

**DOĞRUDAN ALKALİ METANOL
YAKIT HÜCRESİ
İÇİN MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ
Yüksek Lisans Tezi**

**Pınar ULUDAĞ
Eskişehir, 2016**

**DOĞRUDAN ALKALİ METANOL YAKIT HÜCRESİ
İÇİN MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

Pınar ULUDAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Haziran, 2016

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1503F109 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Pınar ULUDAĞ'ın “**Doğrudan Alkali Metanol Yakıt Hücresi İçin Membran Geliştirilmesi**” başlıklı tezi 29/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği” nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı – Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

.....

Üye : Doç. Dr. Belgin KARABACAĞOĞLU

.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Levent AKYALÇIN

.....

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

DOĞRUDAN ALKALİ METANOL YAKIT HÜCRESİ İÇİN MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

Pınar ULUDAĞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 2016

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir güç sistemidir. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi'nden elde edilen güç yoğunluğu, anottan katoda doğru olan metanol geçişi ve anotta gerçekleşen metanol oksidasyon reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle diğer yakıt hücrelerine nazaran daha düşüktür. Bu nedenle, literatürdeki birçok çalışmanın amacı alkali özellikte bir DMYH geliştirmektir. Doğrudan Alkali Metanol Yakıt Hücresi için uygun bir anyonik polimer elektrolit membran geliştirilmesi henüz istenen düzeyde değildir. Bu yüksek lisans tez çalışması ile DAMYH'de kullanılmaya uygun Polivinilalkol (PVA) esaslı potasyum hidroksit (KOH) katkılı çapraz bağlı anyonik polimer elektrolit membran geliştirilerek hücre performansları değerlendirilmiştir. Çapraz bağlama ajanı olarak Glutaraldehit (GA) ve Polietilenglikoldigliseridileter (PEGDGE) kullanılarak optimum çapraz bağlama ajanı türü ve miktarı belirlenmiştir. Geliştirilen bu membranlar nano boyutlu dolgu malzemeleri (TiO_2 ve SiO_2) ile desteklenerek metanol geçirgenliğinin azaltılması amaçlanmıştır. Hazırlanan membranların performans eğrileri elde edilerek maksimum güç yoğunlukları belirlenmiştir. Doğrudan alkali metanol yakıt hücresinde gösterdikleri performansına ek olarak membranların su tutma kapasitesi ve metanol geçirgenlikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: GA, DMYH, DAMYH, PEGDGE, PVA, Polimer Elektrolit Membran.

ABSTRACT

MEMBRANE DEVELOPMENT FOR DIRECT ALKALINE METHANOL FUEL CELLS

Pınar ULUDAĞ

Chemical Engineering Program

Anadolu University, Graduate School of Science, June, 2016

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Fuel cell is an electrochemical power device that convert the chemical energy of a fuel directly into electrical energy. Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)'s power density is lower than the other type of fuel cell's power densities due to relatively slow methanol oxidation reaction taking place at anode side and methanol crossover from anode side to cathode side. For this reason, the approach taken in many studies was to develop an alkali media of the DMFC. Also oxygen reduction can perform lower costs in alkaline environment with using non-platinum catalysts. Despite all these advantages, the development of an anionic polymer electrolyte membrane suitable for DAMFC are not yet at the desired level. In this M Sc. thesis, an cross-linked anionic polymer electrolyte membrane based on Polyvinylalcohol (PVA) doped Potassium Hydroxide (KOH) was developed and their cell performance was evaluated. Glutaraldehyt (GA) and Polietilenglikoldiglisidileter (PEGDGE) were used as a crosslinking agent and optimum type and amount of crosslinking agent were determined. It's aimed that reduce the methanol crossover with nanosized fillers (TiO_2 and SiO_2). Prepared membrane's performance curves were obtained and the maximum power densities were determined. In addition to membranes performance in DAMFC, their water uptake capacity, and methanol permeability were determined.

Keywords: GA, DMFC, DAMFC, PEGDGE, PVA, Polymer Electrolyte Membrane.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyerek bu tezin hazırlanmasında emeği olan, bilgi ve tecrübelerini esirgemediğim benimle paylaşan, saygı ve sabırla her türlü fikrimi dinleyen ve destekleyen çok değerli hocam Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na en içten dileklerle teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince analizlerimin gerçekleştirilmesi sırasında her türlü yardımı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Levent AKYALÇIN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgilerinin yanı sıra, sahip oldukları üstün iyi niyetlerini her daim önüme sunan ve yardım dileklerimi hiçbir zaman geri çevirmeyen çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Emre URAZ ve Araş. Gör. Murat TAMER'e ayrı ayrı çok teşekkür ederim.

Bana olan güvenlerini ve bana duydukları sevgiyi her daim hissettiren, zorluklar karşısında dimdik durmayı öğreten, tüm eğitim hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da benden desteğini esirgemeyen her şeyden çok sevdiğim anneme, babama ve biricik kardeşim İnci ULUDAĞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Pınar ULUDAĞ
Haziran, 2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

.....
Pınar ULUDAĞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri	3
2.1.1. Alkali yakıt hücresi	3
2.1.2. Fosforik asit yakıt hücresi	4
2.1.3. Ergimiş karbonat yakıt hücresi	5
2.1.4. Katı oksitli yakıt hücresi	5
2.1.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi	6
2.1.6. Doğrudan metanol yakıt hücresi	8
3. TEMEL YAKIT HÜCRESİ HESAPLAMALARI	9
3.1. Yakıt Hücresinin Verimi	10
3.1.1. Yakıt hücresi verimindeki kayıplar	11
3.1.1.1. Aktivasyon kayıpları	12
3.1.1.2. Direnç kayıpları	13
3.1.1.3. Derişim kayıpları	13
3.1.1.4. Toplam kayıplar	13

4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ	15
4.1. Yakıt Olarak Metanol	15
4.2. DMYH'nin Hücre Bileşenleri ve Çalışma Prensibi	16
4.3. Literatürde Yer Alan Yakıt Hücresi Geliştirme Çalışmaları	18
4.4. DMYH'nin Kullanım Alanları	21
4.5. DMYH'nin Avantajları ve Dezavantajları	23
5. DOĞRUDAN ALKALİ METANOL YAKIT HÜCRESİ	25
6. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR	28
6.1. Membranlarda Aranılan Özellikler ve Kimyasal Yapı	29
6.1.1. Su tutma	30
6.1.2. İyon iletkenliği	30
6.1.3. Metanol geçirgenliği	31
6.1.4. Kimyasal dayanıklılık	31
6.1.5. Mekanik özellikler	31
7. POLİVİNİL ALKOL (PVA) TEMELLİ POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR	33
7.1. Polivinil Alkolün Fiziksel Özellikleri	33
7.1.1. Kristalleşme, erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı	34
7.1.2. Çözünürlüğü	34
7.2. Polivinil Alkolün Mekanik Özellikleri	35
7.3. Polivinil Alkolün Kimyasal Özellikleri	35
7.3.1. Çapraz bağlama	36
7.4. Kullanım Alanları	36
8. MATERYAL VE METOD	38
8.1. Alkali Polimer Elektrolit Membran Hazırlanması	38
8.1.1. Glutaraldehit (GA) kullanılarak çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması	40
8.1.2. Polietilenglikoldiglisidileter (PEGDGE) kullanılarak çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması	41
8.1.3. TiO₂ katkılı çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması	42

8.1.4. SiO ₂ katkılı çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması	43
8.2. Anot ve Katot Katalizör Tabakalarının Hazırlanması	44
9. DENEYSEL SONUÇLAR	46
9.1. GA Çapraz Bağlama Ajanı Kullanılarak Hazırlanan Anyonik Membranların Performans Ölçümü	46
9.2. PEGDGE Çapraz Bağlama Ajanı Kullanılarak Hazırlanan Anyonik Membranların Performans Ölçümü	48
9.3. TiO ₂ Katkılı Çapraz Bağlı PVA Esaslı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Performans Ölçümü	50
9.4. SiO ₂ Katkılı Çapraz Bağlı PVA Esaslı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Performans Ölçümü	51
9.5. Membranların Metanol Geçirgenliği Ölçümü	53
9.6. Membranların Su Tutma Kapasitelerinin Ölçümü	55
10.TARTIŞMA VE ÖNERİLER	57
KAYNAKÇA	59
ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alkali Yakıt Hücresi	3
Şekil 2.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi	4
Şekil 2.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	5
Şekil 2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi	6
Şekil 2.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	7
Şekil 3.1. Yakıt Hücresinde Akım Yoğunluğu Karakteristiği	12
Şekil 4.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Şematik Görünümü	17
Şekil 4.2. DMYH Çalışma Prensibinin Şematik Gösterimi	18
Şekil 4.3. MTI Micro Mobion Taşınabilir Metanol Yakıt Hücresi Güç İstasyonu	22
Şekil 4.4. Toshiba Markasına Ait Dynario Modeli Yakıt Hücresi ve Dünyanın En Küçük Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi	22
Şekil 4.5. Sony Markasına Ait Farklı Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Güç İstasyonları	23
Şekil 5.1. DAMYH'nin Yapısının Şematik Gösterimi	26
Şekil 6.1. PFSA Polimerin (Nafion®) Kimyasal Yapısı	29
Şekil 7.1. Hidroliz Derecesi ve Molekül Ağırlığının PVA'nın Özellikleri Üzerine Etkileri	33
Şekil 7.2. Polivinil Asetatın Hidroliz Reaksiyonu ve Sentezlenen PVA'nın Kimyasal Yapısı	36
Şekil 8.1. Membran Çözeltisinin Hazırlanmış Olduğu Deney Düzeneği	40
Şekil 8.2. Hazırlanan İnce Film PVA Anyonik Membran	41
Şekil 8.3. Katalizör Hazırlanmasında Kullanılan Platin-Rutenyum- Karbon ve SONO-TEK Kaplama Cihazı	45
Şekil 8.4. Hidrolik Preste Hücreye Uygun Olarak Kesilen Katalizör Tabakası	45
Şekil 9.1. $M_A= 89000-98000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 1,5 ml GA ile Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi	47
Şekil 9.2. $M_A= 145000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 1,5 ml GA Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi	47
Şekil 9.3. $M_A= 89000-98000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 3 ml PEGDGE ile Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi.....	49

Şekil 9.4. $M_A= 145000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 3 ml PEGDGE ile Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi	49
Şekil 9.5. Farklı Miktarlardaki TiO_2 Katkısının Hücre Performansına Etkisi	51
Şekil 9.6. Farklı Miktarlardaki SiO_2 Katkısının Hücre Performansına Etkisi	52
Şekil 9.7. Çapraz Bağlı PVA Matrisine 0,3 g SiO_2 Katkısında Elde Edilen Hücre Performans Eğrisi	52
Şekil 9.8. Metanol Geçirgenliği Çalışmalarında Kullanılan Manyetik Karıştırmalı Test Hücresi	53
Şekil 9.9. Diferansiyel Refraktometrede Metanol Derişimi Testi	54
Şekil 9.10. Metanol-su Derişimi Kalibrasyon Eğrisi	54
Şekil.9.11. Su Tutma Kapasitesi Deneyi	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak İdeal Potansiyelin Değişimi	10
Çizelge 8.1. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar ve Kullanım Amaçları	38
Çizelge 8.2. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Cihazlar ve Kullanım Amaçları	39
Çizelge 9.1. İki Çeşit PVA Polimerin Farklı GA Çapraz Bağlayıcı Miktarlarında Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri	46
Çizelge 9.2. İki Çeşit PVA Polimerin Farklı PEGDGE Çapraz Bağlayıcı Miktarlarında Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri	48
Çizelge 9.3. TiO ₂ Katkılı Çapraz Bağlı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri	50
Çizelge 9.4. SiO ₂ Katkılı Çapraz Bağlı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri	51
Çizelge 9.5. Ticari Nafion 117 Membran ve Hazırlanan Diğer Membranların Zamana Bağlı Olarak Metanol Geçirgenliği Değerleri	55
Çizelge 9.6. Membranların Su Tutma Yüzdeleri	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A:	Aktif yüzey alanı (cm ²)
AYH:	Alkali yakıt hücresi
CC:	Karbon kumaş
CP:	Karbon kağıt
DMYH:	Doğrudan metanol yakıt hücresi
DAMYH:	Doğrudan alkali metanol yakıt hücresi
E_{ideal} :	Standart olmayan hücre potansiyeli
E^o_{ideal} :	Standart hücre potansiyeli
E_{hücre}:	Hücre potansiyeli
E_{ohm}:	Dirençten kaynaklanan hücre potansiyeli
EKYH :	Erimiş karbonat yakıt hücresi
F:	Faraday Sabiti (96500 Coulomb/eşdeğer mol)
FAYH :	Fosforik asit yakıt hücresi
GDT :	Gaz difüzyon tabakası
i :	Akım (Amper)
I :	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
KOYH :	Katı oksit yakıt hücresi
MEB :	Membran elektrolit bileşkesi
n:	Redoks tepkimesi ile elde edilen elektronun mol sayısı
NASA :	Amerika uzay araştırmaları merkezi
P :	Güç yoğunluğu (mW/cm ²)
PEM :	Polimer elektrolit membran
PEMYH :	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
W_{el}:	Elektrik işi
α :	Yük aktarım katsayısı
η :	Verim
Δ H :	Entalpi değişimi
Δ G :	Gibbs serbest enerji değişimi
Δ S :	Entropi değişimi

1. GİRİŞ

Sanayinin gelişimi ile birlikte insanlığın enerji ihtiyacı da artmaya devam etmiştir. Geçtiğimiz yüzyılın başlarında kullanılmaya başlayan fosil kaynaklı ürünler bugün hala sanayinin ana enerji kaynağı durumundadır. Birçok jeolog, petrol ve gaz üretiminin önümüzdeki 20 yıl içerisinde tepe noktasına ulaşacağını ve daha sonra arzda azalmanın başlayacağını öngörmektedir. Dünya üzerinde kullanımının çok olması ve tükenbilir olmasından dolayı, günümüzde de örnekleri görülen savaşların büyük bir kısmı fosil enerji kaynakları ile bağlantılı anlaşmazlıklardan çıkmıştır. Ayrıca günümüzde etkileri oldukça belirgin bir şekilde hissedilen küresel ısınmanın nedeninin baş sorumlusu fosil yakıtların kullanılması sonucu ortaya çıkan zehirli gazlardır. Fosil yakıtların aynı şekilde, önlem alınmadan kullanılmaya devam edilmesi halinde enerji kaynakları ve çevre ile ilgili sıkıntılar önümüzdeki yıllarda daha büyük sorunlar meydana getirebilecek durumdadır. Bu sebeple ülkeler ve büyük enerji kuruluşları fosil yakıtların kullanımının azaltılması için anlaşmalar yapmaya ve özellikle temiz alternatif enerji kaynaklarına yönelmeye başlamıştır.

Yakıt hücresi, hidrojen ve enerji bakımından zengin diğer yakıtların yapısında bulundurduğu kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmeyi sağlayan temiz alternatif enerji çevrim sistemleridir. Bu dönüştürme sonucunda yanma ürünü olarak sadece su ve ısı ortaya çıkmaktadır. Yakıt pilleri çevreci olması, sessiz olması, hareketli parçanın az oluşu ve bakım maliyeti gerektirmemesi gibi avantajlara sahiptir.

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolite göre; fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), alkali yakıt hücresi (AYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH) ve polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) olmak üzere temel olarak beş çeşittir.

Yakıt hücreleri arasında en çok dikkat çeken tür; düşük sıcaklıklarda da yüksek verimle çalışabilen ve katı bir elektrolite sahip olan polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücreleridir. PEM yakıt hücrelerinin uygulama alanları bu özellikleri sebebiyle hibrit otomobiller, dizüstü bilgisayarlar ve yeni nesil cep telefonları gibi taşınabilir cihazlardır. Bugün bazı kuruluşlar tarafından birçok PEM yakıt hücresi prototipi geliştirilmiştir ve bu tür yakıt hücresi kullanan cihazlar az da olsa pazara girmiş bulunmaktadır.

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi sistemi ile enerji üretim sürecinde birbirine bağımlı birçok fiziksel, kimyasal ve elektronik işlem bir arada yürümektedir.

Yakıt hücrelerinin gösterdiği performans genel olarak sıcaklık, basınç, yakıt derişimi, katalizör yüklemesi ve membranın yapısı gibi birçok değişkenden etkilenir. Bu parametrelerde iyileştirilmenin sağlanması, yeni tasarımların oluşturulması ve birçok farklı malzemenin hücre performansına olan etkisinin incelenmesi ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinin farklı bir türü olan doğrudan metanol yakıt hücrelerinin (DMYH) performans kısıtlamalarına çözüm sağlayan doğrudan alkali metanol yakıt hücresi (DAMYH) üzerinde durulmuştur. DAMYH için polivinil alkol bazlı çapraz bağlı anyonik polimer elektrolit membranlar üretilmiş, üretilen membranlara nano dolgu malzeme katkısı yapılarak membranların metanol geçirgenliği ve su tutma kapasitesi gibi özelliklerinin nasıl etkilendiği incelenmiş, iki farklı çapraz bağlama ajanı (glutaraldehit ve polietilenglikoldiglisidileter) ve iki farklı nano dolgu malzemesi (titanyum dioksit ve silisyum dioksit) kullanılarak üretilen bu membranların doğrudan alkali metanol yakıt hücresinde gösterdiği hücre performansları belirlenerek her bir membrana ait polarizasyon eğrileri çizilmiştir.

