi oluşturan PVA iyonik iletkenlik özelliği gösterecek fonksiyonel grup taşımamakla birlikte kuaternize yapıdaki PDDA üzerinden iyon taşınması gerçekleşebilmektedir. PPP membranının diğer membranlara göre daha düşük iyonik iletkenlik sahip olduğu görülmektedir. PPP'nin yüksek su tutma kapasitesinin iyon taşıyıcı grubun konsantrasyonunu düşürerek bu sonuca neden olduğu düşünülmektedir. PEGDGE'nin uzun zincir yapısının da OH<sup>-</sup> taşınma hızının düşmesini desteklediği öngörülmektedir.



ADM'lerin en önemli problemlerinden olan düşük alkali dayanım sonucu iletkenlik kaybının oluşmasıdır. Çapraz bağlanma yöntemin iletkenlik kaybı üzerine etkisini belirlemek için yapılan alkali ortam iyonik iletkenlik kararlılığı testinde 1M KOH çözeltisinde 19 gün bekletilen membranların iyonik iletkenlikleri tekrar ölçülerek meydana gelen iletkenlik kaybı hesaplanmıştır. Tablo 4.5'de kimyasal çapraz bağlı membranın (PPP) kararlılığının ısı çapraz bağlılara göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

**Tablo 4.5:** İyonik iletkenlik kararlılık testi sonuçları

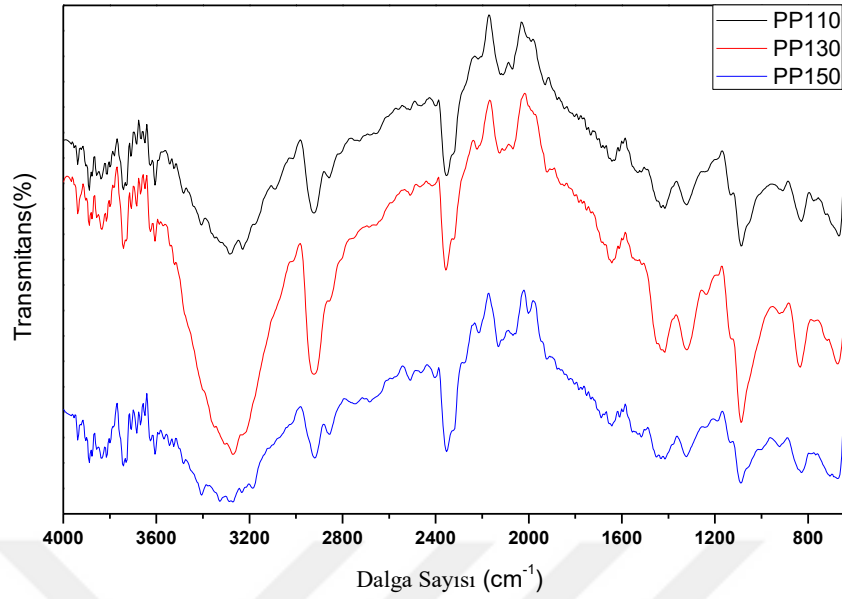
	PPP	PP110	PP130	PP150
İyonik İletkenlik (mS/cm)	12	19	13	20
İletkenlik Kaybı (%)	31	39	53	70

## 4.2. ISIL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Hazırlanan PVA: PDDA membranlarına uygulanan ısı çapraz bağlanma reaksiyonunda çapraz bağlanma sıcaklığının elde edilen membranların yapısal, ısı, fiziksel (su tutma, boyutsal kararlılık, metanol geçirgenlik) ve iletkenlik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir

### 4.2.1. FT-IR Sonuçları

Isı çapraz bağlama yönteminde uygulanan sıcaklığın elde edilen membranın yapısı üzerine etkisini belirlemek için gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu karşılaştırmalı olarak şekil 4.5'de verilmiştir.



**Şekil 4.5:** Isıl çapraz bağlanma membranların FT-IR spektrumları

Sadece ısıl çapraz bağlanmanın gerçekleştiği membranların ana matris yapısını oluşturan PVA'nın OH grubu titreşimleri  $3200-3400\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında geniş bir pik olarak gözlenmektedir. PVA zincirindeki C-H gerilmeleri  $2900-2920\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $\text{CH}_2$  grubu düzlem içi eğilme titreşmesi  $1400\text{ cm}^{-1}$ 'de civarında görülmektedir. PDDA'ya ait C-N ( $\text{N}^+\text{R}_4$ ) bağı gerilme titreşimi  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Zhang ve diğ. 2013, Chen ve diğ. 2010).  $2380\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler çekim esnasında hava atmosferinde bulunan  $\text{CO}_2$ 'de ait olup, yapı ile ilgili değildir.  $2100-2200\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Isıl çapraz bağlanma ile oluşan eter bağına ait O-C-O gerilme titreşimine ait pik  $1100\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülmektedir.  $1100\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik şiddeti ile  $1400\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetleri oranlandığında çapraz bağlama sıcaklığı ile bu oranda bir değişim olmadığı, sıcaklığın yapı etkilemediği düşünülmektedir.

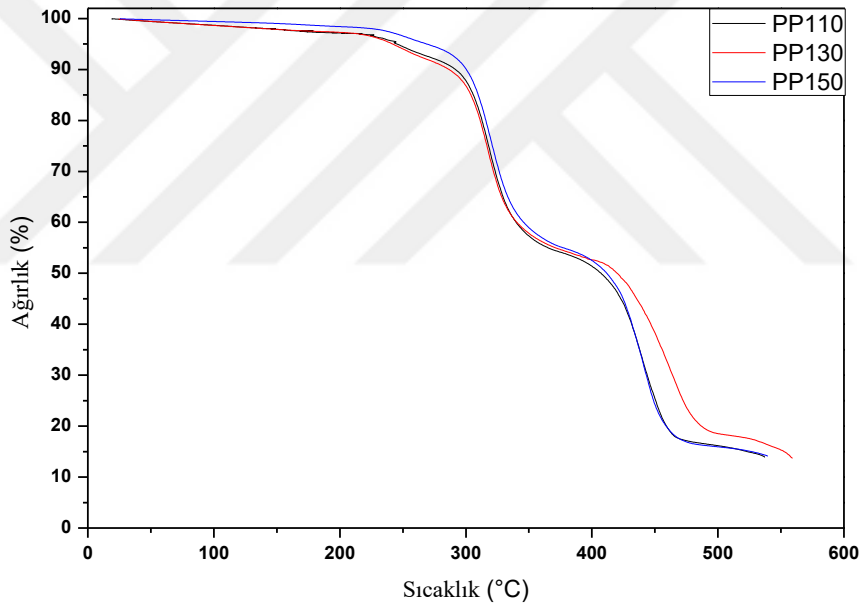
#### 4.2.2. TGA Sonuçları

$110^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$  ve  $150^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ısıl çapraz bağlanma gerçekleştiren membranların ısıl dayanımı üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan TG analizi sonucu eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Tablo 4.6 ve Şekil 4.6, 4.7'de görüldüğü gibi çapraz bağlanma sıcaklığının ısıl özellikler üzerine etkisi çok az bulunmaktadır. Membranlar üç aşamalı ısıl bozunma sergilemişlerdir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi  $220-280^\circ\text{C}$  arasında görülen ağırlık kaybının ısıl çapraz bağların kırılması sonucu,  $280-380^\circ\text{C}$  arasında görülen ağırlık kaybının

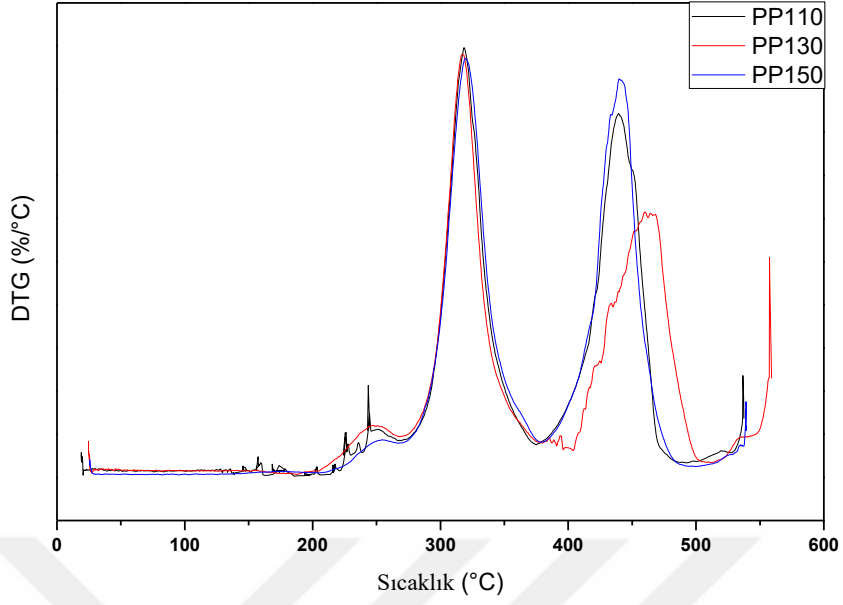
hem kuaternize grupların bozunması hem de PVA zincirinde çapraz bağlanma reaksiyonuna girmemiş H gruplarının su oluşturarak yapıdan ayrılması sonucu ve 380°C üzerindeki sıcaklıklarda da PVA ana zincirinin bozunması sonucu ağırlık kaybının gerçekleştiği düşünülmektedir (Zhang ve diğ. 2013a ve b).

**Tablo 4.6:** Isıl çapraz bağlı membranların sıcaklık-ağırlık kaybı değişimleri

	Sıcaklıkla gerçekleşen % ağırlık kaybı				
	150°C	250°C	350°C	450°C	530°C
PP110	2%	6%	43%	75%	86%
PP130	2%	6%	42%	62%	83%
PP150	1%	3%	41%	76%	85%



**Şekil 4.6:** Isıl çapraz bağlı membranların TGA eğrileri

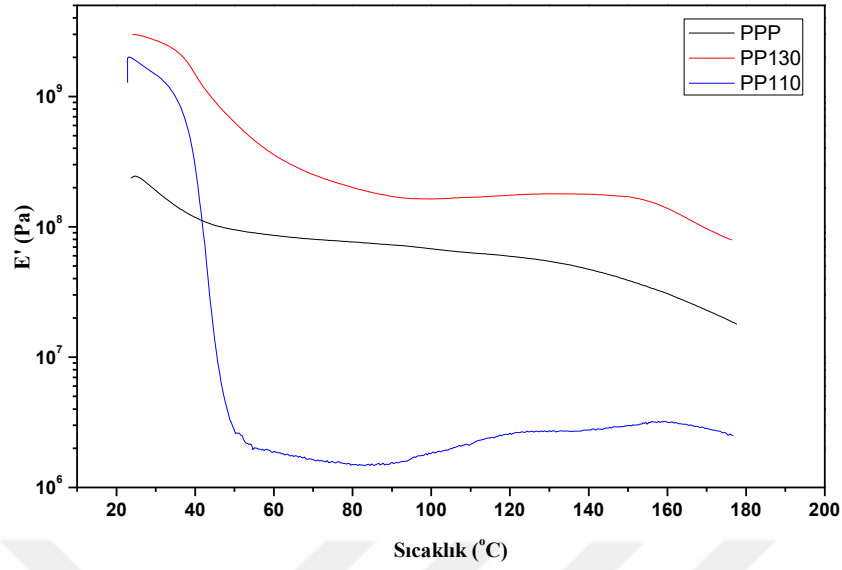


**Şekil 4.7:** Isıl çapraz bağlı membranların DTG eğrisi

Farklı sıcaklıklarda ısıl çapraz bağlı membranlarımızda sıcaklığın artışı ile ilgili olarak 150°C'ye kadar gerçekleşen ve fiziksel bağlı suyun ayrılması sonucu oluşan ağırlık kaybı oranlarında büyük farklar görülmemiştir. 350°C'den sonra ise PP110 ve PP150'de daha fazla ağırlık kaybının görülmesine karşılık 530°C'nin sonunda membranların ağırlık kaybı oranlarının yaklaşık miktarlarda olduğu görülmüştür.

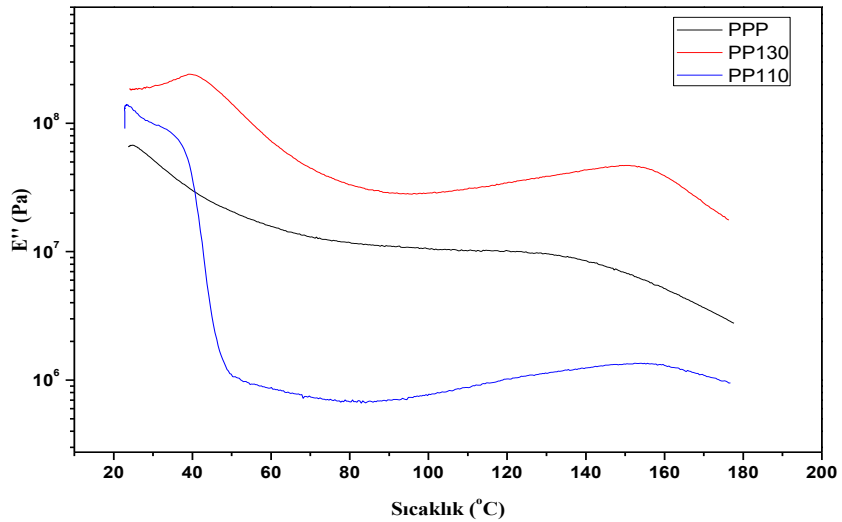
#### 4.2.3.DMA Sonuçları

Isıl çapraz bağlı membranların depolama ve kayıp modüllerinin uygulanan ısıl çapraz bağlanma sıcaklığına göre sıcaklıkla değişimini veren eğriler kimyasal çapraz bağlı membranın değeri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.8'de verilmiştir. PP150 membranı kırılğan yapıda elde edilmiş olup, DMA analizi gerçekleştirilememiştir.



**Şekil 4.8:** PP110 ve PP130 membranların elastik modül ( $E'$ )-sıcaklık eğrisi

Isıl çapraz bağlı membranlarda çapraz bağlama sıcaklığının  $E' - T$  (sıcaklık) değişimini etkilediği Şekil 4.8'den görülmektedir.  $130^{\circ}\text{C}$ 'de ısıl çapraz bağlı membranın kimyasal çapraz bağlı membrana göre daha yüksek modül değerine sahip olduğu dolayısıyla daha sert ve dayanımı yüksek membran elde edilebildiği tespit edilmiştir.  $110^{\circ}\text{C}$ 'de çapraz bağlanmış PP110 membranının PPP'ye göre daha düşük modül değerlerine sahip olmasına rağmen  $180^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar  $10^6$  Pa'ın üstünde modül değerine sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.9:** PP110 ve PP130 membranların kayıp modül ( $E''$ )-sıcaklık eğrisi

Kayıp modülünün sıcaklıkla değişimi de saklanan modülün değişimine benzer şekilde gerçekleşmiştir. Analiz sıcaklık aralığında  $10^5$ - $10^8$  aralığında modül değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir.

#### 4.2.4. Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları

Çapraz bağlı membranlarda çapraz bağlanma sonucu oluşan ağ yapısı su moleküllerinin yapı içerisine girişini zorlaştırmakta ve serbest hacmi azaltarak su tutma kapasitesini ve şişme oranını düşürmektedir. Çapraz bağlanma yoğunluğuna göre bu değerler değişmektedir.

**Tablo 4.7:** Isıl çapraz bağlı membranların su tutma kapasitesi ve boyutsal kararlılık değerleri

Analiz	Membran		
	PP110	PP130	PP150
Su Tutma Oranı (g/g)	3,2	2,3	1,6
Şişme Oranı (%)	90	78	78

Farklı sıcaklıklarda sadece termal çapraz bağlanmanın gerçekleştiği membranlarımızın su tutma oranları ve şişme oranları Tablo 4.7’de verilmiştir. PP110 membranın su tutma ve şişme oranının en fazla olduğu görülmektedir. Çapraz bağlama sıcaklığı arttıkça bu oranların giderek düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumun sıcaklık artışı ile artan çapraz bağlanma yoğunluğu ve oluşan ağ yapısının su moleküllerinin yapı içerisine nüfus etmesini zorlaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

PVA: PDDA esaslı membranların serbest haldeki suyu absorplayarak hacimsel olarak şişmesi beklenen bir davranış olmakla birlikte gerçekleşen şişme membranlarımızın mekanik dayanımının zayıflamasına neden olabilmektedir. Ayrıca kullanım esnasında boyutsal değişimlerin fazla olması hareketsiz ve sabit parçalardan oluşan membran elektrot yığnında sorunlara neden olmaktadır. Su tutma oranında olduğu gibi şişme oranları da çapraz bağlanma sıcaklığı arttırıldıkça düşmüştür. Çapraz bağlanma ile polimer zincirleri içinde ve arasında oluşan C-O-C eter bağı zincir hareketliliğini kısıtlayarak polimer zincirlerin membran yapısının boyutsal değişimini zorlaştırmaktadır. Sıcaklık artışı ile şişme oranını %90’tan %

78'e düşürdüğü ve bu düşüşün artan çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.2.5. Metanol Geçirgenlik Testi Sonuçları

Tablo 4.8.'de farklı sıcaklıklarda ısı çapraz bağlanmış ADM'ların metanol geçirgenlik hızları verilmiştir. Çapraz bağlama sıcaklığının artması ile metanol geçirgenliğinin düştüğü görülmektedir. Sıcaklık artışı ile artan çapraz bağlanma yoğunluğunun ve sıkı polimer zinciri paketlenmesinin metanol geçişini engelleyerek bu etkiye neden olduğu düşünülmektedir.