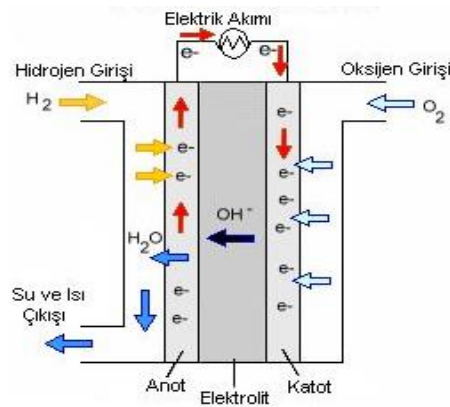
2. YAKIT HÜCRELERİ

2.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, elektrolit türü, hücre işletme sıcaklığı, yakıtın beslenme şekli, yakıtın hücrenin içinde veya dışında işlenişi gibi farklı özelliklerine bağlı olarak değişik şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt hücrelerinin en yaygın sınıflandırılması hücrenin içinde kullanılan elektrolit türüne göre yapılan sınıflandırmadır. Bunların yanı sıra biyolojik yakıt hücreleri, redoks yakıt hücreleri ve metal/hava hücreleri gibi son zamanlarda geliştirilmekte olan farklı birçok yakıt hücresi çeşidi bulunmaktadır. İşletim sıcaklıklarına göre yapılan sınıflandırmaya göre altı farklı yakıt hücresi çeşidi bulunmaktadır [1].

2.1.1. Alkali Yakıt Hücresi

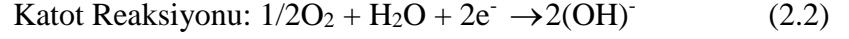
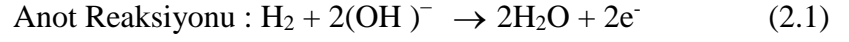
En eski ve en basit yakıt hücresi alkali yakıt hücresidir. NASA tarafından uzay uygulamalarında kullanılmıştır. % 70'e varan verimlere ulaşabilmektedirler. Bu tip yakıt hücrelerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır. İçerdiği potasyum hidroksit miktarına göre çalışma sıcaklığı değişir. % 85 KOH içerenleri yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 250°C), % 35–50 KOH içerenleri ise daha düşük (<120°C) sıcaklıklarda çalışır. Elektrolit bir kalıp, genelde amyant, içerisinde tutulur. Anotta hidrojen hidroksil iyonları (OH^-) ile birleşerek su buharı oluşturur. Bu reaksiyon sırasında elektron üretilir. Katot reaksiyonu sonucunda oksijen, su ve elektronlar hidroksil iyonu üretir ve bu iyonlar Şekil 2.1'de görüldüğü üzere tekrar anoda gönderilir.



Şekil 2.1. Alkali Yakıt Hücresi [1]

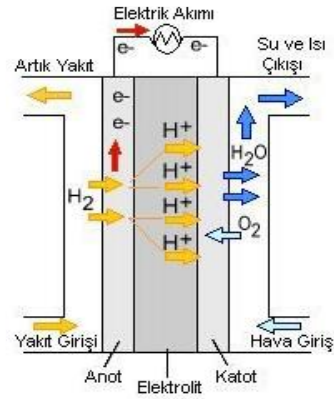
Farklı çeşitte birçok materyal katalizör olarak kullanılabilir. Çok az miktarda bile olsa karbondioksit (CO_2) elektrolit için çok zararlıdır. Salınan karbondioksit KOH ile

reaksiyona girerek potasyum karbonat (K_2CO_3) oluşturur ve elektrolitin yapısını değiştirir [1].

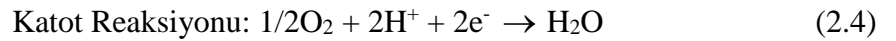
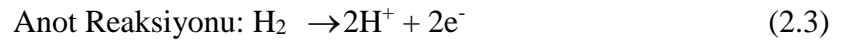


2.1.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi

Bu tip hücrelerde elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanılır. 150 – 220 °C gibi orta derecedeki sıcaklıklarda çalışır. Yaklaşık % 40-45 verimle elektrik üretmek mümkündür. Anotta hidrojen gazı, hidrojen iyonları ve elektronları üretmek için iyonize olur. Elektronlar anottan katoda bir dış devre yardımıyla iletilir. Hidrojen iyonları katoda sıvı fosforik asit elektrolit vasıtası ile iletilir. Katotta ise oksijen, hidrojen iyonları ve elektron ile reaksiyona girerek su oluşturur. (Bkz. Şekil 2.2) Düşük sıcaklıklara inildikçe fosforik asidin iyon iletkenliği azalır. Anotta ve katotta katalizör olarak platin (Pt) kullanılır. Kullanılan yakıtın CO içermesi performansı kötü etkiler. Fosforik asit yakıt hücreleri fazla ağır olduğundan araçlar için uygun değildir [1].

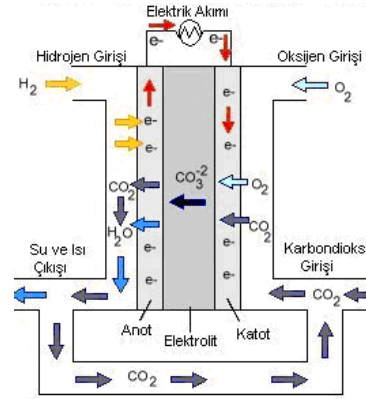


Şekil 2.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi [1]

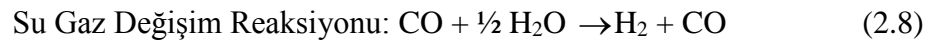
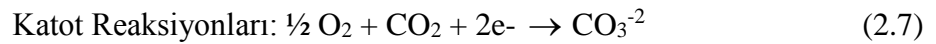
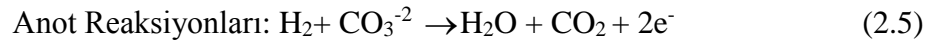


2.1.3. Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi

Elektrolit olarak lityum alüminyum oksit (LiAlO_2) ve seramik kalıp içerisinde tutulan erimiş alkali karbonatların kullanıldığı yakıt hücresi çeşididir. $600 - 700^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında çalışır. Bu sıcaklıklarda alkali karbonatlar yüksek derecede iletken ergimiş tuzlara dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda çalıştığından dolayı katalizör olarak pahalı materyallere gerek yoktur. Anotta Nikel (Ni) ve katotta Nikel oksit (NiO) kullanılır. Metan ve buhar, yakıt hücresi içerisinde hidrojen zengin gaz fazına dönüştürülerek kullanılabilir. Katotta karbondioksit (CO_2) kullanılır. Karbondioksit, oksijen gazı ile karbonat (CO_3^{2-}) iyonlarını oluşturur. Elektrolit üzerinden anoda geçen karbonat iyonları burada hidrojen iyonları ile birleşerek su ve CO_2 oluşturur ve iki elektron serbest bırakılır (Bkz. Şekil 2.5). Ergimiş karbonat yakıt hücreleri % 50'lere varan verimlere ulaşabilirler [1].



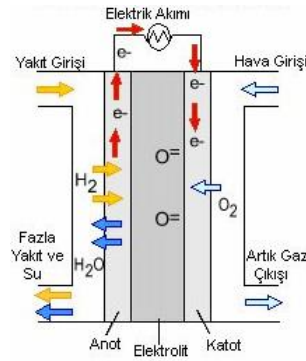
Şekil 2.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi [1]



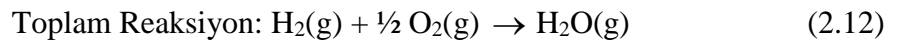
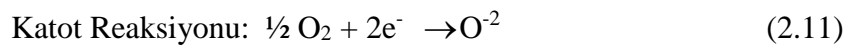
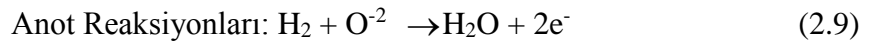
2.1.4. Katı Oksitli Yakıt Hücresi

Katı oksitli yakıt hücrelerinde elektrolit, katı, gözeneksiz ve itriyum oksit (Y_2O_3) içeren zirkonyum dioksitten (ZrO_2) oluşmaktadır. Saf zirkonyum yalıtkan olduğu halde itriyum oksit (Y_2O_3) ilavesi ile iletkenlik özelliği gösterir. Atmosfer basıncında çok yüksek (yaklaşık 1000°C) sıcaklıklarda çalışır. Farklı membran teknolojisine sahip daha düşük sıcaklıklarda çalışan modelleri de bulunmaktadır. Atık gazların yüksek

sıcaklıklarda olması sebebiyle kojenerasyon uygulamaları için uygundur. Yüksek sıcaklık sebebiyle pahalı katalizörlerin kullanılması gerekmez ve yakıt, hücre yığını içerisinde ıslah edilebilir. O^{2-} iyonları katı bir elektrolit üzerinden katottan anota aktarılır. Bu iyonlar anotta CO ve H_2 içeren yakıt ile birleşerek elektron oluştururlar. (Bkz. Şekil 2.4) Anotta CO kullanılması sebebiyle doğalgaz, benzin, dizel ve kömür gazı gibi birçok yakıt kullanılabilir. Sıvı bir elektrolit bulunmaması sebebiyle bir karıştırıcıya gerek duyulmaz ve elektrotların yüzmesi, elektrolitin buharlaşması ve katalizörlerin ıslanması gibi problemler yoktur. Elektrik verimleri %50'ye kadar çıkabilir [1].



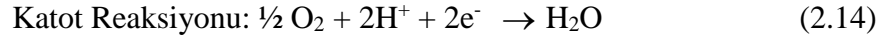
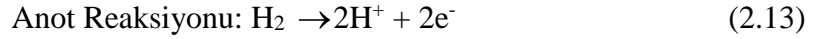
Şekil 2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi [1]



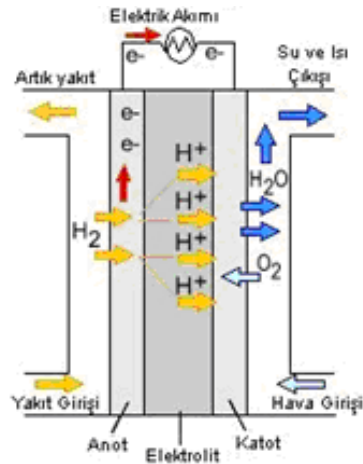
2.1.5. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMYH), proton değişim membranlı yakıt hücresi veya iyon değişim membranlı yakıt hücresi olarak da adlandırılmaktadır. İlk önemli uygulama 1950'li yıllarda General Electric tarafından 1 kW'lık güç üretebilen PEMYH'nin Gemini uzay araçlarında kullanılmasıdır [1]. PEM yakıt hücrelerinde, elektrotlar karbon yapılı olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer membrandır. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. Hidrojen anot üzerine akarken, elektrot yüzeyinde hidrojen H^+ iyonlarına (proton) ve elektronlarına ayrılır. Oluşan hidrojen iyonları ince

membrandan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektrotlar dış devreden geçerek güç oluştururlar. Havadan sağlanan oksijen katot üzerinde hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek suyun oluşmasını sağlar (Bkz. Şekil 2.5). PEMYH'nde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) yüksek güç yoğunluğu ve yüksek enerji dönüşüm verimi, az yer kaplaması, hafiflik ve düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle özellikle taşıtlarda ve taşınabilir cihazlarda tercih edilmektedir. Nafion® gibi perflorosülfonik asit bazlı polimer membranlar, sahip oldukları kimyasal, mekanik özellikler PEMYH'inde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ancak Nafion® membranların yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin düşmesi ve pahalı olmaları nedeniyle alternatif membran malzemeleri geliştirmeye yönelik yoğun çalışmalar devam etmektedir [2].



Şekil 2.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi [1]

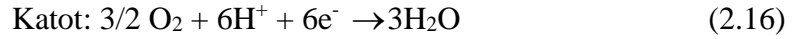
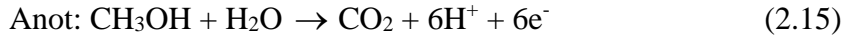
Bu tip yakıt pillerinde elektrolit, florlanmış sülfonik asit polimer veya diğer benzer bir polimer iyon değişim membranıdır. Bu membran su ile ıslatıldığında çok iyi bir proton iletici haline gelir. Düşük sıcaklıklarda çalışır (yaklaşık 90°C), yüksek güç yoğunluğuna sahiptir ve otomobiller gibi hızlı ilk çalışma gerektiren yerlerde kullanılabilir. Düşük sıcaklıkta çalışması sebebiyle pahalı katalizörler, genellikle platin gereklidir. Katalizör zehirlenmesi ve kalıcı hasar verebilmesinden dolayı kullanılacak

hidrojen CO içermemelidir. Membranın belirli bir nem içeriğine sahip olması gerektiğinden dolayı hücre buharlaşma ile kaybolan suyun üretilen sudan fazla olmayacağı bir sıcaklıkta çalıştırılmalıdır [2].

2.1.6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH), PEM yakıt pillerinin bir çeşidi olmakla beraber, bir ön reformlamaya ihtiyaç duyulmadan metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan bir yapıya sahiptir. Metanol, anotta CO₂ ve hidrojen iyonlarına dönüştürülür. Bu aşamadan sonra hidrojen iyonları standart PEM yakıt hücrelerinde izledikleri yoldan oksijen ile reaksiyona girer.

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



Bu hücreler, PEM yakıt hücrelerinden daha düşük bir çalışma sıcaklığına sahip olup verimleri % 40 civarındadır. Sıvı yakıt kullanımına imkan sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olması DMYH'lerinin önemli avantajlarıdır. Fakat metanolün düşük sıcaklıkta CO₂ ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt hücrelerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, maliyette önemli miktarda bir artışa neden olmakta ve bu özellik DMYH için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bir diğer dezavantajı ise metanol oksidasyon reaksiyon kinetiğinin asidik ortamda yavaş gerçekleşmesidir [3]. Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda doğrudan metanol yakıt hücrelerinin dezavantajlarını ortadan kaldırabilmek için bazik ortam sağlayan doğrudan alkali metanol yakıt hücreleri üzerinde yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında da doğrudan alkali metanol yakıt hücreleri ve bu tip hücreler için polimer elektrolit membranlar geliştirildiği için ilerleyen kısımlarda pasif doğrudan alkali metanol yakıt hücrelerinden (PDAMYH) daha ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

3. TEMEL YAKIT HÜCRESİ HESAPLAMALARI

Sabit sıcaklık ve basınçta çalışan bir yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum elektrik işi elektrokimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile belirlenir.

$$W_{el} = -\Delta G_{el} \quad (3.1)$$

Gibbs ifadesi ise;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

Bir yakıt hücresi tarafından yapılan iş, hücrede olan akı miktarı ile bu akıya sebep olan potansiyel farkın (E) çarpımından elde edilir. Hücrede olan akı ise reaksiyon için gereken elektronun mol sayısı ile her mol elektrondaki Coulomb sayısının çarpımı ile elde edilir.

$$W_{el} = -\Delta G = nFE \quad (3.3)$$

Standart durumdaki Gibbs serbest enerji bağıntısı G^0 ise denklem 3.4'te yer aldığı şekilde gösterilir.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (3.4)$$

Genel bir $\alpha A + \beta B \rightarrow cC + \delta D$ reaksiyonu için Gibbs serbest enerji değişimi denklem 3.5'te verilmiştir [2].

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad (3.5)$$

$[x]$ – x bileşenin aktivasyon enerjisi E , G^0 yerine denklem 3.3 ve 3.4'deki ifadeler kullanılarak denklem 3.6'nın türetilmesi ile hesaplanabilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{[C]^c \cdot [D]^d} \quad (3.6)$$

Bu denklem Nernst potansiyel denklemidir. Buradaki E^0 ideal standart potansiyeli göstermektedir. Bu denklemin sonucu olarak tepkenlerin aktivasyon enerjisi arttığında potansiyel artmakta, ürünlerin aktivasyon enerjisi arttığında potansiyel azalmaktadır diyebiliriz. Standart koşullardaki ideal potansiyel bilinirse bu denklemler kullanılarak diğer sıcaklık ve basınçlardaki ideal potansiyel de hesaplanabilir.

H_2 / O_2 yakıt pilinin ideal standart potansiyeli çıkışta su sıvı halinde ise 1,229 V çıkışta su buhar halindeyse 1,18V dur. İdeal standart potansiyel çalışma sıcaklığına göre değişiklik göstermektedir. Çizelge 3.1’de çalışma sıcaklıklarına göre ideal standart potansiyelin değişimi görülmektedir.

Çizelge 3.1. Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak İdeal Potansiyelin Değişimi [3]

Sıcaklık	25°C	80°C	<80°C	100°C	205°C	650°C	1100°C
Yakıt Hücresi Türü	-	PEMFC	DMYH	AYH	FAYH	EKYH	KOYH
İdeal Voltaj (V)	1.23 (sıvı su)	1.23-1.18	0,5-0,8	1,0-1,1	1.1-1.2	1.0-1.1	1.0-0.9

3.1. Yakıt Hücresinin Verimi

Enerji dönüştürücüdeki ısı verim yararlı enerjinin reaksiyon sonucu ortaya çıkan kimyasal enerjiye oranı ile belirlenir.

$$\eta = \frac{E}{\Delta H} \quad (3.7)$$

Bir elektrokimyasal dönüştürücünün ideal durumunda, reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim kullanılabilir elektrik enerjisidir. Tersinir olarak çalışan bir yakıt hücresinin ideal verimi denklem 4.8’den hesaplanır [2].

$$\eta_i = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFV}{\Delta H} \quad (3.8)$$

Yakıt hücresinin çalışma esnasında ideal voltajı, yakıt hücresi içerisindeki kayıplar nedeniyle η_g değerine düşer. Bu durumda gerçek verim denklem 4.9 kullanılarak bulunur.

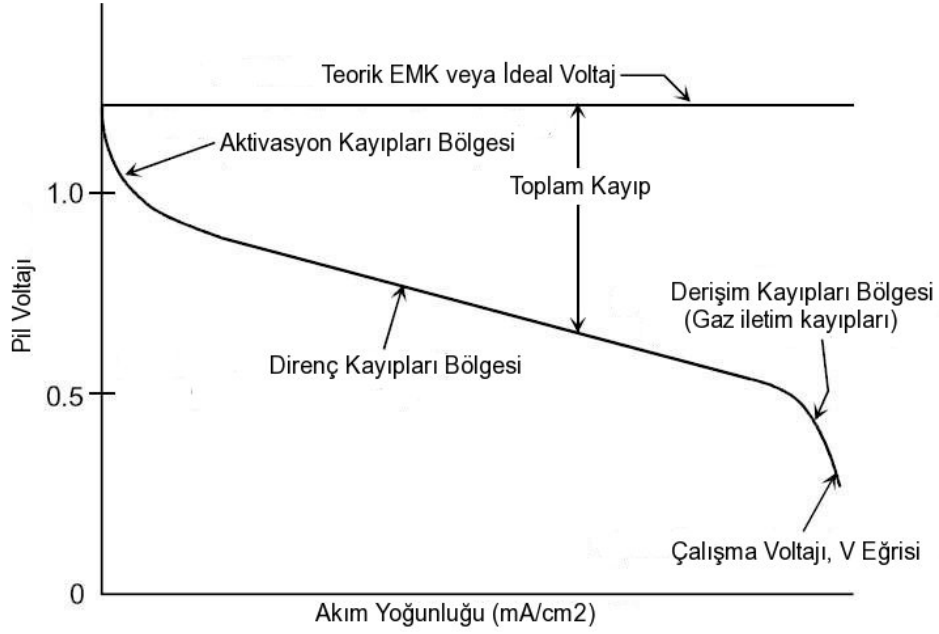
$$\eta_g = \frac{-nFV_g}{\Delta H} \quad (3.9)$$

Çalışma voltajının ideal voltaja oranı ideal voltaja göre verim ifadesini verir (Bkz. denklem 4.10).

$$\eta_v = \frac{V_g}{V} \quad (3.10)$$

3.1.1. Yakıt hücresi verimindeki kayıplar

Yakıt hücrelerinde katalizör katmanında aktivasyon kayıpları, çift kutuplu plakalarda ve elektrotta elektron kaybı, proton değişim membranında proton kaybı, direnç kayıpları ve derişim kayıpları gibi kayıplar sebebiyle gerçek performans, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi ideal performanstan farklı bir eğri çizer. Bu eğri Tafel eğrisi olarak adlandırılır.



Şekil 3.1. Yakıt Hücresinde Akım Yoğunluğu Karakteristiği [4]

3.1.1.1. Aktivasyon kayıpları

Aktivasyon kayıpları, elektrot üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarda iyonların nasıl oluştuğu ve oluşma hızları ile alakalı bir büyüklüktür. Reaksiyonlarda elektronların alınması veya verilmesi durumunda gaz ile katalizör yüzeyindeki atomlar karşılaşır. İyonların oluşması için gaz içerisindeki bağların kırılması, bir ürün oluşturmak için yeni bağlar oluşması gerekir. Yani reaksiyonların oluşması için aktivasyon enerjisi harcanmalıdır. Bu işlemler için gereken enerjiler ve elektron / proton kayıpları aktivasyon kayıplarını oluşturur. Aktivasyon kayıpları yarı deneysel Tafel denklemi ile belirtilir (Bkz. denklem 3.11).

$$\eta_{akt} = \frac{R.T}{\alpha.n.F} \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.11)$$

Reaksiyonlar, katotta anottakine göre daha yavaş ilerlediği için katotta aktivasyon kayıpları daha fazladır. Düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerinde aktivasyon kayıpları yüksektir. Aktivasyon kayıpları gaz-elektrot-elektrolit ara yüzeyinin çok iyi ayarlanması ile azaltılabilir. Ayrıca daha gelişmiş katalizör kullanılması, elektrot yüzeyinde pürüzlülüğün artırılması, tepkenlerin derişimlerinin artırılması, sıcaklığın ve basıncın artırılması aktivasyon kayıplarını azaltır [5].

3.1.1.2. Direnç kayıpları

Elektrolitteki iyonların akışına karşı olan direnç ve elektrot materyallerinde elektron akışına karşı oluşan dirençler direnç kayıplarını oluşturur. Yakıt hücresi voltaj akım karakteristiğinde aktivasyon kaybından sonra konsantrasyon kayıpları belirgin olana kadar lineer olarak devam eder ve denklem 3.12 ile hesaplanır.

$$\eta_{ohm} = i.R_{pil} \quad (3.12)$$

Elektrolitteki kayıplar daha fazladır. Bu kayıplar elektrolitin iyon iletkenliğini artırarak ve elektrotlar arasındaki mesafeyi kısaltarak azaltılabilir.

3.1.1.3. Derişim kayıpları

Yakıt hücresinde akım başladıktan sonra çevreleyen materyalin akışkanın ilk derişim değerini koruyamaması sebebiyle bir potansiyel kaybı oluşur. Ayrıca gazların elektrot gözeneklerinde yavaş yayılması, tepkenlerin/ürünlerin erimesi veya bozunması, tepkenlerin/ürünlerin elektrolit üzerinden elektrokimyasal reaksiyon bölgesinin içine veya dışına kaçması derişim kayıplarını artırır. Derişim kayıpları denklem 3.13 yardımı ile hesaplanır.

$$\eta_{der} = \frac{R.T}{n.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.13)$$

Derişim kayıpları, saf hidrojen ve oksijen kullanılması, elektrolitin karıştırılması veya sıcaklığın artırılması ile iyonik difüzyon artırılarak azaltılabilir. Ayrıca yakıt hücresinin çalışması sırasında hidrojenin bir kısmı anottan ayrılıp membran üzerinden katot tarafına geçerek doğrudan oksijenle reaksiyona geçer. Bu durumda su üretilir fakat akım çıkışı olmaz. Aynı miktarda hidrojenden daha az güç üretilmiş olur. Bu olaya “yakıt karşıt geçişi” veya “iç akımlar” denir.

3.1.1.4. Toplam kayıplar

Yakıt hücrelerinde anot ve katot elektrotlarında aktivasyon ve derişim kayıpları oluşur. Toplam kayıp, anot ve katot tarafları için aktivasyon ve derişim kayıplarının toplamı ile hesaplanır. Toplam kayıplar elektrot potansiyellerinin değerini değiştirirler.

$$\eta_{anot} = \eta_{akt.,a} + \eta_{der.,a} \quad (3.14)$$

$$\eta_{katot} = \eta_{akt.,k} + \eta_{der.,k} \quad (3.15)$$

$$V_{elektrot} = E_{elektrot} \pm \eta_{elektrot} \quad (3.16)$$

$$V_{anot} = E_{anot} \pm \eta_{anot} \quad (3.17)$$

$$V_{katot} = E_{katot} \pm \eta_{katot} \quad (3.18)$$

4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinin anot tarafında doğrudan beslenen metanol-su karışımı ile katot tarafından beslenen oksijen, anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak, seçiciliğe sahip polimer elektrolit membrandan geçerek katoda geçmekte ve katot üzerinde aktif veya pasif şekilde beslenen oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen elektronlar, iletken malzeme ile oluşturulan dış devre geriliminin oluşmasını sağlar ve elektrik üretimine imkân verir.

DMYH için çalışma sıcaklık aralığı 50–120°C arasındadır. Bu düşük sıcaklık aralığı ve metanolün depolanabilirliğinin kolaylığı doğrudan metanol yakıt hücrelerini uygulamada avantajlı kılmaktadır.

DMYH çalışması esnasında reformlayıcı/dönüştürücü gibi ekstra sistemlere ihtiyaç duymadığından oldukça küçük boyutlarda ve basit yapılıdır. Ayrıca yakıt olarak kullandığı metanolün hacimsel olarak hidrojen yoğunluğu fazladır ve depolanabilir olması en büyük avantajıdır. Bu avantajlarından dolayı DMYH taşıt uygulamaları ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı diğer yakıt hücrelerine göre daha uygundur [4].

4.1. Yakıt Olarak Metanol

Metil alkol, CH_3OH formülü ile gösterilen, berrak, süspansiyon halinde safsızlıklar içermeyen, su ile her oranda karışabilen sıvı bir organik bileşiktir. Saf metanol parlak olmayan mavimsi bir alevle yanar. Bütün organik çözücülerde her oranda çözünür. Molekül ağırlığı 32.04 g/mol'dür. Molekülde ağırlıkça karbon (C) yüzdesi % 37.49, hidrojen (H) yüzdesi % 12.58, oksijen (O) yüzdesi % 49.94'dür. 1923 yılında, BASF için çalışan Alman kimyacı Matthias Pier, kömürden elde edilmiş karbon monoksit ve hidrojen karışımını, sentetik amonyak üretmek üzere hidrojen kaynağı olarak kullanırken, metanol elde edilen bir proses geliştirmiştir. Bu proseste bir çinko kromat katalizör olarak kullanılmakta ve 300 ila 1000 atm arasında basınç, yaklaşık 400 °C sıcaklık gibi son derece zorlu koşullara ihtiyaç duyulmakta idi. Modern metanol üretimi daha düşük basınç altında çalışabilen katalizörlerin kullanılmasıyla daha verimli hale getirilmiştir.

Sanayide hammadde olarak kullanılan metanol, doğal gaz, kömür, vb. veya atıkların hammadde olarak kullanıldığı prosesler yardımıyla üretilmektedir. Bununla birlikte metanol, doğada pektinin pektolitik enzimlerle (pektin esteraz) parçalanması sonucu da meydana gelmektedir. Metanol içerisinde metil alkol bulunan, odun, kömür gibi fosil yakıtların ısı altında damıtılmaları yolu ile doğalgaza birtakım distilasyon işlemleri uygulanarak veya CO ve H₂'nin katalitik ortamda sentezleri sonucunda elde edilir.

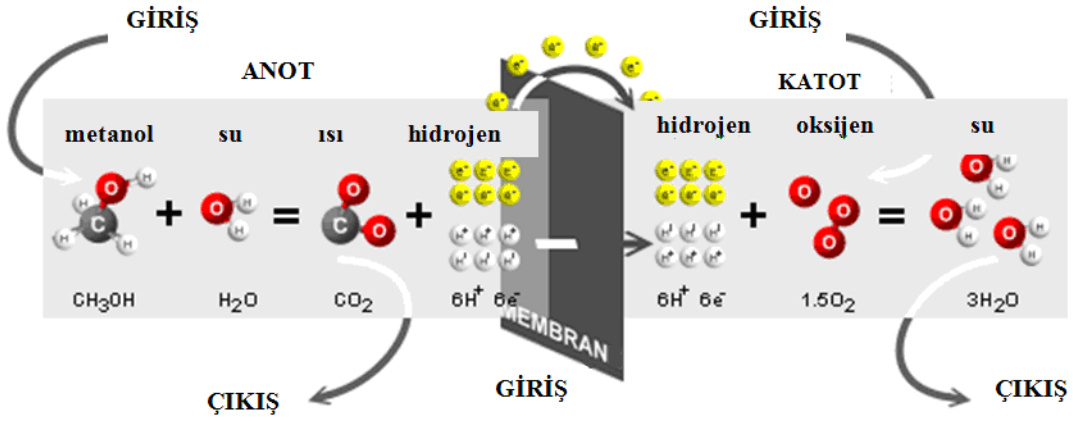
Biokütleden metanol üretimi için uzun yıllardır çalışmalar yapılmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen metanol, yakıt hücresi ile çalışan otomobiller için gelecekte tercih edilen yakıt olarak görünmektedir.

Metanolün yakıt olarak kullanılmasının birçok üstünlükleri vardır. Metanol de tıpkı benzin gibi oda sıcaklığında sıvı bir maddedir. Yani benzin istasyonlarında önemli bir değişikliğe gerek duyulmadan tüketiciye kolaylıkla sunulabilmektedir. Taşıtlarda metanol için gerekli yakıt deposu hidrojeninkinden çok daha küçük ve hafiftir.

Su ile her oranda karışabilen ve biyolojik olarak mikroorganizmalar tarafından karbon ve oksijen kaynağı olarak kullanılmak üzere çok çabuk indirgenebilen bir yapıda olması metanolün çevre kirliliğine neden olacak seviyelerde birikemeyeceğini göstermektedir [4].

4.2. DMYH'nin Hücre Bileşenleri ve Çalışma Prensipleri

DMYH sırası ile anot hücre duvarı, anot akım dağıtıcı, membran elektrot grubu ve katot akım dağıtıcı ve katot hücre duvarından oluşmaktadır. Membran elektrot grubu doğrudan metanol yakıt hücresinin kalbidir. Membran elektrot grubu da sırasıyla sızdırmaz conta, anot katalizör tabakası, polimer elektrolit membran, katot katalizör tabakası ve sızdırmaz contadan oluşmaktadır. Doğrudan metanol yakıt hücreleri oldukça basit yapıları enerji sistemleridir.

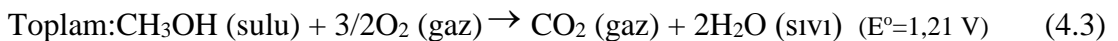
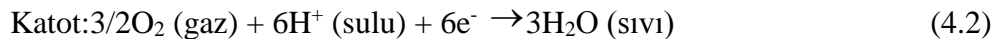
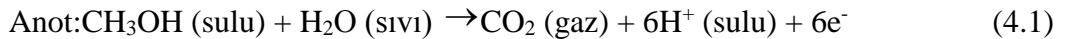


Şekil 4.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Şematik Görünümü [7]

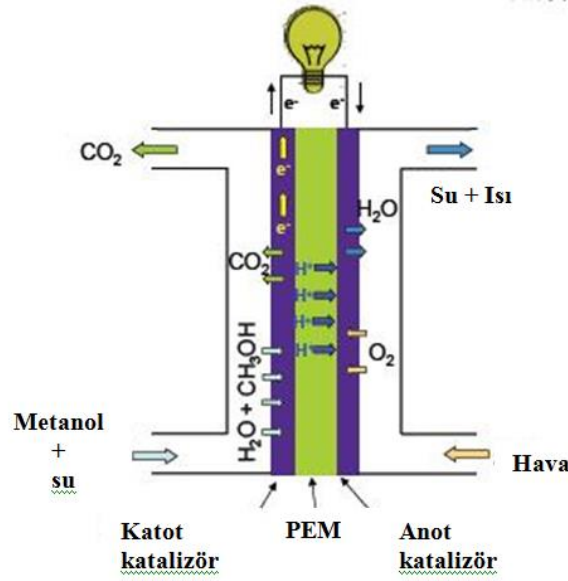
Herhangi bir ayrıştırıcıya/dönüştürücüye/reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, doğrudan besleme ile metanol kullanılan yakıt hücresi çalışma prensibi olarak proton değişim membranlı yakıt hücresine benzemektedir.

Yakıt hücresinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekilde gerçekleşmektedir. Öncelikle sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı ile katot üzerinde oluşan su, anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit membrandan geçerek katoda göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır [6-7]. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır.

Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir;



Doğrudan metanol yakıt hücresinin yapısının ayrıntılı olarak gösterildiği Şekil 4.2’de reaksiyon girdileri, ürünleri ve izledikleri yol gösterilmiştir.



Şekil 4.2. DMYH Çalışma Prensinin Şematik Gösterimi [8]

4.3. Literatürde Yer Alan Yakıt Hücresi Geliştirme Çalışmaları

Doğrudan metanol yakıt hücreleri yakıt olarak atmosferik koşullarda sıvı formda olan metanolü kullanması ve diğer yakıt hücrelerinde olduğu gibi hidrojen depolama problemi olmaması nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlar için en uygun yakıt hücresidir. Basit ve güvenilir olmasına rağmen hidrojeni doğrudan kullanan yakıt hücrelerinden daha düşük verime sahiptir. DMYH'nin performansını arttırmak için yakıt hücresi tasarımının iyileştirilmesinin yanında asıl olarak membran elektrot grubu bileşenlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

DMYH uygulamalarında hava yakıt hücresine bir kompresör yardımıyla veya doğal taşınım ile verilmektedir. Doğal taşınım ile hava beslenen yakıt hücrelerine pasif yakıt hücreleri adı verilir. Portatif uygulamalar için havayı soluyan pasif doğrudan metanol yakıt hücreleri (PDMYH) pompa gücüne ihtiyaç duymadığı için cazip hale gelmiştir. Fakat hava soluyan PDMYH'lerde katotta oluşan suyu uzaklaştırma problemi bu yakıt hücrelerinde önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır [8].