**Tablo 4.8:** Isıl çapraz bağlanma sıcaklığının metanol geçirgenliği hızı üzerine etkisi

Membran	Metanol Geçirgenliği Hızı $\times 10^{-7}$ (cm <sup>2</sup> /sn)
PP110	1,8
PP130	0,9
PP150	0,5

#### 4.2.6. İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Analizi Sonuçları

PVA: PDDA membranların farklı sıcaklıklarda ısı olarak çapraz bağlanmasının iyonik iletkenlik üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik değerlerinin düzensiz bir değişim gösterdiği görülmüştür.

**Tablo 4.9:** Isıl çapraz bağlanma sıcaklığının membran iyonik iletkenliği üzerine etkisi

Membran	İyonik İletkenlik (mS. cm <sup>-1</sup> )
PP110	19
PP130	13
PP150	20

Uzun süreli alkali ortam iletkenlik kararlılığı testleri sonuçları Tablo 4.10'da verilmiştir. Özellikle sıcaklık artışı ile iletkenlik kaybı değerlerinin arttığı gözlenmiştir

**Tablo 4.10:** Isıl çapraz bağlanma sıcaklığının iletkenlik kararlılığı üzerine etkisi

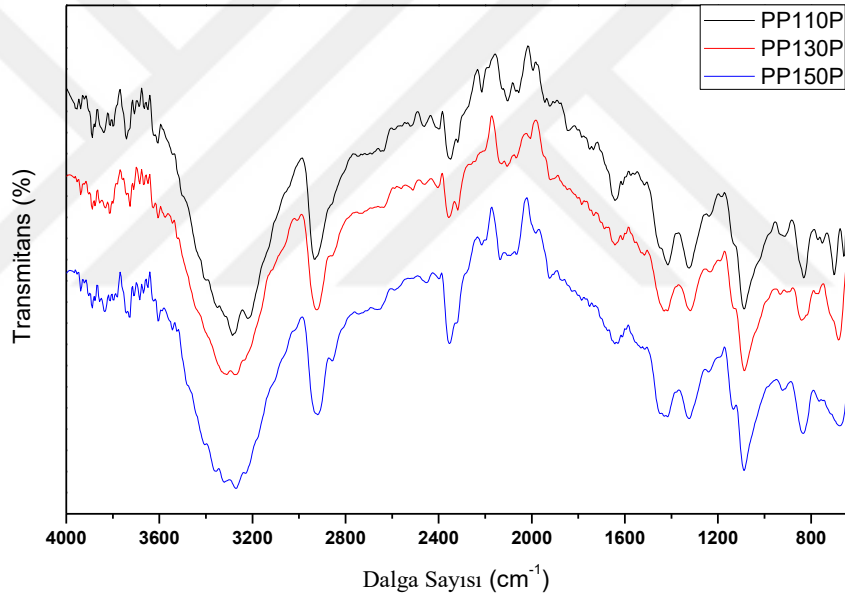
	PP110	PP130	PP150
İyonik İletkenlik (mS/cm)	19	13	20
İletkenlik Kaybı (%)	39	53	70

### 4.3. SIRALI ISIL VE KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Isıl ve kimyasal çapraz bağlanmanın birlikte uygulanması ile elde edilen membranların özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu bölümde öncelikle ısıl olarak çapraz bağlanarak elde edilen membranlar ikinci olarak PEGDGE çözeltine daldırılarak kimyasal bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

#### 4.3.1. FT-IR Sonuçları

Sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlanmış membranların FT-IR analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak şekil 4-10'da verilmiştir.



**Şekil 4.10:** Sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlanmanın FT-IR analizi spektrumları

Sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlanmış membranların FTIR sonuçları incelendiğinde sadece ısıl bağlanmanın yapıldığı PP110/130/150 membranları ile çok benzer oldukları görülmüştür. 1100cm<sup>-1</sup>'de görülen PEGDGE ile çapraz bağlanma sonucu oluşan eter bağı, ısıl çapraz bağlama sonucu PVA zincirlerine ait iki OH grupları arasında oluşan O-C-O eter bağı titreşimi ile çakışmaktadır. Bu durum FTIR analizi ile ısıl bağlanma sonrası uygulanan kimyasal çapraz bağlanmanın elde edilen membranın yapısı üzerine etkisi açık olarak farklılaşmamıştır.

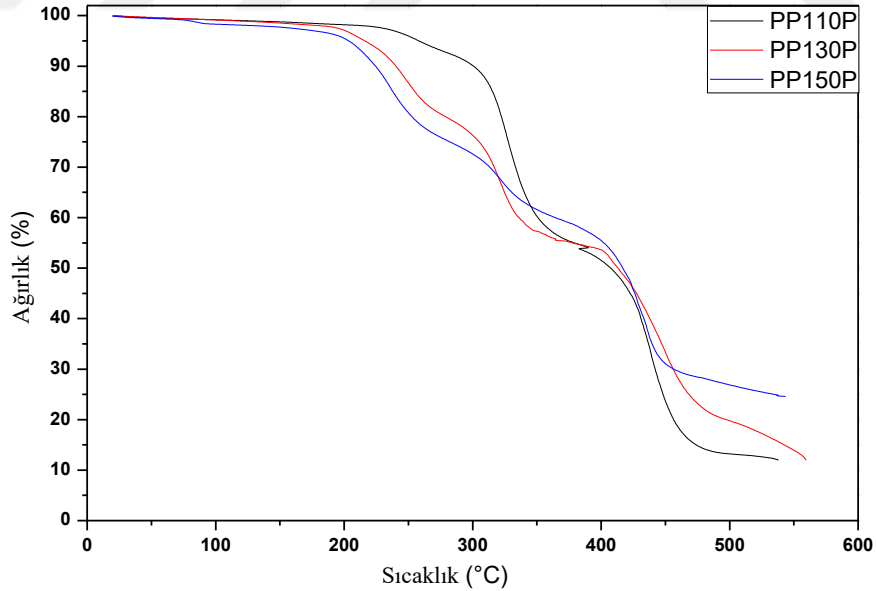


### 4.3.2. TGA Sonuçları

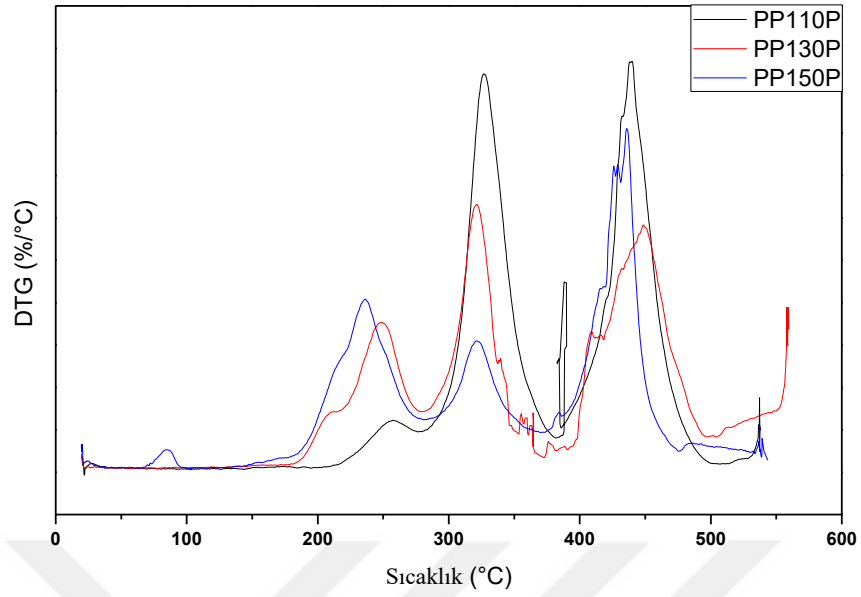
Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlanmış membranların TG analizi sonuçları Tablo 4.11 ve şekil 4.11, 4.12’de verilmiştir. Membranlar sadece ısı çapraz bağlı membranlara benzer şekilde üç aşamalı termal bozunma sergilemişlerdir. Isıl çapraz bağlanma üzerine kimyasal çapraz bağlanmanın etkisi ile 180°C- 280°C görülen ağırlık kaybının sadece ısı çapraz bağlı membranlara göre daha yüksek değere ulaştığı tespit edilmiş, ısı çapraz bağlı yapının kimyasal olarak da çapraz bağlanabildiğini göstermektedir. Sıcaklık artışı ile artan çapraz bağ yoğunluğu sonucu bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı değerlerinin arttığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.11:** Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların sıcaklık-ağırlık kaybı değişimleri

	Sıcaklıkla gerçekleşen % ağırlık kaybı				
	150°C	250°C	350°C	450°C	530°C
PP110P	1%	4%	40%	77%	88%
PP130P	1%	13%	43%	67%	83%
PP150P	2%	19%	38%	69%	75%



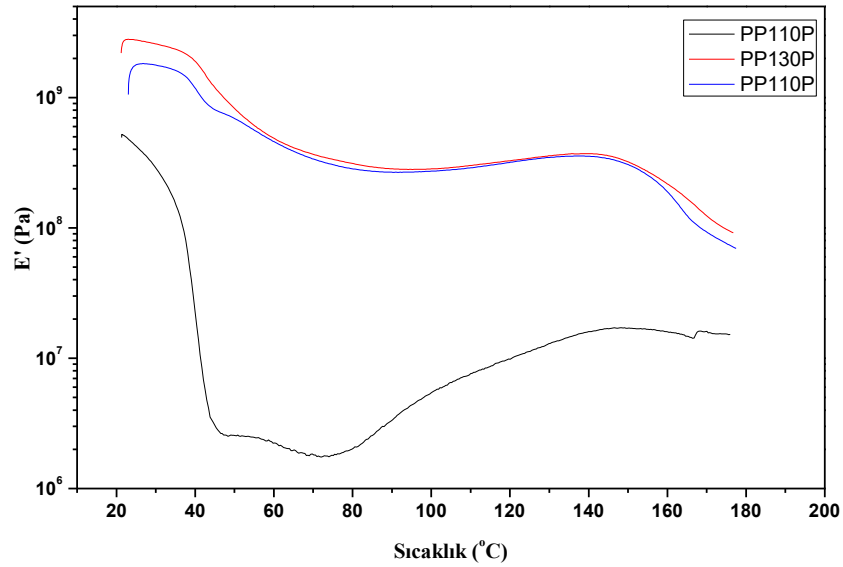
**Şekil 4.11:** Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların TG eğrileri



Şekil 4.12: Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlanmanın DTG analizi sonuçları

#### 4.3.3. DMA Sonuçları

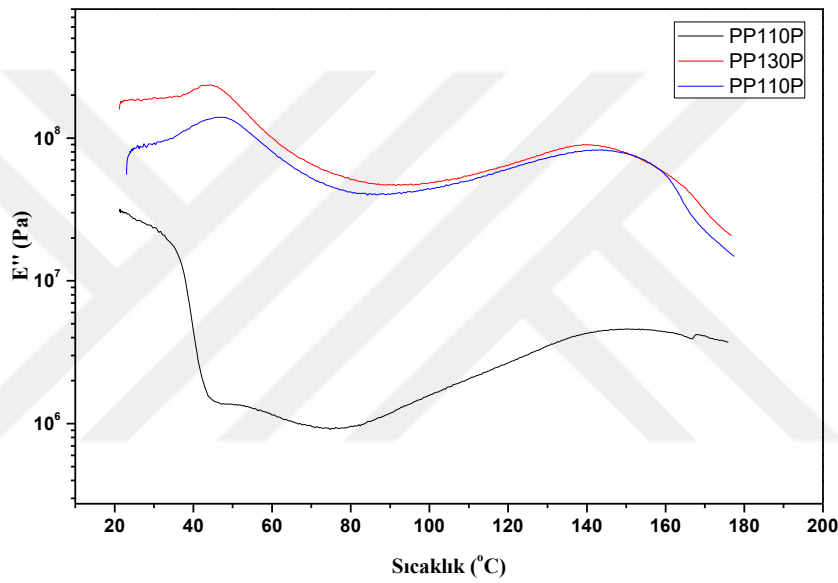
Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların  $E'$ - T ve  $E''$ -T değişimleri Şekil 4.13 ve 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.13: PP110P, PP130P ve PP150P membranların elastik modül ( $E'$ )-sıcaklık eğrisi

Şekil 4.13'den görüldüğü gibi 110°C'de ısı çapraz bağlanmış membran en düşük  $E'$  değerlerine sahip olup, 130 ve 150°C'de çapraz bağlanan membranların  $E'$  değerleri sıcaklıkla

benzer değişim sergilemiştir. Isıl apraz bağlama sıcaklığının artması ile modül değerinin arttığı  $10^8$  Pa'nın üzerindeki değerlere ulaştığı görülmüştür. Bölüm 4.2.3, Şekil 4.8'de verilen sadece ısıl ve sadece kimyasal çapraz bağlı membranların  $E'$ -T eğrileri ile sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlı membraların modül-sıcaklık değişimleri karşılaştırdığında farklı çapraz bağlama tekniklerinin birlikte uygulanması ile modül değerlerinin daha yüksek değerler ulaştığı görülmektedir. Artan apraz bağ yoğunluğunun modül değerlerini iyileştiren membranların mekanik dayanımda artış görüldüğü düşünülmektedir. Benzer durumların  $E''$  değeri içinde geçerli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.14: PP110P, PP130P ve PP150P membranların kayıp modül ( $E''$ )-sıcaklık eğrisi

#### 4.3.4. Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları

Sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlanmış membranların su tutma kapasitesi ve boyutsal kararlılık testi sonuçları tablo 4-12'de verilmiştir. Sadece ısıl çapraz bağlı membranların değerleri ile karşılaştırdığında ilave kimyasal çapraz bağlanma ile bu değerlerde bir miktar düştüğü tespit edilmiştir. Örneğin PP110 için su tutma oranı 3,2 g/g iken PP110P membranı için bu değer 3,0 g/g değerine düşmüştür. Bu durumun ilave kimyasal bağlanma sonucu çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.12:** Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların su tutma ve şişme oranı değerleri

<u>Analiz</u>	<u>Membran</u>		
	PP110P	PP130P	PP150P
Su Tutma Kapasitesi (g/g)	3	2,4	1,7
Şişme Oranı (%)	114	87	78

Şişme oranlarında ise bu durum farklılık göstermiştir. İlave kimyasal çapraz bağlanma ile şişme oranlarının yükseldiği tespit edilmiştir. Hidrofilik yapıya sahip olan PEGDGE'in bu duruma neden olduğu düşünülmektedir.

#### 4.3.5. Metanol Geçirgenliği Testi Sonuçları

Tablo 4.13.'de sıralı ısı ve kimyasal bağlama sonrası hazırlanan ADM'ların metanol geçirgenlik hızları verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ısı çapraz bağlamanın gerçekleştirilen membranların metanol geçirgenlik hızları da farklılık göstermiştir. Sadece ısı çapraz bağlanan membranlara benzer şekilde sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlanmış membranlarında ısı çapraz bağlanma sıcaklığının artışı ile metanol geçirgenliği düşmüştür. Sıcaklık artışı ile membran yapısındaki çapraz bağlanma yoğunluğunun artması sonucu bu etkinin gözlemlendiği düşünülmektedir. Sadece ısı çapraz bağlı membranların değerleri ile karşılaştırıldığında sonradan yapılan kimyasal çapraz bağlanmanın geçirgenlik hızını arttırdığı, bu durumun kimyasal çapraz bağlayıcı PEGDGE'in uzun zincirli yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.13:** Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların metanol geçirgenliği hızları

	Metanol Geçirgenliği Hızı x 10 <sup>-7</sup> (cm <sup>2</sup> /sn)
PP110P	1,8
PP130P	1,4
PP150P	0,9

#### 4.3.6. İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Testi Sonuçları

PVA: PDDA membranlarının sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlanma sonrası yapılan empedans analizleri sonucunda hesaplanan iyonik iletkenlik değerleri tablo 4.14’de verilmiştir.