Havanın sistem içinde sirkülasyonu için bir fan veya kompresör kullanılması her ne kadar üretilen gücün bir miktarının harcanmasına neden olsa da sistem performansının artmasına ayrıca katot tarafında oluşan suyun ve sızıntı metanolün uzaklaştırılmasında katkıda bulunmaktadır. Doğrudan metanol yakıt hücreleri uygulamaları cep telefonu, laptoplar gibi taşınabilir cihazlar için düşünüldüğü için

ortam sıcaklığında yüksek performansla çalışabilmeleri büyük önem taşımaktadır. Literatürde DMYH'nin çeşitli çalışma koşullarında performansını ölçen bir çok çalışma mevcuttur.

Oedegaard atmosferik basınçta çalışma sıcaklığını oda sıcaklığından 80°C'ye kadar değiştirerek DMYH'nin performansını ölçmüştür. Artan sıcaklıkla anot ve katotta reaksiyon hızı artmış fakat katot bölgesine su ve metanol geçişi hızlanmıştır. Katot bölgesine geçen metanolün tamamına yakınının su ve CO₂'e dönüştüğü gözlenmiştir. Katot bölgesine bir miktar CO₂ gazının da difüzyonla geçtiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta metanol geçişinin hücre performansını önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir. Aynı şekilde çok hücreli DMYH sistemi üzerinde yaptıkları çalışmalarda da katot yüzeyinde su oluşumu ve metanol geçişi gibi sebeplerin performansı sınırlandığı tespit edilmiştir. [9]

Siemens grubu doğrudan metanol yakıt hücrelerinin performansının yükseltilmesi ve ticarileşebilmesi için birçok çalışmalar yapmışlardır. Grup, yüksek sıcaklık ve basıncında çalışan bir DMYH geliştirilmiş ve 200mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta güç yoğunluğunun 50mW/cm² değerine kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Geliştirilen membran elektrot grubunda katottaki 4mg Pt değeri sabit tutularak performansta bir düşme olmadan anottaki metal yüklemesini 1mg PtRu/cm²'ye kadar düşürebilmişlerdir.

Yapılan deneyler, sızdırmazlık ve iyi bir kontak sağlanması durumunda sistem boyutları büyütüldüğünde de küçük test hücresinde elde edilen sonuçlara ulaşılabileceğini göstermiştir. Örneğin grup sistem boyutlarını 550 cm² kadar çıkarmış fakat performansta herhangi bir düşme görülmemiştir. Yakıt işlemcilerle gerek duyulan diğer yakıt hücreleriyle kıyaslandığında daha hızlı devreye girme özelliği ile ön plana çıksa da doğrudan metanol yakıt hücrelerinin alternatif olarak kullanılabilmesi için güç yoğunluğunun daha da artırılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Güç yoğunluğunun artırılması için anot katalizörünün katalitik aktifliğinin artırılması ve elektrot yapısının optimize edilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca DMYH performansının artırılması metanol geçişinin azaltılması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. [10]

Scott ve ark. tek hücreli doğrudan metanol yakıt hücresi performansını etkileyen faktörlerin ve bunların hücre voltajı ve akım yoğunluğu üzerindeki etkilerinin tam olarak anlaşılması için sistem temellerini esas alan bir matematik model geliştirmiş ve matematiksel model nümerik olarak çözmüşlerdir. Nümerik sonuçlar sabit akım

yoğunluğunda çalışma sıcaklığındaki artışın, güç yoğunluğu ve hücre potansiyelini artırdığını göstermiştir. DMYH'nin kabul edilebilir performansının 80°C'de gaz formundaki metanolla sağlanabileceğini gösterilmiştir. [11]

Xie ve ark. Motorola laboratuvarlarında cep telefonu vb cihazlarda kullanılmak üzere 1-2W arasında mikro doğrudan metanol yakıt hücresi prototipleri geliştirmişlerdir. Toplam sistem veriminin %20 olduğu 2 Wattlık sistemde 490W-saat/kg ve 368W-saat/l enerji yoğunlukları elde edilmiştir. Yakıt kartuşunda ise 812W-saat/l enerji yoğunluğuna ulaşılmıştır. Prototipler 2 hafta sürekli çalıştırılmış ve verimde önemli bir azalma gözlenmemiştir. Yapılan çalışmada ayrıca hava beslemesinin periyodik olarak kesilmesinin sistem ömrünü uzatmadığı da belirlenmiştir.

Küçük doğrudan metanollu yakıt hücrelerinde hava mini fanlar yardımıyla sağlanabileceği gibi katot tarafı açılarak havanın sisteme doğal yolla ulaşması da sağlanabilir. İkinci sistem genellikle pasif DMYH sistemi olarak gruplandırılmaktadır. Pasif doğrudan metanol yakıt hücrelerinde pompa ve hava üfleyici veya fanlar bulunmadığından sistem, daha basit ve kompakt oluşuyla dikkat çekmektedir. Ayrıca fansız sistemlerde gürültü ve titreşim önemli derecede azalmaktadır. Fakat katodun havayı pasif olarak soluması oluşan suyun uzaklaşmasına yeterli olmadığı için performansı olumsuz etkilemektedir. [12]

Literatürde pasif DMYH sistemleri üzerinde birçok çalışma vardır. Kim ve ark. [13] tek hücreli bir pasif sistem üretip test etmiştir. Liu ve ark. [14] sinterlenmiş paslanmaz çelik ızgaraları gaz difüzyon tabakası olarak pasif doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanmıştır. Chen ve Zhao [15] ise pasif doğrudan metanol yakıt hücreleri için çalışma parametrelerinin güç yoğunluğu üzerine etkilerini üzerine araştırmışlardır.

Shimizu ve ark. 36 cm² aktif alana sahip oda sıcaklığında çalışan bir pasif doğrudan metanol yakıt hücresini geliştirmiş ve performansını ölçmüşlerdir. Bu yakıt hücresinde ve oksijen dış ortamdan (havadan) alınmakta, metanol ise yakıt rezervuarından sağlanmaktadır. Sistem 0,5-4M metanol konsantrasyonunda denenmiş ve 4M metanol konsantrasyonunda 11 mW/cm² enerji yoğunluğuna ulaşılmıştır. Sonuçta 36 cm² aktif alana sahip bu prototipin cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir iletişim sistemlerinde kullanılabileceği ifade edilmiştir. [16]

Bae ve ark. metanol konsantrasyonu, elektrotlardaki katalizör yükünün, yakıt ve hava sağlama modlarının pasif doğrudan metanol yakıt hücresi performansına etkilerini deneysel olarak incelemişlerdir. Ayrıca DMYH'in performansının zamanla değişimi

gözlenmiştir. Pasif yakıt hücresinde, aktif yakıt hücresine göre daha yüksek metanol konsantrasyonu ve katalizör yükü kullanılmıştır. Ortam basıncında çalışan tek hücreli DMYH ile 5M metanol solüsyonu ve her iki elektrotta 8 mg/cm² katalizör yükü kullanarak 45 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Ayrıca pasif hücrede katot üzerinden hava üfleminin hücre sıcaklığını düşürdüğü için hücre performansını olumsuz etkilediğini görmüşlerdir. Uzun süreli çalışma şartlarında sisteme kompresörle hava besleme yerine pompa ile metanol beslemesinin performans üzerinde daha etkin olduğu gözlenmiştir. [17]

4.4. DMYH'nin Kullanım Alanları

DMYH taşınabilir elektronik cihazlar için şarj edilebilir pillere alternatiftir. Metanolün enerji yoğunluğu (5540 W-saat/kg) şu anda en gelişmiş şarj edilebilir pillerde kullanılan lityum polimer ve lityum iyon pillerinin (600 W-saat/kg) yaklaşık 10 katı kadardır. DMYH'nin taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı durumunda bu cihazların şarj edilme problemi tamamen ortadan kalkacaktır. Yakıt bittiğinde şarj etme yerine sadece yakıt kartuşu değiştirilerek sürekli enerji sağlamak mümkün olacaktır.

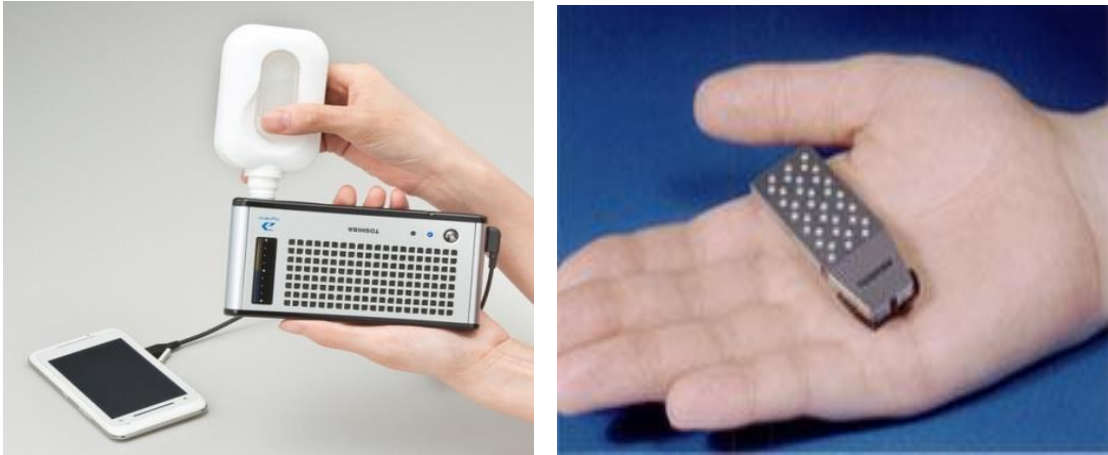
Dünyanın birçok ileri araştırma laboratuvarlarında ve elektronik firmalarında DMYH çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Los Alamos National Laboratory ile ortaklaşa Motorola firması 300 mW güç üreten bir prototip geliştirmiştir. Motorola firması DMYH konusunda 50'nin üzerinde patent almıştır. The Jet Propulsion Laboratory (JPL) ve Energy Related Devices amerikan ordusu için 300 W enerji yoğunluğunda yakıt değiştirmeden en az 10 saat çalışabilecek 80 W çıkış gücünde DMYH sistemi geliştirmektedir [18]. Toshiba firması laptoplar için geliştirdiği prototipi 2003 yılında CEBIT fuarında tanıtmıştır. DMYH üzerinde çalışan diğer firmalara Sanyo, DMFC Inc., Casio, ForsheJulich Gmb, More Energy Ltd vb örnek verilebilir. Ayrıca Ballard Power System Inc. ve Daimler-Chrysler firmaları araçlar için DMYH sistemleri geliştirmektedir [19].

Düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ve sıvı yakıt beslemesinin doğrudan uygulanması, Doğrudan Metanol Yakıt Hücresini düşük ve orta dereceli güç uygulamalarında kullanılabilir hale getirmektedir. Dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameralarının çalışma özellikleri dikkate alındığında; çalışma sıcaklığı, yakıt imkanı ve hızlı cevap verme özellikleri önemli değişkenlerdir. Bugün bu kriterleri taşıyan yakıt pili, Doğrudan Metanol Yakıt Hücresidir.

DMYH teknolojisi oldukça yeni olduğundan yüksek güç sistemleri olan taşıt, jeneratör, sabit güç üretim sistemi gibi uygulama alanlarındaki çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu uygulama alanlarından biri olan taşıt uygulamalarında DMYH kullanımının artacağı düşünülmektedir. Aşağıda bazı DMYH uygulamaları görülmektedir [19].



Şekil 4.3. MTI Micro Mobion Taşınabilir Metanol Yakıt Hücresi Güç İstasyonu [19]



Şekil 4.4. Toshiba Markasına Ait Dynario Modeli Yakıt Hücresi ve Dünyanın En Küçük Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi [19]

Japon elektronik devi Toshiba dünyanın ilk en küçük doğrudan metanol yakıt hücreğini geliştirdi. Şekil 4.4'te görülen MP3 çalar ve telsiz kulaklıklar gibi elektronik aletler için geliştirilen 5 cm boyundaki hücre, metanol yakıt kartuşu ile birlikte şirketin Tokyo'daki merkezinde basına tanıtılmıştır. Eni 2,2 cm, kalınlığı 4,5 mm boyutlarında

olan 8,5 gram ağırlığındaki DMYH 2 santilitre metanol ile 20 saat süre ile 100 mW güç sağlamaktadır.



Şekil 4.5. Sony Markasına Ait Farklı DMYH Güç İstasyonları [19]

Ticari olarak üretilen doğrudan metanol yakıt hücresi güç istasyonu örneklerini daha da çoğaltmak mümkündür. (Bkz. Şekil 4.5)

4.5. DMYH'nin Avantajları ve Dezavantajları

Polimer elektrolit membran esaslı DMYH güç üretimi için ümit verici teknik avantajlar sağlamaktadır. Ancak doğrudan metanol yakıt hücresinin gerçek güç yoğunluğu, hidrojenle beslenen geleneksel PEMYH'den düşüktür. Asıl problem metanolün elektrokimyasal reaksiyonunun kinetik olarak engellenmesidir. İlave olarak metanolün elektrolit içinden geçmesi ve katotta oksitlenmesidir. Metanol geçişi hücre sıcaklığı, yakıt derişimi ve akış hızı gibi parametrelerin iyileştirilmesiyle bu problemin giderilmesi mümkün olacaktır. Doğrudan metanol yakıt hücresinin başlıca avantajları ve dezavantajları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Avantajları;

- Daha az yakıtle daha fazla enerji üretilebilmektedir,
- Çevre kirliliğine neden olmaz,
- Sessizdir,
- Yüksek teknoloji sistemleri için yüksek kalitede elektrik üretir,
- Etanol gibi daha büyük moleküllu alkoller ile de çalıştırılabilir,
- Yakıt işleme sistemi gerekli değildir,
- Daha küçük hacimli, daha hafif ve daha ucuzdur,
- Yakıt dağıtımı için mevcut alt yapı kullanılabilir,

- Yüksek enerji yoğunluklu metanolün depolanması ve taşınması kolaydır,
- Metanol en basit organik sıvı yakıttır,
- Yakıt işleme için enerji tüketimi olmadığından sistem verimi yüksektir,
- Yakıt hücreye direkt sıvı olarak beslenebilmektedir,
- Doğrudan sıvı metanol kullanımı, geleneksel pillerde olduğu gibi elektrikle şarj zorunluluğunu ortadan kaldırır,

Dezavantajları ;

- Metanolün polimer elektrolit membran içinden geçmesi ve iyonlarına ayrılmadan katot tarafa geçmesi nedeniyle yakıt verimini azaltması, dolayısıyla performansı düşürmesi,
- Anot katalizör tabakasından karbondioksitin sıvı yakıt içinden kabarcıklar halinde uzaklaşmasının yarattığı sorunlar,
- Zayıf anot kinetiği ve anotta çok sayıda yan reaksiyon olması,
- Reaksiyon ara ürünlerinin adsorplanarak anot katalizörünü zehirlemesi,
- Hücre verimi ve güç yoğunluğu açısından düşük performansla sahip olması ve geliştirme çalışmalarına daha fazla ihtiyaç duyması,
- Platin katalizörün çok yüksek maliyeti şeklinde sıralanabilir.

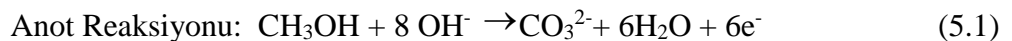
5. DOĞRUDAN ALKALİ METANOL YAKIT HÜCRESİ

Doğrudan metanol yakıt hücresi, son zamanlarda taşınabilir cihazlar için alternatif bir güç çevrim sistemi olarak geliştirilme aşamasındadır. Hidrojen kullanan polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi ile karşılaştırıldığında doğrudan metanol yakıt hücreleri, basınçlı H₂ gazı sistemi gerektirmemesi ve metanolün yüksek enerji içeriğine sahip olması gibi avantajları nedeniyle daha uzun süreli elektriksel güç sağlayan sistemlerin geliştirilmesine imkan sağlamaktadır. Ancak DMYH'nin gösterdiği dezavantajlar, anot tarafında metanolün oksidasyon tepkimesindeki kinetik kısıtlamalar ve metanol geçirgenliği vb., bu tür hücrelerin düşük performans göstermesine sebep olmaktadır [20].

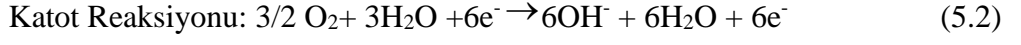
Doğrudan metanol yakıt hücresi teknolojisi oldukça yeni olduğundan yüksek güç sistemleri olan taşıt, jeneratör, sabit güç üretim sistemleri gibi uygulama alanlarındaki çalışmaları hızla devam etmektedir. Yüksek güç sistemlerinde kullanımının yaygınlaştırılması için reaksiyon kinetiği, metanol geçirgenliği, katalizör maliyeti ve katalizör zehirlenmesi yapan CO toleransı gibi kısıtlayıcı faktörlerde iyileştirmeler yapılması gerekmektedir.

Anot tarafı gelişmiş metanol oksidasyon kinetiği ve düşük polarizasyon gibi avantajları nedeniyle son zamanlarda ilgi bir DMYH alt türü olan doğrudan alkali metanol yakıt hücresine (DAMYH) yönelmiştir. Bu yakıt hücresinde, katot tarafından anot tarafına olan hidroksil iyonunun (OH⁻) iletilmesi anot tarafından katot tarafına olan metanol geçişinin azalmasına da neden olmaktadır. Ayrıca oksijen indirgenmesi, platin katalizörü kullanılmaksızın alkali ortamda daha az maliyetle gerçekleştirilebilmektedir. Birçok malzemenin alkali ortamda asit ortamına göre daha yüksek aşınma direnci sergilediği bilinmektedir. Bunların dışında DAMYH'de elektro-ozmotik sürüklenme, suyu katottan dışarıya doğru atarak su yönetimine katkı sağlar [20]. Tüm bu avantajlara rağmen DAMYH kullanımına uygun, anyonik özellikte ticari bir polimer elektrolit membran temini istenen düzeyde değildir. Bu nedenle DAMYH için ucuz, yüksek iletkenlikte ve biyobozunur bir polimer elektrolit membran geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

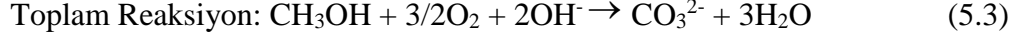
Şekil 5.1'de görülen doğrudan alkali metanol yakıt hücresinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar şu şekildedir; [20]



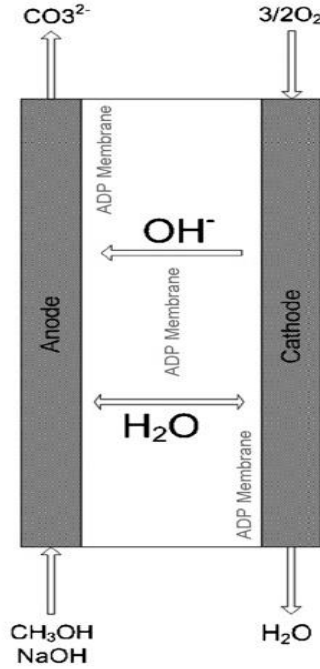
$$E_{\text{anot}} = 0.81 \text{ V} \quad (1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K})$$



$$E_{\text{katot}} = 0.40 \text{ V} \quad (1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K})$$



$$E_{\text{hücre}} = 1.21 \text{ V} \quad (1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K})$$



Şekil 5.1. DAMYH'nin Yapısının Şematik Gösterimi [20]

Yakıt olarak kullanılan alkolün anodik elektro-oksidasyon reaksiyonu asit ortamına kıyasla alkali ortamda daha hızlı gerçekleşmektedir. Düşük polarizasyon ve geliştirilmiş anot oksidasyon kinetiğinin avantajlarına ek olarak OH⁻ iyonunun iletilmesi temeline dayanan alkali metanol yakıt hücreleri daha birçok özellik sunmaktadır. Oksijen indirgenmesi, platin katalizörü kullanılmaksızın, alkali ortamda daha az maliyetle gerçekleştirilebilir. Birçok malzeme alkali ortamda asit ortamına göre daha yüksek aşınma direnci sergiler. Aynı zamanda hidroksil iyonu taşınımının, yakıt

hücresindeki katottan anoda doğru gerçekleşen metanol çapraz geçiş problemini azaltması beklenmektedir.

Fakat maalesef ticari membranların (Nafion vb.) kimyasal özellikleri ve fiziksel yapısı alkali yakıt hücrelerinde hidroksil iyonu geçişini sağlamaya uygun değildir. Bu nedenle alkali yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere sentezlenmiş hidroksil iyonu iletimini sağlayan özel anyon değiştirici polimer membranlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple ilerleyen kısımlarda Doğrudan Alkali Metanol Yakıt Hücreleri (DAMYH) için Polivinil Alkol (PVA) bazlı polimer elektrolit membran geliştirilmesi konusu üzerinde durulmuştur.

6. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR

Membranlar PEMYH'lerinde elektrolit olarak kullanılmalarının yanı sıra; ayırma işlemleri ve sıvı saflaştırma gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılabilirler. Bununla birlikte polimer elektrolit olarak kullanılan membranlar ile ayırma proseslerinde kullanılan membranlar arasında büyük farklılıklar vardır. Ayırma proseslerinde ortamdaki gazlar membran üzerinden geçirilirken; yakıt hücrelerinde kullanılan membranlarda gazların geçişi istenmez. Yakıt hücresinde kullanılan membranların gazları iyonlarına ayırıp o şekilde iletmesi istenir. Böylece elektrik enerjisi elde edilir [21].

Organik-bazlı katyon değişim membranlarının yani proton iletken membranların yakıt hücrelerinde kullanımı ilk olarak 1959 yılında William T. Grubb tarafından tasarlanmıştır. Bu tasarı bugünün sistemlerinde kullanılan perflorosülfonik asit (PFSA) polimerlerin geliştirilmesine yol açmıştır. PEMYH'leri iyon değiştiren polimerleri elektrolit olarak kullanır. Bu polimerler elektronik olarak yalıtıcıdır fakat mükemmel hidrojen iyonu iletkenleridirler.

PEMYH'lerinde test edilen ilk membranlar çapraz bağlanmış polistiren-divinilbenzen sülfonik asitler ve sülfonlanmış fenolformaldehit gibi hidrokarbon tipi polimerler içerirlerdi. Hidrokarbon tipi polimerler kısmi olarak fonksiyonel grupların bağlandığı α -H bölgelerinde C-H bağlarının ayrılmasından dolayı kararsızdırlar. Tarihsel olarak gelişime bakıldığında polistiren sülfonat iyon değişim membranları, florlu polistirenlerle yer değiştirdiği zaman (örneğin politriflorostiren sülfonik asit) PEMYH'lerinin ömrünün üç, dört kat arttığı görülmüştür. [22]

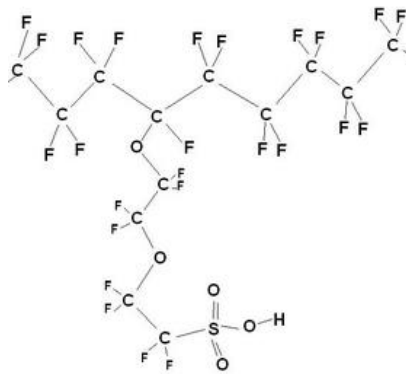
En önemli gelişme 1960'ların başlarında perflorosülfonik asit polimer olan Nafion'un elektrolit olarak tanımlanması oldu. Günümüzde halen kullanılan bu malzeme, sülfonik asit gruplarının kimyasal olarak bağlandığı (teflonun da çatısı florokarbon polimer çatısıdır) florokarbon polimer çatısı içerir. Nafion hidrokarbon grupları yerine florokarbon grupları içerdiği için yüksek asitliğe sahiptir (flor atomu elektrofiliktir) ve C-H bağları ile kıyaslandığı zaman C-F bağlarının elektrokimyasal çevre içinde daha kararlı yapıya sahip olması nedeniyle polistiren sülfonik asit membranlara göre daha avantajlıdır. Asit molekülleri polimere sabitlenir ve polimerde sıyrılamaz, fakat bu asit gruplarının üzerindeki protonlar elektrolite doğru göç etmekte serbesttirler. Elektrolit tipik olarak 50-175 μ m kalınlığında çok ince membran formunda kullanılır ve güvenlikle kolay bir şekilde elde edilebilmelidir. Bu malzeme 1 molar (M)

sülfürik asitin iletkenliğine yakın iletkenlikte seyreltik asidededir. İletkenlik bakış açısından tipik sulu asitler gibi davranır bu yüzden kullanımı suyun kaynama noktasının altındaki sıcaklıklar ile sınırlanır. Bununla birlikte bu teknolojiadaki gelişme sistemin çalışması sırasında membranın kurummasına bağlı olarak yavaş meydana gelmiştir. Karşılaşılan en önemli problem membranı çalışma koşulları altında nemli tutmaktır. Bu problem ayrı bir çember içerisinde reaktant gazlarını nemlendirme ve anot ve katotta farklı basınç ile çalışarak çözülmüştür.

6.1. Membranlarda Aranılan Özellikler ve Kimyasal Yapı

Bir yakıt hücresi membranı oldukça yüksek proton iletkenliği sergilemeli, yakıt ve reaktif gazların karışmasına karşı uygun bir bariyer sağlamalı ve kimyasal ve mekanik olarak yakıt hücresi ortamında kararlı olmalıdır [23].

Membran, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarında uzun süreli ve sürekli çalışmaya elverişli mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin parasal boyutu göz önünde bulundurulursa membran için seçilen ve yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolay sağlanabilir olmalıdır. Tipik olarak PEM yakıt hücrelerinin membranları perflorokarbon-sülfonik asit (PFSA) iyonomerinden yapılırlar. Bu aslında tetrafloroetilen (TFE) ve çeşitli perflorosülfonat monomerlerinin kopolimeridir. En iyi bilinen membran malzemesi Dupont tarafından hazırlanan perfloro-sülfonilflorid etil-propil- vinil eter (PSEPVE) kullanan Nafion'dur. Şekil 6.1 Nafion perflorosülfonat iyonomerinin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 6.1. PFSA Polimerin (Nafion®) Kimyasal Yapısı [22]

Benzer malzemeler hem ticari hem de ürün geliştirme olarak Asahi Glass (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Chlorine Engineers ("C" membrane), and Dow

Chemical gibi diğer üretici firmalar tarafından geliştirilmiştir. W.L. Gore ve ortakları mekanik güç ve boyutsal kararlılık sağlayan teflon benzeri bileşime sahip ve proton iletkenlik sağlayan perflorosülfonik asit bileşeninden kompozit bir membran geliştirmişlerdir. Bu membranda SO₃H grubu iyonik bağlıdır ve yan zincirin sonu aslında SO³⁻ ile H⁺ iyonudur. İyonik yapısından dolayı yan zincirlerin sonları membran yapısının içinde küme oluşturma eğilimindedirler. Teflon benzeri iskelet çatısı, çok yüksek hidrofobik olmasına rağmen; yan zincirin sonundaki sülfonik asit çok yüksek hidrofilitir. Hidrofilik bölgeler sülfonlanmış yan zincirlerin kümelerinin etrafında meydana getirilir. İyi hidratlanmış bölgelerin içindeki H⁺ iyonlarının hareketi bu malzemelere proton iletkenlik özelliği kazandırmaktadır [24].

6.1.1. Su Tutma

Polimer membranın proton iletkenliği membran yapısına ve membranın su bileşenine oldukça bağlıdır. Membran içindeki maksimum su miktarı membran dengedeysen suyun hangi fazda bulunduğu ile alakalıdır. Su buhar fazında iken membranların bu fazdaki su tutma özellikleri yakıt hücresi operasyonları için çok daha önemlidir. Reaktif gazlar nemlendirilerek gönderildiği için membran ile etkileşimde olan su buhar fazındadır.

Su tutma membranda şişme meydana getirerek boyutlarında değişikliklere neden olur ki bu yakıt hücresi tasarımı ve hazırlanması için çok önemli bir faktördür. Membran boyutundaki aşırı değişim membran üzerine depolanan katalizör tabakasının zarar görmesine de neden olup yakıt ile oksitleyici arasındaki reaksiyonun oluşmasına engel teşkil eder. Boyutsal değişimler hücre tasarımında ve membranın hücre içerisinde kullanımı boyunca hesaba katılmalıdır [24].

6.1.2. İyon İletkenliği

İyon iletkenliği, yakıt hücrelerinde kullanılan polimer membranların en önemli özelliklerinin başında gelmektedir. İyon değiştiren membranların iletkenliğini etkileyen birkaç faktör vardır. Bunların en önemlileri; iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmıdır. Yakıt hücreleri için gözlenen en iyi membran tipi, gerekli güç miktarına çıkabilmek için, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olan membran elektrolitlerdir [25].

Bir eşdeğer ağırlığı (EA) 1100 olan iyonomerik proton iletken Nafion membranın yük taşıma yoğunluğu 1 M sulu sülfürik asidinki ile aynıdır. Tamamen hidratlanmış Nafion membranın proton iletkenliği oda sıcaklığında yaklaşık 0,1 S/cm'dir. PFSA membranların iletkenliği su bileşeninin ve sıcaklığın güçlü bir fonksiyonudur [26].

6.1.3. Metanol Geçirgenliği

Yakıt hücreleri uygulamalarında su geçirgenliği verimi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Su, hücrede temas halindeki iyonların sebep olduğu elektro-osmotik geçiş ve hücrenin anot ve katot bölgelerinde oluşan konsantrasyon farkından dolayı difüzyon ile iletilir. PEMYH'lerinde su transferinin önemi; göç eden iyonların, suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu durum suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek dirence sebep olmaktadır. İyon değiştiren membranların, yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmasında, membranın dehidrasyon özelliğinin membranın fiziksel boyutları ve elektrolit direnci üzerindeki etkisi çok önemlidir [25].

6.1.4. Kimyasal Dayanıklılık

Polimer membranların yakıt hücrelerinde oksitleyicilere karşı dayanıklılıkları çok önemlidir. Bununla birlikte membran, yakıt olarak saf hidrojen kullanmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi maddelerle aktifliğini kaybetmektedir ve yakıt hücresinde kullanılamaz hale gelmektedir [25].

6.1.5. Mekanik Özellikler

Proton iletkenliğini sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır [26]. Bu sebeple yakıt hücreleri uygulamalarında bir avantaj sağlayan yüksek yoğunluktaki aktif grup bulunduran membranların mekanik olarak güçlendirilmeye ihtiyacı vardır. Günümüzdeki hücrelerde kullanılan membranlar iyi bir kararlılık ve performans gösterdikleri halde fiyatları pahalıdır ve sadece çok sınırlı aralıktaki kalınlık ve özgül iyonik iletkenliğe sahip membranlar bulunmaktadır. Membranların maliyetinin düşürülmesine ve düşük dirence sahip düşük maliyetli membranların araştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu özellikle yüksek akım yoğunluğu gerektiren taşıma uygulamaları için önemlidir. Daha ucuz membranlar düşük maliyetli PEMYH'lerinin kullanım

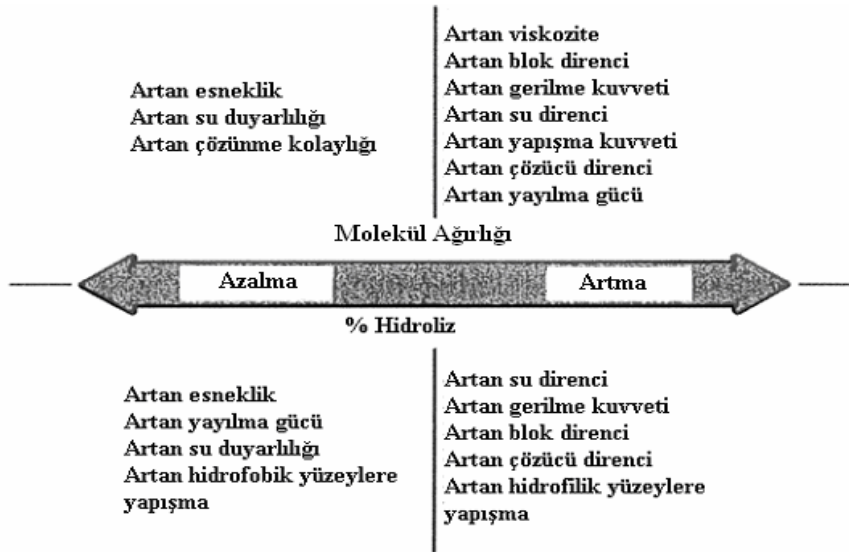
potansiyelini artıracak, daha düşük dirence sahip daha ince membranlar güç yoğunluğunda gelişme sağlayabileceklerdir. Bu nedenle alternatif membranlar üzerine çalışmalar halen devam etmektedir.

7. POLİVİNİL ALKOL (PVA) TEMELLİ POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR

Literatür araştırmalarının ışığında doğrudan alkali metanol yakıt hücresi için iyon değiştirci polimer elektrolit membranı oluşturmak için baz polimer olarak poli(vinil alkol) polimeri seçilmiştir. İyon iletkenliği, metanol geçirgenliği, su tutulumu ve membran şişmesi gibi karşılaşılan sorunları azaltmaya yönelik PVA esaslı polimer elektrolit membran geliştirilmesi üzerinde durulacaktır. Böylece Nafion membrana alternatif daha iyi özellikte ve daha ekonomik yeni bir membran üretimi amaçlanmaktadır.

7.1. Polivinil Alkolün Fiziksel zellikleri

PVA suda çözünen sentetik reçinelerin içinde en geniş hacimli polihidroksi polimerdir. Ticari olarak polivinil asetatın hidrolizi ile üretilir. PVA terimi vinil asetat ve vinil alkolün kopolimerleri olarak düşünülebilecek olan ürünlerin dizilimini ifade eder.