**Tablo 4.14:** Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri

Membran	İyonik İletkenlik (mS. cm <sup>-1</sup> )
PP110P	19
PP130P	14
PP150P	27

Isıl olarak çapraz bağlama ile hazırlanan membranlar üzerine kimyasal çapraz bağlama ilavesi ile birlikte iyonik iletkenliklerinin PP110P haricinde sadece ısı çapraz bağlı membranlara göre yükseldiğini görülmüştür. Yine sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlama ile elde edilen membranların sonraki bölümlerde değerleri verilecek sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranlara göre daha düşük iyonik iletkenliği gösterdiği görülmüştür. Bu durum sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlanmada ısı çapraz bağlanma ile oluşan zincirler arası kısa çapraz bağların sonradan PEGDGE ile oluşturulan çapraz bağların hareketliliğini azaltması ile açıklanabilir.

Uzun süreli alkali ortam iletkenlik kararlılığı testleri sonuçları Tablo 4.15’de verilmiştir.

**Tablo 4.15:** Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların iletkenlik kaybı değerleri

	PP110P	PP130P	PP150P
İyonik İletkenlik (mS/cm)	19	14	27
İletkenlik Kaybı (%)	29	38	48

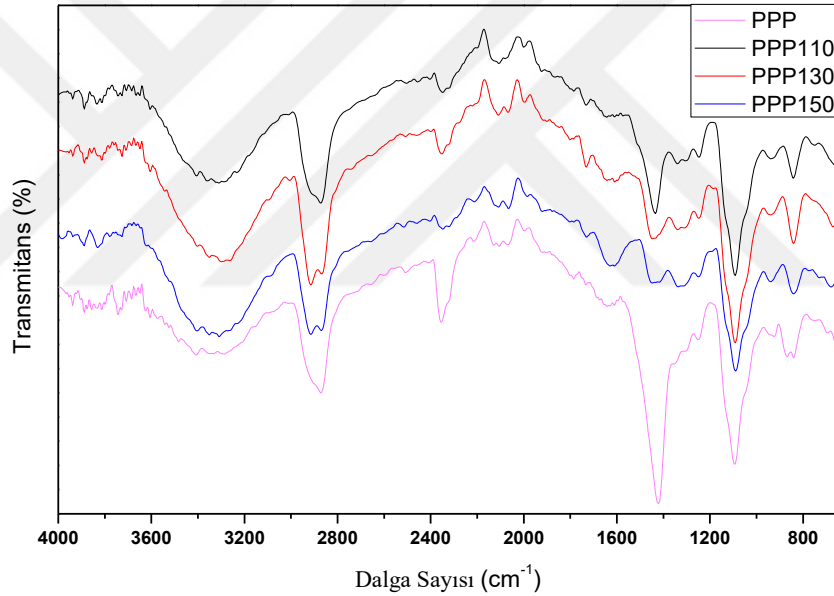
Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların sadece ısı çapraz bağlanmanın uygulandığı membranlara benzer şekilde artan ısı çapraz bağlama sıcaklığı ile iletkenlik kaybının da arttığı belirlenmiştir. Sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların iletkenlik kayıplarını sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlama ile elde edilen membranlara ile karşılaştırdığımızda daha düşük iletkenlik kaybı oranı gerçekleşmiştir. Bu durum çapraz bağlanma sırasının iyonik iletkenliğin kararlılığı üzerine etkili olduğunu göstermektedir.

#### 4.4. SIRALI KİMYASAL ve ISIL ÇAPRAZ BAĞLANMANIN MEMBRAN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Farklı çapraz bağlanma yöntemlerinin uygulama sırasının elde edilen membranların özellikleri üzerine etkisini belirlemek için Bölüm 4.3’de anlatılan sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlı membranlardan farklı olarak sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranlar hazırlanarak özellikleri incelenmiştir.

##### 4.4.1. FT-IR Sonuçları

Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranların FTIR spektrumları sadece kimyasal çapraz bağlı membran ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15’de verilmiştir.



**Şekil 4.15:** Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranların FT-IR spektrumları

Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlanmış membranların ana matris yapısını oluşturan PVA’nın OH<sup>-</sup> grubu titreşimleri 3200-3400 cm<sup>-1</sup>, C-H gerilmeleri 2900-2920 cm<sup>-1</sup>’de, CH<sub>2</sub> grubu düzlem içi eğilme titreşmesi 1400 cm<sup>-1</sup>’de ve C-O bağı gerilmesi de 1100 cm<sup>-1</sup> civarında görülmektedir. Isıl çapraz bağlanma ile oluşan eter bağına ait C-O gerilme titreşimi de 1100cm<sup>-1</sup> dalga sayısında pik vermekte ve 1100cm<sup>-1</sup>’deki pik şiddeti ile 1400cm<sup>-1</sup>’deki pik şiddetleri oranlandığında ısıl çapraz bağlanma ile 1100 cm<sup>-1</sup>’de oluşan pikin şiddetinin artması beklenmektedir. Şekil 4.15’den görüldüğü gibi sadece kimyasal çapraz bağlı membrana göre (PPP) bu oranın arttığı, ısıl çapraz bağlanma sıcaklığı arttırıldığında da bu

oranın artmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Kimyasal çapraz bağlanma sonrasında ısı çapraz bağlanmanın da başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiği görülmüştür. 2100-2200  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 2380 $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin safsızlıklardan ve atmosferde bulunan  $\text{CO}_2$ 'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

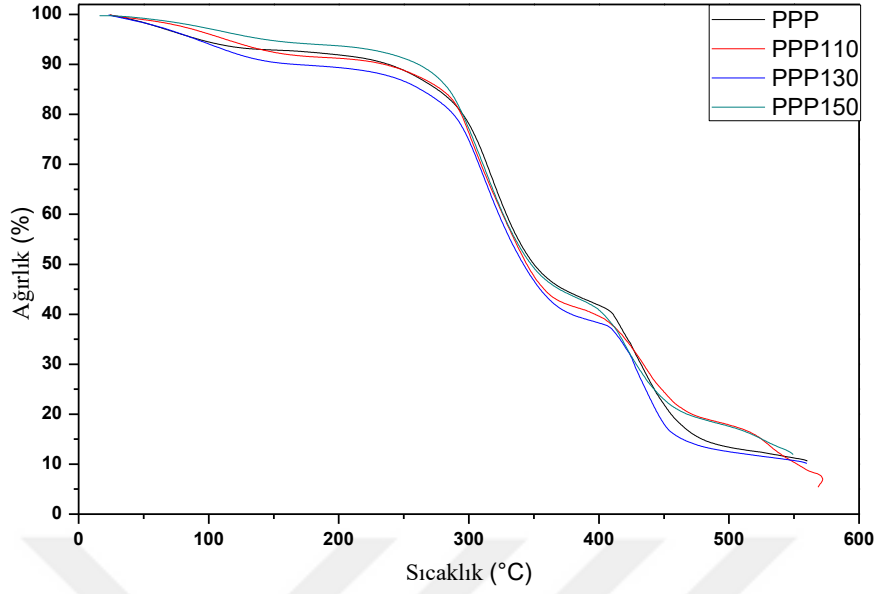
#### 4.4.2. TGA Sonuçları

Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlanmanın gerçekleştiği PPP110, PPP130 ve PPP150 membranların ısı dayanımları sadece kimyasal bağlı membran ile karşılaştırılmalı olarak şekil 4.16, 4.17' de verilmiştir.