şekil 7.1. Hidroliz Derecesi ve Molekül Ağırlığının PVA'nın özellikleri zerine Etkileri [27]

PVA'nın fiziksel özellikleri üretiliş metoduna göre değişiklik gösterir. Son zellikleri polivinil asetatın polimerizasyon koşulları, hidroliz koşulları, kurutma ve öğütme işlemleriyle etkilenir. Hidroliz derecesi ve molekül ağırlığının PVA'nın

özellikleri üzerine etkileri Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Şekil 7.1’de, hidroliz derecesinin PVA özellikleri üzerine etkileri sabit molekül ağırlığı için geçerlidir. Aynı şekilde molekül ağırlığı değişirken PVA özelliklerindeki değişimler sabit hidroliz derecesi için geçerlidir.

7.1.1. Kristalleşme, Erime Noktası ve Camsı Geçiş Sıcaklığı

PVA’nın kristalleşme kabiliyeti tek başına, en önemli fiziksel özelliğidir. Bu özellik suda çözünürlüğünü, su duyarlılığını, gerilme kuvvetini, oksijen bariyer özelliklerini ve termoplastik özelliklerini kontrol eder. Kristallerin boyutu erime noktasını belirler. Tamamen hidroliz edilmiş PVA için rapor edilen erime noktası değerleri 220 ile 267°C aralığındadır. 140°C üzerindeki sıcaklıklarda PVA’da bozunma meydana geldiği için kristalin tam erime noktasının belirlenmesi çok zordur. Tamamen hidroliz edilmiş yüksek molekül ağırlıklı PVA’nın camsı geçiş sıcaklığı 85°C olarak belirlenmiştir [27].

7.1.2.Çözünürlüğü

Polivinil alkol (PVA) sadece su, dimetilsülfoksit, asetamit, glikoller ve dimetilformamit gibi yüksek polar çözücüler içinde çözünür. Sudaki çözünürlüğü polimerizasyon derecesinin ve hidroliz derecesinin fonksiyonudur. Tamamen hidroliz edilmiş PVA sadece kaynamaya yakın sıcaklıktaki suda çözünür. Kısmi hidroliz edilmiş PVA ise oda sıcaklığında çözünür. % 70-80 hidroliz edilmiş PVA sadece 10-40 °C sıcaklığındaki suda çözünme özelliğine sahiptir. PVA içindeki hidroksil grupları moleküller arasında ve molekül içerisinde güçlü hidrojen bağı sağlar ve buda sudaki çözünürlüğü azaltır. Kısmi hidroliz edilmiş PVA da bulunan asetat gruplarının kalıntıları bu hidrojen bağlarını zayıflatır ve düşük sıcaklıklarda çözünürlüğe yol açar. Asetat gruplarının hidrofobik doğası asetat gruplarının sayısı arttıkça artan negatif çözünme ısısına neden olur. Artan asetat grubu oranı kritik sıcaklığın düşmesine neden olur. Yani düşük hidroliz dereceli (% 70-80) PVA üzerine uygulanan sıcaklık arttıkça çözünürlük azalır [27].

Birkaç dakikalık ısı uygulaması veya kurutma kristalleşmeyi artırır. Bu durum çözünürlük ve su duyarlılığını büyük ölçüde azaltır. Uzun süreli ısı uygulamaları kristalleşmeyi çok fazla artırmaz. Isı uygulaması küçük kristallerin erimesine neden olur. Bu durum uygulanan sıcaklıktan daha yüksek erime noktasına sahip moleküllerin

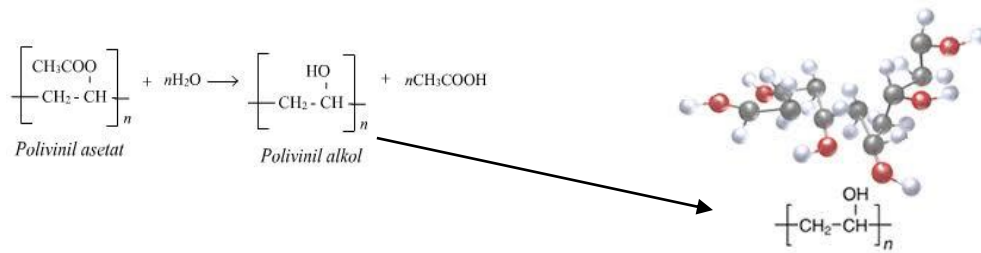
yeniden dizilimine izin verir. % 70-80 hidroliz edilmiş PVA'da asetat gruplarının varlığı kristalleşme boyutunu azaltır, bu sebeple düşük hidroliz derecesinde ısı uygulamasının çözünürlük üzerine çok fazla bir etkisi olmaz.

7.2. Polivinil Alkolün Mekanik Özellikleri

Plastikleştirilmemiş PVA'nın gerilme kuvveti hidroliz derecesine, molekül ağırlığına ve bağıl neme bağlıdır. Isı uygulaması ve çekme işleminden kaynaklanan moleküler dizilim gerilme kuvvetini artırır. PVA'nın gerilme esnekliği neme karşı oldukça duyarlıdır. Uzama oranı tamamen kuruyken % 10'dan küçük, % 80 bağıl nemliyen % 300-400 arasındadır [27]. Plastikleştirici eklenmesi bu değerleri iki kat artırabilir. Esneklik hidroliz derecesinden bağımsızdır; fakat molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak artar. Kopma gerilimi bağıl nemin artması ve küçük miktarlarda plastikleştirici ilavesi ile artar.

7.3. Polivinil Alkolün Kimyasal Özellikleri

Polivinil alkol kimyasal olarak Şekil 7.2'de görüldüğü üzere polivinil asetatın hidroliz reaksiyonu ile üretilir. PVA kimyasal reaksiyonlara diğer ikincil polihidrik alkollerin davranışına benzer bir biçimde katılır. PVA eterleşme reaksiyonlarına, esterleşme reaksiyonlarına ve asetalizasyon reaksiyonlarına girerek çeşitli bileşikler oluşturur. Bunların yanında bazı metaller ve organik bileşiklerle kompleksler oluşturduğu reaksiyonları da mevcuttur [27].



Şekil 7.2. Polivinil Asetatın Hidroliz Reaksiyonu ve Sentezlenen PVA'nın Kimyasal Yapısı [27]

7.3.1. Çapraz Bağlama

PVA hidroksil grupları ile reaksiyona giren multifonksiyonel bileşiklerle doğrudan çapraz bağlanabilir. Bu tip reaksiyonlar PVA'ya gelişmiş su dayanımı sağlayacak bir yol olmalarından veya viskoziteyi hızlıca artıracığı için çok büyük endüstriyel öneme sahiptirler. Genel olarak en çok kullanılan çapraz bağlama ajanları glioksal, glutaraldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit, trimetilolmelamin sodyum borat veya borik asit ve izosiyanatlardır [27]. Bütün reaksiyonlar asit veya baz katalizörlüdür.

PVA molekülü yukarıda belirtilen çapraz bağlama ajanları ile zayıf bir şekilde çapraz bağlanır. Bu ajanlar suda çözünürlüğü engeller fakat şişmeye izin verir. Güçlü halkalı yapı oluşturan bakır ve nikel gibi metallerin tuzları, organik titanatlar ve dikromatlar, bakır-amonyum kompleksleri ve krom kompleksleri PVA'yı çözünmez hale getirmekte etkin olabilir. PVA kaplamalarda ve filmlerde kurutma boyunca ısı uygulaması genellikle çapraz bağlama reaksiyonunun meydana gelmesinde etkindir. PVA apraz bağlama ile çözünmez hale getirilebilse de tam olarak su dayanımı başırlanamamıştır.

7.4. Kullanım Alanları

PVA'nın temel uygulama alanları; tekstil boyutlandırma, yapıştırıcılar, polimerizasyon stabilizerleri, kağıt kaplama, polivinil bütiral ve PVA fiberleridir. Uygulama alanlarının yüzdesel dağılımı; tekstil boyutlandırma % 30, koruyucu kolloid olarak kullanımı dahil yapıştırıcılar % 25, fiberler % 15, kağıt boyutlandırma % 15, polivinil bütiral % 10 ve suda çözünen filmler, dokuma olmayan kumaş bağlayıcılar, yoğunlaştırıcılar, gübreler için yavaş işletme bağlayıcıları, fotoğraf baskı plakaları, kozmetikler, süngerler ve sağlık koruma uygulamaları gibi diğer uygulama alanları % 5'tir.

PVA filmleri, çözelti dökme veya ekstrüzyon ile üretilebilir. Çözelti dökme ile film oluşturma bütün moleköl ağırlıklarında ve hidroliz derecelerinde plastikleştirilmemiş filmlerin kolaylıkla üretilebildiğı çok yaygın kullanılan bir yöntemdir. Filmin sudaki çözünürlüğü uygun hidroliz derecesi seçilerek kontrol edilebilir.

PVA; metaller, plastikler ve seramikler için geçici koruyucu kaplama olarak kullanışlıdır. Kaplama; üretim, tasıma ve depolama sırasında mekanik ve kimyasal ajanların tahribini azaltır. Koruyucu film soyma veya su ile yıkama ile çıkartılabilir.

PVA'nın dikromatlarla ultraviyole çapraz bağlanması fotogravürde, serigrafide, baskılı devre üretiminde ve renkli televizyon tüpü üretiminde kullanılır. Kısmi olarak hidroliz edilmiş PVA emülsiyon haline dönüştürme, kalınlık ve film oluşturma özellikleri nedeniyle bir çok kozmetik uygulamalarında kullanılır. PVA aynı zamanda sulu çözeltiler ve dispersiyonlar için viskozite oluşturuğu olarak kullanılır.

8. MATERYAL VE METOD

8.1. Alkali Polimer Elektrolit Membran Hazırlanması

Doğrudan alkali metanol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere anyon değiştirici PVA esaslı polimer elektrolit membran sentezi için kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar ve Kullanım Amaçları

Kullanılan Kimyasal	Markası/Özelliği	Kullanım Amacı
Polivinilalkol (PVA)	Merck / $M_A=89.000-98.000$ g/mol / %99 hidrolize	Membran ana polimer malzemesi
Polivinilalkol (PVA)	Merck / $M_A=145.000$ g/mol / %99 hidrolize	Membran ana polimer malzemesi
Glutaraldehit (GA)	Sigma Aldrich/ 25 % sulu çözeltisi	Membranın suda çözünmesini engellemek amacı ile çapraz bağlama ajanı
Polietilenglikoldiglisidileter (PEGDGE)	Sigma Aldrich	Membranın suda çözünmesini engellemek amacı ile farklı türde bir çapraz bağlama ajanı
Titanyum dioksit (TiO_2)	Sigma Aldrich/ Anatase <25nm nanotoz/ 99.7% metal içerikli	Membranın metanol geçirgenliğini azaltmak amacıyla nano dolgu maddesi
Silisyum dioksit (SiO_2)	Sigma Aldrich	Membranın metanol geçirgenliğini azaltmak amacıyla nano dolgu maddesi

Çizelge 8.1. (Devam) Membran Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar ve Kullanım Amaçları

Hidroklorik asit (HCl)	Merck / 37.5 % saflıkta	Çapraz bağlama reaksiyonu katalizörü
Potasyum hidroksit (KOH)	Merck	Membrana bazik özellik kazandırmak

Doğrudan alkali metanol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere anyon değiştirici PVA esaslı polimer elektrolit membran sentezi için kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 8.2’de yer almaktadır.

Çizelge 8.2. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Cihazlar ve Kullanım Amaçları

Kullanılan Cihaz	Markası	Kullanım Amacı
Manyetik Isıtıcı Karıştırıcı	Scientifica	Membran çözeltisi hazırlanması ve homojenleştirilmesi
Hassas Terazi	Sartorius	Kimyasalların hassas olarak tartılması
Ultrasonik Homojenizatör	Bandelin	Nano boyuttaki dolgu maddelerinin homojenleştirilmesi
İnce Film Uygulama Cihazı	Erichsen	Membran çözeltisinin ince film haline getirilmesi

Pasif doğrudan alkali metanol yakıt hücresi (PDAMYH) için membran geliştirilmesinde dikkat edilmesi gereken hususlar OH⁻ iyonu geçirgenliği, metanol geçirgenliği, su tutulumu, iyonik iletkenlik gibi özelliklerin uygun aralıklarda olması ve yakıt hücresinin çalışma koşulları süresince bu özelliklerin stabil kalmasıdır. Bu nedenle PVA esaslı polimer membranın yakıt olarak kullanılan sulu metanol fazı ile temasında çözünerek bozulmasının önlenmesi için hazırlanan membran çözeltisine çapraz bağlama ajanı eklenerek çapraz bağlama reaksiyonu (crosslinking reaction) gerçekleştirilir.

Ticari membranlarda karşılaşılan en büyük sorunlardan bir diğeri de platin katalizör yüzeyinde parçalanmadan anot tarafından katot tarafına geçen metanolün hücre performansını düşürmesidir. Bu nedenle hazırlanan çapraz bağlı PVA esaslı polimer elektrolit membranlara nano boyutlu dolgu malzemesi katkısı yapılmıştır.

8.1.1. Glutaraldehit (GA) kullanılarak çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması

Tez çalışmasının ilk aşamasında farklı miktarlarda GA çapraz bağlama ajanı kullanılarak çözelti dökme metodu ile çapraz bağlı PVA membranlar hazırlanmıştır. Membranların hazırlanma prosedürü aşağıda bahsedildiği şekildedir.

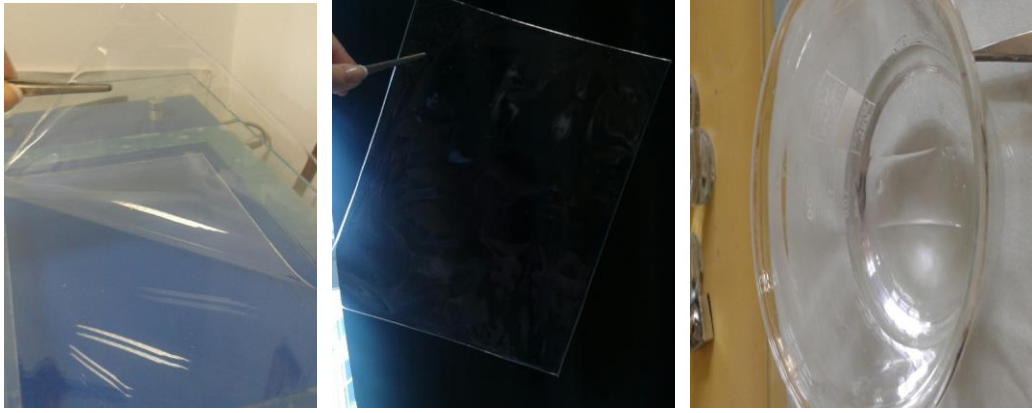


Şekil 8.1. Membran Çözeltisinin Hazırlanmış Olduğu Deney Düzenegi

150 ml ultra saf su üç boyunlu balona konularak 85°C'ye kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtılmıştır (Bkz. Şekil 8.1). 15 gram PVA tartılarak ısıtılan suyun içine 1200 rpm karıştırma altında azar azar ilave edilerek çözülmüş ve homojen bir çözelti elde edilmiştir. Bu deneyler PVA'nın farklı molekül ağırlıkları için ($M_A = 89.000-98.000$ ve 145.000 g/mol) ayrı ayrı tekrarlanarak en iyi dayanımı gösteren özellikteki PVA tespit edilmiştir.

Elde edilen çözelti 35°C'ye kadar soğutulduktan sonra içine 1 ml çapraz bağlama ajanı GA (%25'lik sulu çözeltisi) ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra 1 damla %37,5 'lik derişik HCl katalizör eklenerek çapraz bağlama reaksiyonu başlatılmış ve 35°C'de 30 dakika daha karıştırma altında çapraz

bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi beklenmiştir. Oldukça viskoz olan hazırlanan PVA esaslı çapraz bağlı polimer membran çözeltisi 18 cm x 25 cm boyutlarında hazırlanan 0,528 mm derinlikte hazırlanan havuza dökülerek 50 mikrometrelik Erichssen ince film cihazı aparatı ile üzerinden geçilerek film oluşturulmuştur (Bkz. Şekil 8.2). 24 saat kurumaması beklenerek çıkartılan membran filmi hücreye uygun boyutlarda kesilerek 1 M KOH çözeltisi içinde 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saatin sonunda membran yüzeyine tutunan fazla KOH saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan membranlar saf su içinde bekletilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir [28].



Şekil 8.2. Hazırlanan İnce Film PVA Anyonik Membran

Aynı prosedür 1.5, 3 ve 6 ml GA ilavesi ile ayrı ayrı yinelenmiştir.

8.1.2. Polietilenglikoldiglisidiler (PEGDGE) kullanılarak çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması

Glutaraldehite (GA) alternatif farklı bir çapraz bağlama ajanı olarak, iki reaktif epoksi grubu içeren ve bu özelliğinden dolayı PVA'nın fonksiyonel hidroksil grupları ile çapraz bağlanma reaksiyonu verebilecek olan Polietilenglikoldiglisidiler (PEGDGE) polimeri kullanılmıştır.

Deneyde izlenen yol GA çapraz bağlayıcı ile gerçekleştirilen çalışmalarla aynı şekildedir. 150 ml ultra saf su üç boyunlu balona konularak 85°C'ye kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtılmıştır. 15 gram PVA tartılarak ısıtılan suyun içine 1200 rpm karıştırma altında azar azar ilave edilerek çözülmüş ve homojen bir çözelti elde edilmiştir. Bu deneyler PVA'nın farklı molekül ağırlıkları için ($M_A = 89.000-98.000$ ve 145.000 g/mol) ayrı ayrı tekrarlanmıştır.

Elde edilen çözelti 35°C'ye kadar soğutulduktan sonra içine 1 ml çapraz bağlama ajanı PEGDGE, ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra 1 damla %37,5 'lik derişik HCl katalizör eklenerek çapraz bağlama reaksiyonu başlatılmış ve 35°C'de 30 dakika daha karıştırma altında çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi beklenmiştir. Oldukça viskoz olan hazırlanan PVA esaslı çapraz bağlı polimer membran çözeltisi 18 cm x 25 cm boyutlarında hazırlanan 0,528 mm derinlikte hazırlanan havuza dökülerek 50 mikrometrelik Erichssen ince film cihazı aparatı ile üzerinden geçilerek film oluşturulmuştur. 24 saat kuruması beklenerek çıkartılan membran filmi hücreye uygun boyutlarda kesilerek 1 M KOH çözeltisi içinde 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saatin sonunda membran yüzeyine tutunan fazla KOH saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan membranlar saf su içinde bekletilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Aynı prosedür 1.5, 3 ve 6 ml PEGDGE ilavesi ile ayrı ayrı yinelenmiştir.

Optimum çapraz bağlama ajanı miktarı tespit edildikten sonra PVA membranlara farklı miktarlarda nano boyutta dolgu malzemeleri (TiO₂ veya SiO₂) katkısı yapılmıştır. Nano boyutlu dolgu malzemesi miktarının ve cinsinin, membranın metanol geçirgenliğine ve hücre performansına olan etkisi incelenmiştir.

8.1.3. TiO₂ katkılı çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması

Hücre performans eğrilerine bakılarak optimum çapraz bağlayıcı cinsi ve miktarı belirlendikten sonra membranlarda karşılaşılan metanol geçirgenliği problemine çözüm getirmek amacıyla nano boyutlu dolgu malzemesi katkısı yapılmıştır. Literatürde PVA matrisine dolgu malzemesi olarak anatase yapıda nanokristal titanyum oksit (TiO₂) maddesi eklendiğinde, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) ve PVA polimerin kristalliğinin azaldığı, buna ek olarak iyon iletkenliğinin artmasının yanı sıra polimer matrisinin amorf fazlarının arttığı ve metanol geçişine karşı bir direnç oluşturduğu belirtilmiştir [29]. Ayrıca PVA/TiO₂ kompozit membranlarda polimer membranın şişme oranında azalma görüldüğü gibi membranın termal özelliğinde ve boyutsal stabilitesinde de iyileşme görüldüğü saptanmıştır [30].

Deney prosedürü başlangıcında 150 ml ultra saf su üç boyunlu balona konularak 85°C'ye kadar manyetik karıştırıcı ısıtıcıda ısıtılmıştır. Daha kolay film haline gelebilen, suda az çözünen, çok daha yüksek dayanım gösteren ve hücre

performanslarında yüksek güç yoğunluğu elde edilen molekül ağırlığı 145.000 g/mol olan PVA numunesinden 15 gram tartılarak ısıtılan suyun içine 1200 rpm karıştırma altında azar azar ilave edilerek çözülmüş ve homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilere 0,05 gram TiO_2 ilave edilerek ultrasonik karıştırma cihazında (Cycle: 3 x %10, Power: %10 cihaz ayarında) 30 dakika boyunca homojen bir karışım hazırlanmıştır. 35°C'ye kadar soğutulduktan sonra içine çapraz bağlama ajanı (1,5 ml GA) ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. 1 damla %37,5'lik derişik HCl katalizör eklenerek çapraz bağlama reaksiyonu başlatılmış ve 35°C'de 30 dakika daha karıştırma altında çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi beklenmiştir.

TiO_2 katkılı PVA esaslı çapraz bağlı polimer membran çözeltisi havuza dökülerek 50 mikrometrelilik Erichsen ince film cihazı aparatı ile üzerinden geçilerek film oluşturulmuştur. 24 saat kuruması beklenerek çıkartılan membran filmi hücreye uygun boyutlarda kesilerek 1 M KOH çözeltisi içinde 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saatin sonunda membran yüzeyine tutunan fazla KOH saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan membranlar saf su içinde bekletilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Aynı prosedür 0.1, 0.15 ve 0.3 gram TiO_2 ilavesi ile yinelenmiştir.

8.1.4. SiO_2 katkılı çapraz bağlı PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membran hazırlanması

PVA esaslı anyonik polimer elektrolit membranlara TiO_2 nano dolgu malzemesine alternatif olarak SiO_2 dolgu maddesi katkısı yapılmıştır.

Aynı şekilde 150 ml ultra saf su üç boyunlu balona konularak 85°C'ye kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtılmıştır. Daha kolay film haline gelebilen, suda az çözünen, çok daha yüksek dayanım gösteren ve hücre performanslarında yüksek güç yoğunluğu elde edilen molekül ağırlığı 145.000 g/mol olan PVA numunesinden 15 gram tartılarak ısıtılan suyun içine 1200 rpm karıştırma altında azar azar ilave edilerek çözülmüş ve homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilere 0,05 gram SiO_2 ilave edilerek ultrasonik karıştırma cihazında (Cycle: 3 x %10, Power: %10 cihaz ayarında) 30 dakika boyunca homojen bir karışım hazırlanmıştır. 35°C'ye kadar soğutulduktan sonra içine çapraz bağlama ajanı (1,5 ml GA) ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. 1 damla %37,5'lik derişik HCl katalizör eklenerek çapraz bağlama reaksiyonu başlatılmış ve 35°C'de 30 dakika daha karıştırma

altında çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi beklenmiştir. Kıvamı yeterli viskozlukta olan SiO₂ katkılı PVA esaslı çapraz bağlı polimer membran çözeltisi havuza dökülerek 50 mikrometrelik Erichsen ince film cihazı aparatı ile üzerinden geçilerek film oluşturulmuştur. 24 saat kuruması beklenerek çıkartılan membran filmi hücreye uygun boyutlarda kesilerek 1 M KOH çözeltisi içinde 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saatin sonunda membran yüzeyine tutunan fazla KOH saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan membranlar saf su içinde bekletilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Aynı prosedür 0.1, 0.15 ve 0.3 gram SiO₂ ilavesi ile yinelenmiştir.

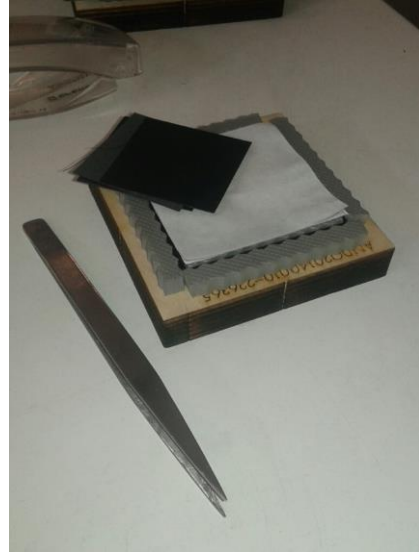
8.2. Anot ve Katot Katalizör Tabakalarının Hazırlanması

Hazırlanan membranların doğrudan alkali metanol yakıt hücrelerinde performans testi aşamasında kullanılacak olan membran elektrot bileşkesi (MEB) için katalizör tabakaları hazırlanırken anot tarafında %40 Platin– %20 Rutenyum– Karbon, katot tarafında ise % 60 Platin – Karbon kullanılmıştır. Metanolün katalizör tabakası üzerinde iyonlarına parçalanması H₂ yakıt kullanılan PEM hücrelerinden daha yavaş gerçekleştiği için daha fazla miktarda katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde gaz difüzyon ve katalizör destek tabakası olarak karbon kağıt (carbon paper) ve karbon kumaş (carbon cloth) olarak adlandırılan özel malzemeler kullanılmaktadır. Santimetrekare başına ne kadar miktarda katalizör kaplanacağı tespit edildikten sonra katalizör çamuru/mürekkebi hazırlanır. Katalizör mürekkebi hazırlanırken aktif olan platinin alkol ile reaksiyon vererek yanmaması için ilk önce deiyonize su ile seyreltilmesi gerekir. Belirlenen miktarda platin üzerine saf su ile seyreltikten sonra bağlayıcı polimer, izopropilalkol (IPA) ve 1-propanol eklenerek ultrasonik karıştırma cihazında homojen hale getirilir. Homojen mürekkep Şekil 8.3'te görülen SONO-TEK kaplama cihazının şırıngasına enjekte edilir.



Şekil 8.3. Katalizör Hazırlanmasında Kullanılan Platin-Rutenyum- Karbon ve SONO-TEK Kaplama Cihazı

Diğer taraftan katalizör mürekkebi ile kaplanacak karbon kağıt veya karbon kumaş hidrolik pres ve kalıp yardımı ile kesilerek boş tartımı alınır (Bkz. Şekil 8.3).



Şekil 8.4. Hidrolik Preste Hücreye Uygun Olarak Kesilen Katalizör Tabakası

Karbon kumaş/kağıt kaplama cihazının vakumlu ısıtıcı tablasına yerleştirilir, püskürtme basıncı ayarlanarak bilgisayar programı kontrolünde kaplama yapılır. Bu işlemin sonunda 80°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulur ve tartılır. Kullanıma hazır hale getirilen katalizör tabakası hücreye uygun boyutlarda hidrolik preste kalıpla kesilir.

9. DENEYSEL SONUÇLAR

9.1. GA Çapraz Bağlama Ajanı Kullanılarak Hazırlanan Anyonik Membranların Performans Ölçümü

Tez çalışmasının ilk aşamasında iki farklı molekül ağırlığına sahip PVA polimeri kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 35.000 g/mol olan PVA polimeri de denenmiş olup çapraz bağlama reaksiyonuna rağmen sudaki çözünürlüğünün çok yüksek olduğu görülmüştür. 35.000 g/mol molekül ağırlığına sahip polimer ile hazırlanan membranlar fiziksel açıdan hücrede kullanılmaya uygun olmadığından dolayı 89.000-98.000 g/mol ve 145.000 g/mol molekül ağırlıklarına sahip olan PVA polimerleri kullanılmıştır.

Yakıt hücresi denemesi yapılırken aşağıdaki şartlar sağlanmıştır;

Yakıt hücresi; 2,7 cm x 2,7 cm aktif yüzey alanlı pleksiglas malzemedan yapılan pasif doğrudan metanol yakıt hücresi

Akım toplayıcı plaka; 2,7 cm x 2,7 cm delikli geometriye sahip aktif yüzey alanlı paslanmaz çelik levha

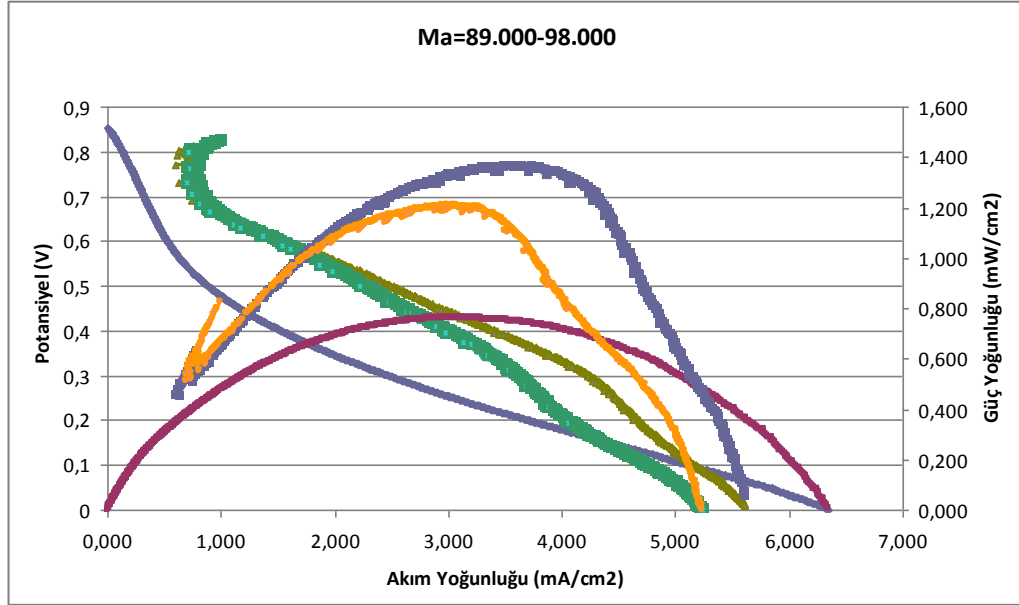
Katalizörler; anot tarafında 3,8 mg Pt-Ru-C /cm² ve katot tarafında 4,5 mg Pt-C/cm²

Yakıt; Hacimce 1:1 oranda karıştırılmış 4 M Metanol ve 1 M KOH çözeltisi

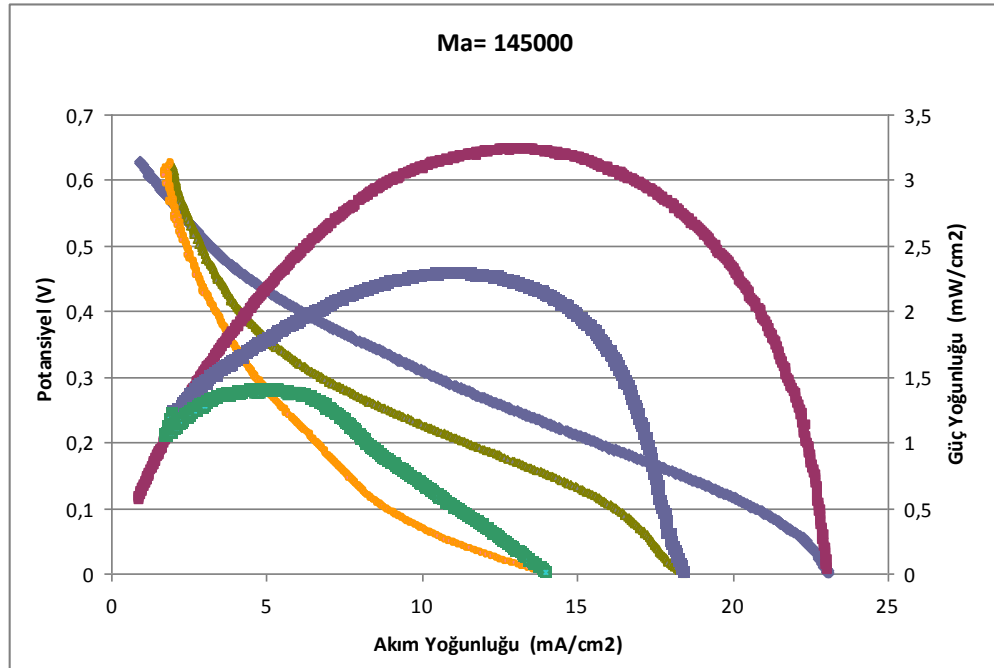
Çizelge 9.1. İki Çeşit PVA Polimerin Farklı GA Çapraz Bağlayıcı Miktarlarında Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri

MA = 89000-98000 g/mol				MA= 145000 g/mol			
Membranın Adı	GA Miktarı (ml)	Membran Kalınlığı (μm)	Güç Yoğ. (mW/cm ²)	Membranın Adı	GA Miktarı (ml)	Membran Kalınlığı (μm)	Güç Yoğ. (mW/cm ²)
PVAY-1	1	40,7	0,440	PVA-1	1	37,5	2,300
PVAY-2	1,5	39,8	1,380	PVA-2	1,5	41,3	3,250
PVAY-3	3	37,9	0,610	PVA-3	3	35,7	1,850
PVAY-4	6	98,1	0,270	PVA-4	6	111,5	1,400

Farklı molekül ağırlıklı polimerlerden hazırlanan membranlardan yukarıdaki şartlarda elde edilen maksimum güç yoğunluğu performans eğrileri Şekil 9.1 ve 9.2’de yer almaktadır.



Şekil 9.1. $M_A = 89000-98000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 1,5 ml GA ile Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi



Şekil 9.2. $M_A = 145000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 1,5 ml GA Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi

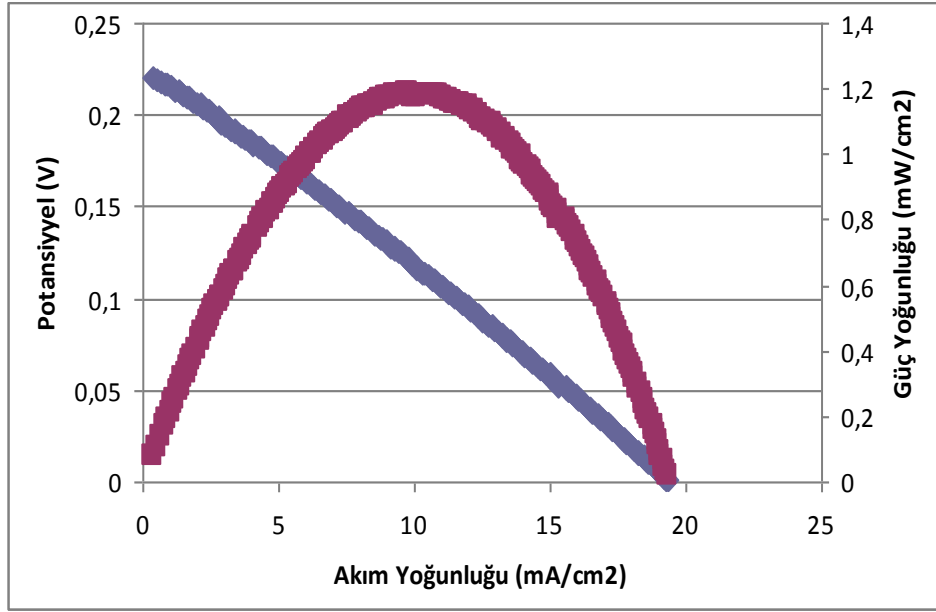
Çözelti emdirme yöntemi ile potasyum hidroksit katkısı yapılan anyonik polimer elektrolit membranların doğrudan alkali metanol yakıt hücresindeki performans eğrileri Solartron SI 1260 ve 1287 sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Performans eğrileri karşılaştırılarak optimum GA miktarı 150 ml %10'luk PVA çözeltisi için hacimce %1 (1,5 ml) olarak bulunmuştur.