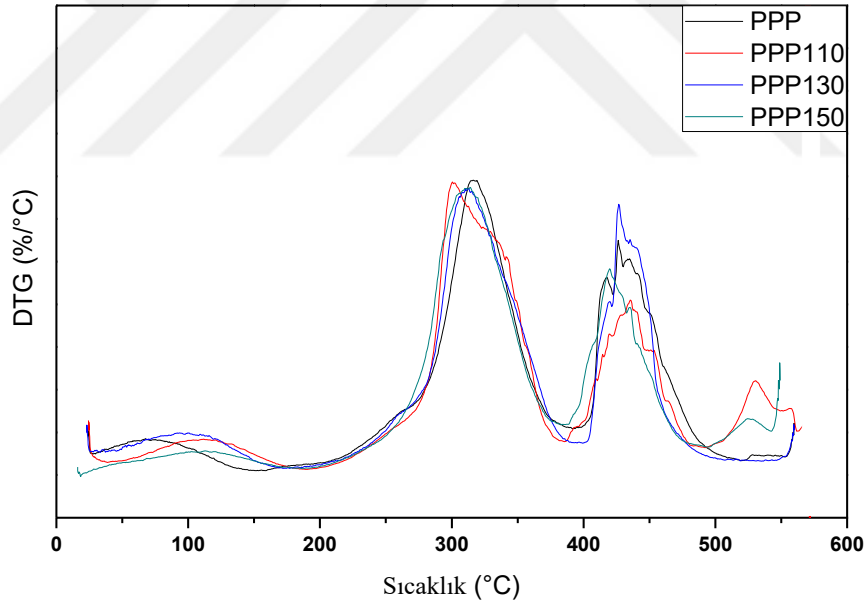
Kimyasal çapraz bağlanma sonrası ısı çapraz bağlanmanın membranın ısı dayanımı üzerinde bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda oluşan ağırlık kayıplarının da pek değişmediği Tablo 4.16'dan görülmektedir. İlk olarak oluşan kimyasal çapraz bağlı yapının ısı dayanımı belirlediği düşünülmektedir. Kimyasal çapraz bağlanma sonrası daha az oranda ısı çapraz bağlanmanın gerçekleşmesinin bu etkiye sebep olduğu düşünülmektedir. Sıralı ısı ve kimyasal bağlı membranların ısı dayanım davranışları ile karşılaştırıldığında ise, sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların ağırlık kayıplarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Öncelikli olarak ısı çapraz bağlı yapıların oluşması ile daha sıkı polimer zincir paketlenmesi ve zincirler arası oluşan ikincil bağların daha kuvvetli olması ile sıralı ısı ve kimyasal çapraz bağlı membranların daha iyi ısı dayanım gösterdikleri 350 ve 450°C 'deki ağırlık kayıplarının sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranlara göre daha düşük değerlere gerilemesinden görülmüştür.

**Tablo 4.16:** Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların sıcaklık-ağırlık kaybı değişimleri

	Sıcaklıkla gerçekleşen % ağırlık kaybı				
	150°C	250°C	350°C	450°C	530°C
PPP	7%	11%	50%	78%	88%
PPP110	8%	11%	53%	76%	86%
PPP130	10%	13%	53%	82%	89%
PPP150	5%	9%	51%	77%	86%



**Şekil 4.16:** Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlanmanın membran özellikleri üzerine TGA analizi sonuçları

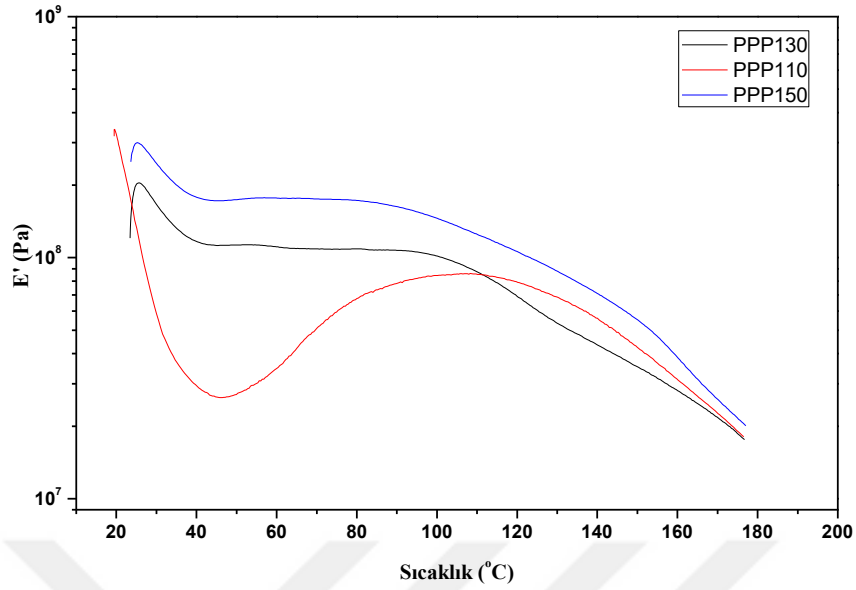


**Şekil 4.17:** Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların DTG eğrileri

#### 4.4.3. DMA Sonuçları

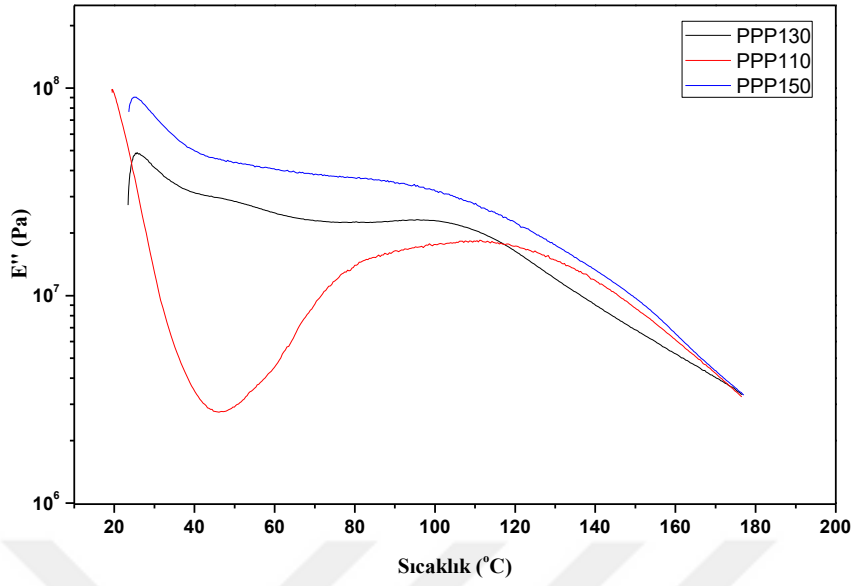
Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların E2-T ve E''-T eğrileri Şekil 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.





**Şekil 4.18:** PPP110, PPP130 ve PPP150 membranların depolama modülü (E')-sıcaklık eğrisi

Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membraların E' değerleri incelendiğinde 130 ve 150°C'de ısıl çapraz bağlanmış membranların 90-100°C'ye kadar kararlı ve 10<sup>8</sup> Pa'm üzerinde modül değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu değerler sadece ısıl veya kimyasal çapraz bağlı PPP ve PP110/130'dan daha yüksek, sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlı PP(110/130/150)P membranların değerinden az bir miktar daha düşüktür. Kimyasal çapraz bağlama sonrası uygulanan ısıl çarpaz bağlama ile diğer sıralı yöntemdeki yapılara göre bir miktar daha düşük çapraz bağlanma gerçekleşerek daha düşük çapraz bağ yoğunluğunun oluşmasının sağladığı, bu nedenle mekanik özelliklerde sıralı ısıl ve kimyasal çapraz bağlı membranlara göre bir miktar daha zayıf iyileşme sağlanabildiği düşünülmektedir. Benzer davranış E''-T değişiminde de gözlenmiştir.



Şekil 4.19: PPP110, PPP130 ve PPP150 membranların kayıp modül ( $E''$ )-sıcaklık eğrisi

#### 4.4.4. Su Tutma Kapasitesi ve Boyutsal Kararlılık Testi Sonuçları

Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların su tutma ve şişme oranları sadece kimyasal çapraz bağlı membran ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17: Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların su tutma şişme oranları değerleri

Analiz	Mebran			
	PPP	PPP110	PPP130	PPP150
Su Tutma Kapasitesi (g/g)	4,1	2,6	1,6	1,3
Şişme Oranı (%)	83	93	50	46

Kimyasal çapraz bağlı membranlara ısı muameleyle oluşan ısı çapraz bağların, membranın su tutma oranını etkili bir şekilde düşürdüğü, boyutsal kararlılığı iyileştirildiği görülmüştür. Artan çapraz bağ yoğunluğunun hem suyun zincirler arasına girişini engellediği hem de zincir hareketliliğini kısıtlayarak boyutsal kararlılık sağladığı düşünülmektedir.

#### 4.4.5. Metanol Geçirgenliği Testi Sonuçları

Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların sadece kimyasal çapraz bağlı membranlarla karşılaştırmalı olarak metanol geçirgenlik hızları Tablo 4-18'de verilmiştir. 150°C'de ısı çapraz bağlamanın yapıldığı PPP150 membranın en düşük geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda ısı çapraz bağlamanın gerçekleştirildiği membranların

metanol geçirgenlik hızları farklılık göstermiştir. Sıcaklık artışı ile oluşan çapraz bağ yoğununun artması sonucunda metanol geçirgenliğinin düştüğü öngörülmektedir.

**Tablo 4.18:** Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların metanol geçirgenlik hızı değerleri

Membran	Metanol Geçirgenliği Hızı $\times 10^{-7}$ (cm <sup>2</sup> /sn)
PPP	0,9
PPP110	2,1
PPP130	0,9
PPP150	0,5

#### 4.4.6. İyonik İletkenlik ve İletkenlik Kararlılığı Testi Sonuçları

Sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların empedans analizleri sonucu elde edilen iyonik iletkenlik değerleri Tablo 4.19'da verilmiştir.

**Tablo 4.19:** Sıralı Kimyasal ve Isıl Çapraz Bağlı membranların iyonik iletkenlik değerleri

Membran	İyonik İletkenlik (mS. cm <sup>-1</sup> )
PPP	12
PPP110	38
PPP130	52
PPP150	47

Kimyasal çapraz bağlı membranlara göre sıralı kimyasal ve ısı çapraz bağlı membranların daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca ısı çapraz bağlama sıcaklığının artması ile iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir. Bu membranların su tutma oranları karşılaştırıldığında, sadece kimyasal çapraz bağlı membranların ve düşük sıcaklıkta ısı çapraz bağlı membranların su tutma değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir ( bkz Bölüm 4.4.4). Yüksek su tutma miktarlarında yük taşıyıcı konsantrasyonu düşük olacağı için iletkenlikte azalmalar meydana gelmektedir. İletkenlik değerlerindeki değişimin yapıya göre su miktarındaki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.20:** Sıralı Kimyasal ve Isıl Çapraz bağlı membranların iletkenlik kaybı değerleri

	PPP110	PPP130	PPP150
İyonik iletkenlik (mS/cm)	38	52	47
Yüzdesel iletkenlik kaybı (%)	62	59	61

Sıralı kimyasal ve ısıl çapraz bağlı membranların uzun süreli alkalik ortam kararlılık testi sonucunda iyonik iletkenliklerinde meydana gelen kayıp oranları iyonik iletkenlik farklılıklarına rağmen yaklaşık oranda meydana gelmiştir. Membranların TG analizlerinden elde edilen sonuçta olduğu gibi kimyasal bağlanma sonrası ısıl işlem membranının alkalik ortam kararlılığını etkilememiştir.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yaptığımız tez çalışmasında yüksek iyonik iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip PVA-PDDA bazlı ADMYH'lerin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla iki farklı çapraz bağlanma yöntemi; kimyasal çapraz bağlama ve ısıl çapraz bağlama yöntemi uygulanmıştır. Isıl çapraz bağlanma sıcaklığının ve çapraz bağlama tekniklerinin uygulama sırasına göre ADM'ların özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

PVA'ün kimyasal çapraz bağlanması için literatürde çok rastlanılmayan PEGDGE kullanılmıştır. Elde edilen PPP membranın su tutma kapasitesi (4.1 g/g- % 410) PEGDGE'in uzun zincirli yapısı nedeniyle oldukça yüksek bir değere sahiptir. Merle ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada PEGDGE'in PVA için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış, PEGDGE miktarı arttıkça su tutma oranının düştüğü rapor edilmiştir. PEGDGE içermeyen PVA membran için yaklaşık % 60 su tutma oranı bulunduğu aynı çalışmada belirtilmiştir. PVA hidrofilik yapısı nedeniyle kimyasal, ısıl ve diğer teknikler ile çapraz bağlı yapıya dönüştürülmediği takdirde suda çözünmektedir. Bu nedenle Merle ve ark. tarafından verilen değerler ile tez çalışması kapsamında elde edilen değerleri mukayese etmenin doğru olmayacağı düşünülmüştür (Merle, 2012).

PVA'ün ısıl çapraz bağlanması ile elde edilen membranların özellikleri üzerine çapraz bağlama sıcaklığının etkili olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça özellikle su tutma değerlerinin giderek azaldığı görülmüş ve bu durumun artan çapraz bağ yoğunluğu ve oluşan daha sıkı-yoğun polimer zincir yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde metanol geçirgenlik hızının da artan çapraz bağ yoğunluğu sonucu düştüğü tespit edilmiştir. İyonik iletkenlik değerinin PP130 haricinde sıcaklıkla fazla değişmediği (19-20 mS/cm) ancak uzun süreli alkali ortam iletkenlik kararlılıklarının çapraz bağlama sıcaklığından etkilendiği ve yüksek sıcaklıkta çapraz bağlanmanın iletkenlik kaybını arttırdığı tespit edilmiştir. Isıl çapraz bağlı membranların ısıl dayanımları sadece kimyasal bağlı membran ile karşılaştırıldığında, ısıl çapraz bağlı membranların daha yüksek ısıl dayanıma sahip oldukları farklı sıcaklıklarda oluşan ağırlık kayıpları mukayese edildiğinde tespit edilmiştir. İyonik iletkenlikler karşılaştırıldığında sadece ısıl çapraz bağlı membranları daha yüksek iletkenlik değerine sahip oldukları görülmüştür. Bu durumun ısıl çapraz bağlama ile düşen su tutma

oranı sonucu taşıyıcı yük konsantrasyonunun kimyasal çapraz bağlı yapılara göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı çapraz bağlama yöntemlerinin sıralı uygulanarak elde edilen membranların özellikleri incelendiğinde kimyasal ve ısı çapraz bağlama uygulama sırasının ve ısı çapraz bağlama sıcaklığının membranların özelliklerini doğrudan etkilediği görülmüştür. Isı çapraz bağlama sıcaklığının artması ile her iki membran grubunda da (PPP110/130/150 ile PP110P/130P/150P) su tutma, şişme oranı, metanol geçirgenliğinin düştüğü, iyonik iletkenliğin arttığı görülmüştür. Isı çapraz bağlamada PVA zincirlerindeki OH grupları zincir içi veya zincirler arası reaksiyona girerek su çıkışı ile birlikte çapraz bağ yapısını oluşturmaktadır (Svang-Ariyaskul, 2006). Sıcaklık artışı ile çapraz bağlanma kinetiğinin hızlandığı ve daha fazla sayıda çapraz bağlanma oluşarak çapraz bağ yoğunluğunun arttığı, zincirlerin daha sıkı yapı oluşturdukları ve bu nedenle elde edilen membranların özelliklerinde iyileşmeler sağlanabildiği düşünülmektedir. Gohil ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada maleik asit ile kimyasal çapraz bağlı membranlara farklı sıcaklıklarda uygulanan ısı çapraz bağlanmada sıcaklığın artırılması ile su tutma oranının düştüğü, bunun ısı çapraz bağlanma sonucu azalan OH<sup>-</sup> grubu sayısı ile polimer zincirlerin daha sıkı sıralanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Gohil, 2006). Tez çalışmamızda Gohil ve ark.ların bulguları ile uyumlu sonuçlar elde ettiğimiz görülmüştür.

Çapraz bağlama yönteminin uygulama sırasının membranın özellikleri üzerine etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Öncelikle kimyasal sonrasında ısı çapraz bağlanmanın gerçekleştirildiği membranlarda (PPP110/130/150) öncelikle ısı çapraz bağlanmanın gerçekleştirildiği (PP110P vd.) membranlarına göre daha düşük su tutma, şişme oranına metanol geçirgenliğine, daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. PPP110 vd. lerinde daha yüksek iletkenlik kaybı oluşmasına karşılık test süresi sonunda bu membranların nihai iyonik iletkenlikleri PP110P vd. lerininkinden daha yüksek değerde kalmıştır. Kimyasal çapraz bağlı membranlara sonradan ısı çapraz bağlanmanın uygulanması ile daha yüksek çapraz bağ yoğunluğa ulaşılmasının bu membranlarda daha üstün özelliklerin elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir. Öncelikle ısı çapraz bağlanmanın uygulanması ile PVA zincirleri arası ve zincir içi oluşan C-O-C yapısındaki kısa çapraz bağ yapısının, PEGDGE gibi uzun zincirli bir ajan ile sonradan uygulanan kimyasal çapraz bağlanmayı engellediği ve bunun sonucunda daha düşük çapraz bağ yoğunluğunun oluştuğu

düşünülmektedir. Literatürde iki çapraz bağlama yönteminin birlikte uygulandığı birkaç çalışma yer almaktadır. Gohil ve arkadaşlarının çalışmasında tez çalışmamızdan farklı olarak hem çapraz bağlayıcı ajan olarak maleik asit kullanılmakta hem de kimyasal çapraz bağlanma farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir, yani eş-zamanlı bir çapraz bağlanma gerçekleşmektedir. Kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonunun yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin maleik asit ile PVA zinciri arasındaki etkileşimi arttırdığı ve böylece su tutma oranının düştüğü rapor edilmiştir. Zhang ve ark. tarafından (Zhang, 2013) yapılan çalışmada ise PVA/PDDA membranlarına hem ısı hem de kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonu uygulanmış olup, çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehit (GA) kullanılmıştır. İlgili çalışmada çapraz bağlanma yönteminin uygulama sırası açık olarak belirtilmemekle birlikte farklı yöntemlerin uygulama sürelerinin ve sıcaklıklarının etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Kimyasal çapraz bağlanma koşulları sabit tutulurken ısı çapraz bağlama sıcaklığının artırılması ile iyonik iletkenliğin arttığı rapor edilmiştir. Tez çalışmamız kapsamında ısı çapraz bağlama sıcaklığının artışı ile elde edilen PPP110/130/150 veya PP110P/130P/150P membranlarında daha yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı, literatür ile uyumlu davranış sergiledikleri görülmüştür.

Özetle tez çalışmamız kapsamında PVA/PDDA esaslı ADMLar, kimyasal ve termal olarak iki farklı çapraz bağlanma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki üç madde ile özetlenebilir;

- (i) Yalnızca ısı olarak çapraz bağlanmış membranlar değişen çapraz bağlama sıcaklığına bağlı olarak farklı özellikler sergilerler,
- (ii) PVA esaslı ADMLarda birleştirilmiş çapraz bağlama yöntemlerinin uygulanması, yakıt hücresi ile ilgili özellikleri sadece ısı veya sadece kimyasal çapraz bağlanma uygulanmasına kıyasla iyileştirmektedir.
- (iii) Çapraz bağlama tekniğinin uygulama sırası membran özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Sonuç olarak, PVA esaslı ADMLarı için önce kimyasal ve sonra ısı çapraz bağlama yönteminin uygulanması ile elde edilen membranların özelliklerinin DMYH uygulamaları için umut verici olduğu kabul edilebilir.

## KAYNAKLAR

- Agudelo, J, 2018, Kinetics and thermodynamics of swelling and dissolution of PCA gels obtained by freeze-thaw technique, *Materials Chemistry and Physics*, 216, 14-21.
- Aras, N, *Pem yakıt hücresi katotunda kullanılmak üzere platinin ikili alaşımlarının farklı yöntemlerle sentezi, krakterizasyonu ve elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi*, Thesis (master), Gazi University,
- Bulgurcu, H, 2013, *Yakıt Pili*, [https://docplayer.biz.tr/5009881-Yakit-pilleri-hazirlayan-doc-dr-huseyin-bulgurcu-mayis-2013-kaynak-http-www-hidronerji-com-tr-olay-yakit\\_pili.html](https://docplayer.biz.tr/5009881-Yakit-pilleri-hazirlayan-doc-dr-huseyin-bulgurcu-mayis-2013-kaynak-http-www-hidronerji-com-tr-olay-yakit_pili.html), (Ziyaret Tarihi: 13 Ocak 2019).
- Chen, J, 2013, Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(diallyldimethylammonium chloride)/Poly (NiN-diethylacrylamide) semi-IPN hidrojel, *Chemical Engineering Journal*, 159, 247-256.
- Chen, D, and Hickner, M, 2012, Degradation of imidazolium-and quaternary ammonium-functionalized poly (fluorenyl ether ketone sulfone) anion exchange membranes, *Applied Materials & Interfaces*, 4, 5775-5781.
- Deavin, O, 2012, Anion-exchange membranes for alkaline polymerelectrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head-groups, *Energy & Environmental Science*, 5, 8584-8597.
- Deligöz, H, 2010, The effect of self-assembled multilayer formation via LbL technique on thermomechanical and transport properties of Nafion®112 based composite membranes for PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 351, 131-140.
- Fu, J, 2010, Alkali doped poly(vinyl alcohol) for potential fuel cell applications, *Synthetic Metals*, 160, 193-199.
- Gohil, M, 2006, Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol), *Journal of Polymer Research*, 13, 161-169.
- Gümüsoğlu, T, 2011, Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid, *Journal of Membrane Science*, 376, 25-34.
- Gümüsoğlu, T, 2012, *PEM Yakıt Hücresi Performansını Etkileyen Parametrelerin Optimizasyonu*, Thesis (master), Istanbul University.
- Jin, X, 2018, Effects of thermal cross-linking on the structure and property of asymmetric membrane prepared from the polyacrylonitrile, *Polymers*, 10, 1-16.



- Merle, G, 2011, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science*, 377, 1-35
- Merle, G, 2012, New cross-linker PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 409-410, 191-199.
- Özcan, Z, 2016, *Yakıt Hücreleri Uygulamaları İçin Polivinil Alkol Esaslı Anyon Değişim Membraların Geliştirilmesi*, Thesis (master), Istanbul University.
- Qiao, J, 2010, Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVP with improved alkali stability, *Polymer*, 51, 4850-4859.
- Qiao, J, 2012, Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: Effect of cross-linking, 37, 4580-4589.
- Qiao, J, 2013, Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: Effect of cross-linking, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4580-4589.
- Qui, B, 2012a, Alkaline imidazolium and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1040-1045.
- Qui, B, 2012 b, Bis-imidazolium-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, 217, 329-335.
- Ran, J, 2012, Development of imidazolium-type alkaline anion exchange membranes for fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, 415, 242-249.
- Sheng Ye, Y, 2003, Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, 239, 424-432.
- Si, Z, 2014, Alkaline stable imidazolium-based ionomers containing poly(arylene ether sulfone) side chains for alkaline anion exchange membranes, *Journal of Material Chemistry*, 2, 4413-4421.
- Svang-Ariyaskul, S, 2006, Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, *Journal of Membrane Science*, 280, 815-823.
- Xiong, Y, 2008, Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion Exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 311, 319-325.
- Yan, X, 2014, Imidazolium-functionalized poly(ether ether ketone) as membrane and electrode ionomer for low-temperature alkaline membrane direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 250, 90-97.

- Yang, Y, (2014), A stable anion Exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 467, 48-56.
- Yang, C, 2010, Quaternized poly(vinyl alcohol)/alümina composite polymer membranes for alkaline direct meranol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195, 2212-2210.
- Yılmaztürk, S, 2009, *Yakıt Hücreleri için Tabakalı Kaplama Yöntemi ile Polimer Elektrolit Membranların Geliştirilmesi*, Thesis (master), Istanbul University.
- Zhang, J, 2013, Cross-linked poly(vinyl alcohol)/poly (diallyldimethylammonium chloride) as anion-exchange membrane for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 240, 359-367.
- Zhang, J, 2013, Hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/Poly(diallyldimethylammonium chloride) for alkaline fuel cell applications: Effect of molecular weight, *Electrochimica Acta*, 111, 351-358.
- Zhao, Y, 2014, High durability and hydroxide ion conducting pore-filled anion Exchange membranes for alkaline fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 269, 1-6.
- Zhou, T, 2019, Article in Press, Poly(vinyl alcohol)/Poly(diallyldimethylammonium chloride) anion exchange membrane modified with multiwalled carbon nanotubes for alkaline fuel cells, *Journal of Materiomics*,
- Zugic, D, 2013, Enhanced performance of the solid alkaline fuel cell using PVA-KOH membrane, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 949-957.

## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Coşkun GÜLEN
Doğum Yeri	Malkara / Tekirdağ
Doğum Tarihi	04.08.1987
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0543 566 04 34
E-Posta Adresi	<a href="mailto:cskngln@gmail.com">cskngln@gmail.com</a>
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Anabilim Dalı

Makale ve Bildiriler	
Arı , G.A., Gülen, C., 2019, The effect of cross-linking technique on membrane performance for direct metanol alkaline fuel cell application, <i>Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi</i> , İncelemede	