9.2. PEGDGE Çapraz Bağlama Ajanı Kullanılarak Hazırlanan Anyonik Membranların Performans Ölçümü

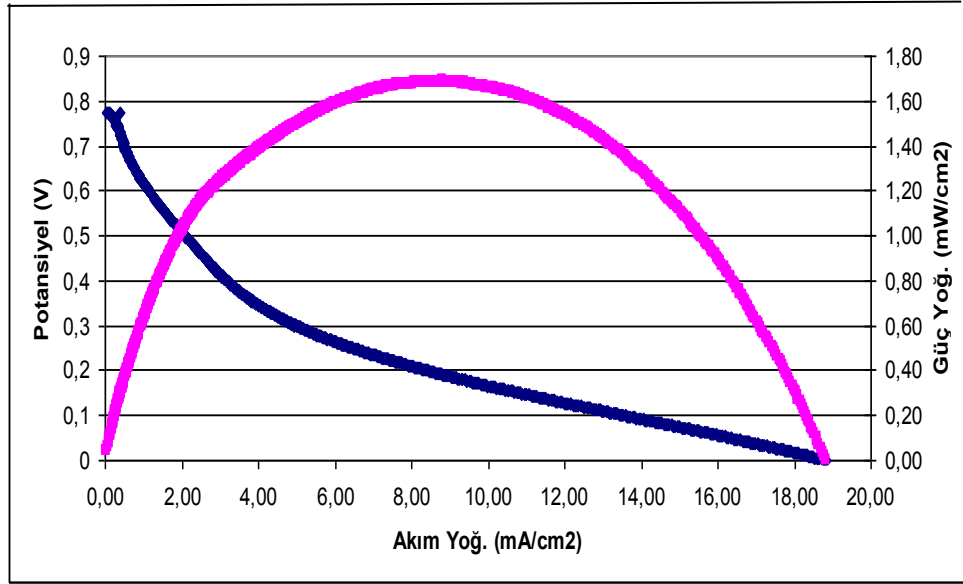
Farklı molekül ağırlıklı polimerlerden hazırlanan membranlardan aynı deney şartlarında elde edilen maksimum güç yoğunluğu performans eğrileri Şekil 9.3 ve 9.4'de yer almaktadır.

Çizelge 9.2. İki Çeşit PVA Polimerin Farklı PEGDGE Çapraz Bağlayıcı Miktarlarında Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri

MA = 89000-98000 g/mol				MA= 145000 g/mol			
Membranın Adı	PEGDGE Miktarı (ml)	Membran Kalınlığı (μm)	Güç Yoğ. (mW/cm ²)	Membranın Adı	PEGDGE Miktarı (ml)	Membran Kalınlığı (μm)	Güç Yoğ. (mW/cm ²)
PVAYP-1	1	35,4	0,010	PVAP-1	1	41,2	1,150
PVAYP-2	1,5	42,3	0,043	PVAP-2	1,5	39,8	1,310
PVAYP-3	3	38,7	1,200	PVAP-3	3	44,5	1,720
PVAYP-4	6	55,3	0,950	PVAP-4	6	50,8	1,600



Şekil 9.3. $M_A = 89000-98000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 3 ml PEGDGE ile Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi



Şekil 9.4. $M_A = 145000$ Molekül Ağırlıklı PVA ile Hazırlanan 3 ml PEGDGE ile Çapraz Bağlı KOH Katkılı Membranın Performans Eğrisi

Glutaraldehyt'e alternatif farklı bir çapraz bağlama ajanı olarak, Polietilenglikoldiglisidileter (PEGDGE) polimeri kullanılarak aynı şekilde bu çapraz bağlama ajanı için de optimum miktarın belirlenmesine dair bir dizi deney

gerçekleştirilmiştir. 150 ml %10'luk PVA çözeltisi için 3 ml PEGDGE ilavesinde (hacimce %2) maksimum güç yoğunluğuna ulaşıldığı tespit edilmiştir.

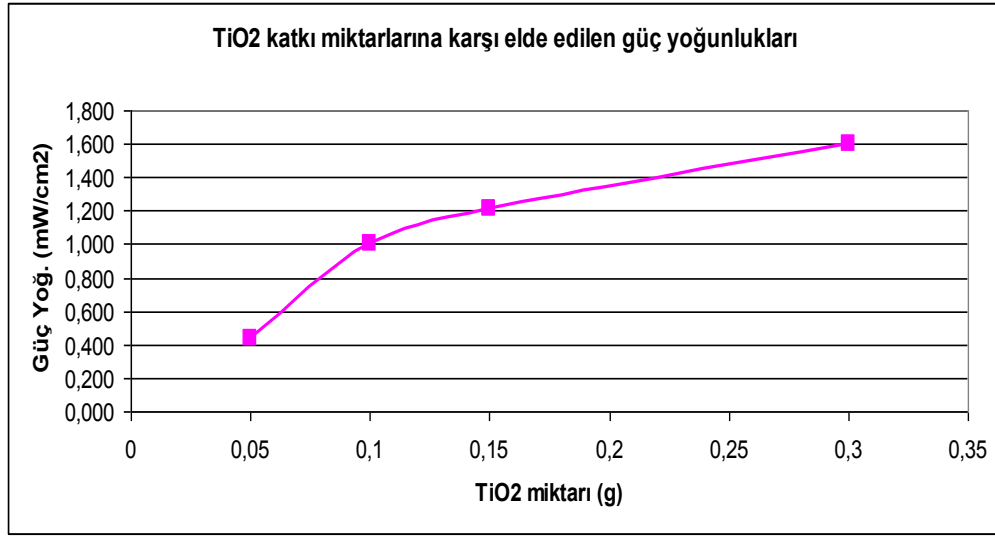
9.3. TiO₂ Katkılı Çapraz Bağlı PVA Esaslı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Performans Ölçümü

Çapraz bağlama ajanlarının optimum miktarları ve hücrede verdikleri performans eğrileri karşılaştırılarak sabit akım yoğunluğu için az miktarda en maksimum güç veren çapraz bağlayıcının Glutaraldehit olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum miktarda (hacimce %1) glutaraldehit çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak hazırlanan PVA membranlara farklı miktarlarda nano boyutta TiO₂ dolgu malzemesi katkısı yapılmıştır. Nano boyutlu dolgu malzemesi miktarının ve cinsinin, membranın metanol geçirgenliğine ve hücre performansına olan etkisi incelenmiştir.

TiO₂ katkılı polimer anyonik membranların performans ölçümleri sonucunda elde edilen güç yoğunlukları Çizelge 9.3 ve Şekil 9.5'te yer almaktadır.

Çizelge 9.3. *TiO₂ Katkılı Çapraz Bağlı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri*

Membran Adı	TiO ₂ Miktarı (g)	Membran Kalınlığı (μm)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Ti1	0,05	51	0,440
Ti2	0,1	62	1,000
Ti3	0,15	69	1,210
Ti4	0,3	67	1,600



Şekil 9.5. Farklı Miktarlardaki TiO₂ Katkısının Hücre Performansına Etkisi

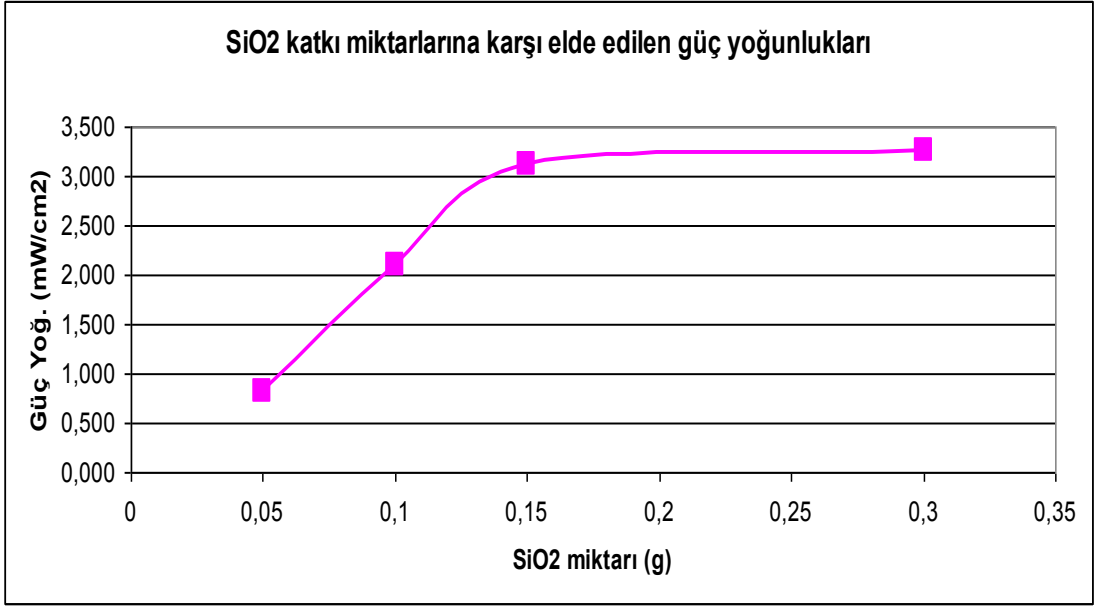
9.4. SiO₂ Katkılı Çapraz Bağlı PVA Esaslı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Performans Ölçümü

Yine aynı miktarda (hacimce %1) glutaraldehit çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak hazırlanan PVA membranlara farklı miktarlarda nano boyutta SiO₂ dolgu malzemesi katkısı yapılmıştır. Nano boyutlu dolgu malzemesi miktarının ve cinsinin, membranın metanol geçirgenliğine ve hücre performansına olan etkisi incelenmiştir.

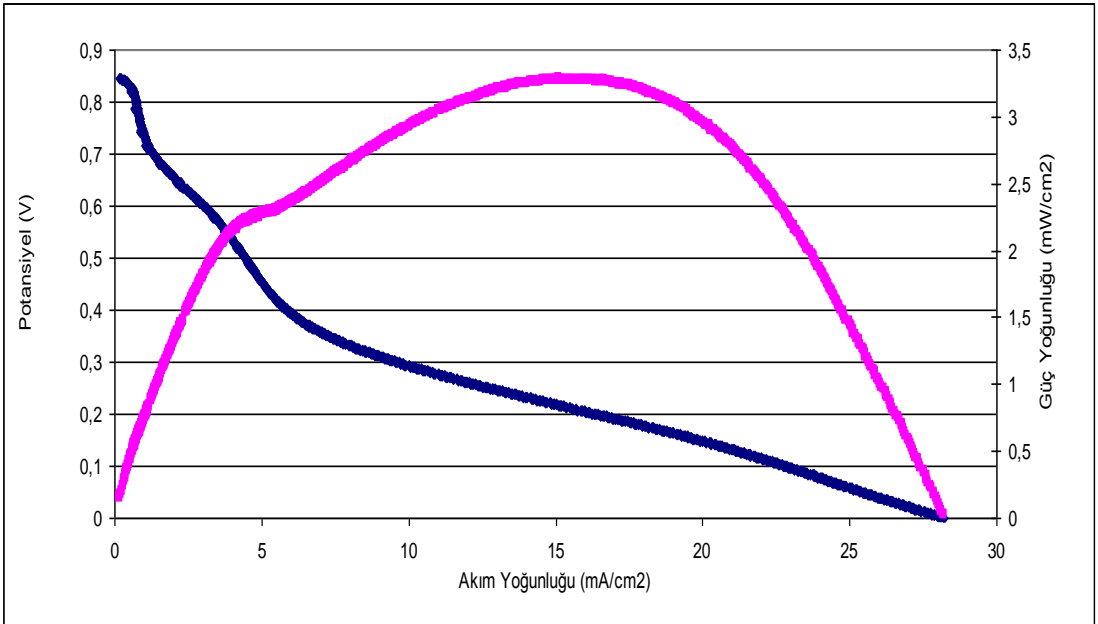
SiO₂ katkılı polimer anyonik membranların performans ölçümleri sonucunda elde edilen güç yoğunlukları Çizelge 9.4 ve Şekil 9.6'da yer almaktadır.

Çizelge 9.4. SiO₂ Katkılı Çapraz Bağlı Anyonik Polimer Elektrolit Membranların Verdiği Güç Yoğunluğu Değerleri

Membran Adı	SiO ₂ Miktarı (g)	Membran Kalınlığı (µm)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Si1	0,05	51	0,830
Si2	0,1	56	2,100
Si3	0,15	44	3,130
Si4	0,3	60	3,260



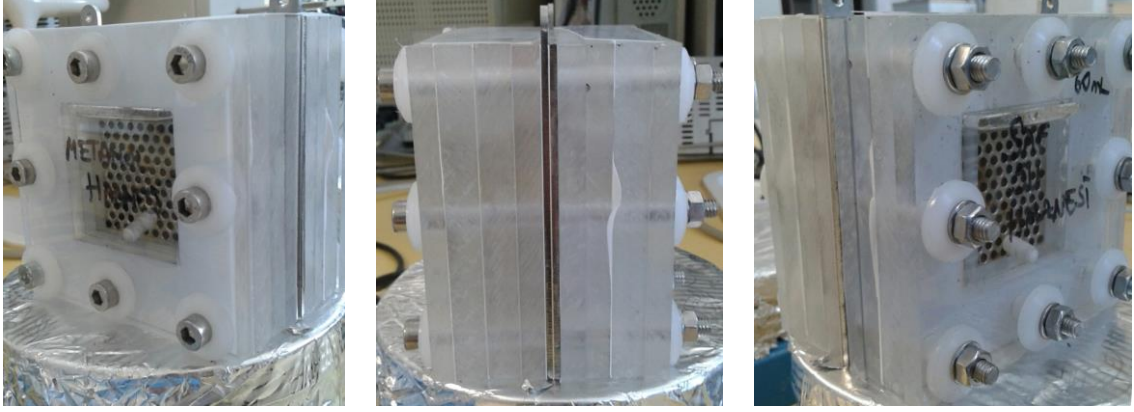
Şekil 9.6. Farklı Miktarlardaki SiO₂ Katkısının Hücre Performansına Etkisi



Şekil 9.7. Çapraz Bağlı PVA Matrisine 0,3 g SiO₂ Katkısında Elde Edilen Hücre Performans Eğrisi

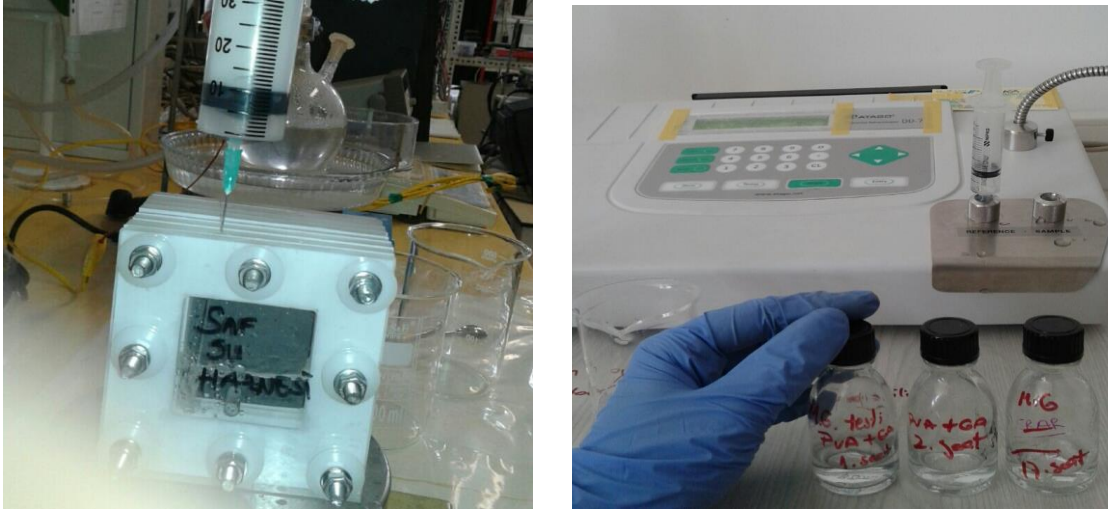
9.5. Membranların Metanol Geçirgenliği Ölçümü

Doğrudan metanol yakıt hücresi için hazırlanan anyonik membranlarda metanol geçirgenliği Şekil 9.8’de yer alan difüzyon hücresi ile gerçekleştirilmiştir.



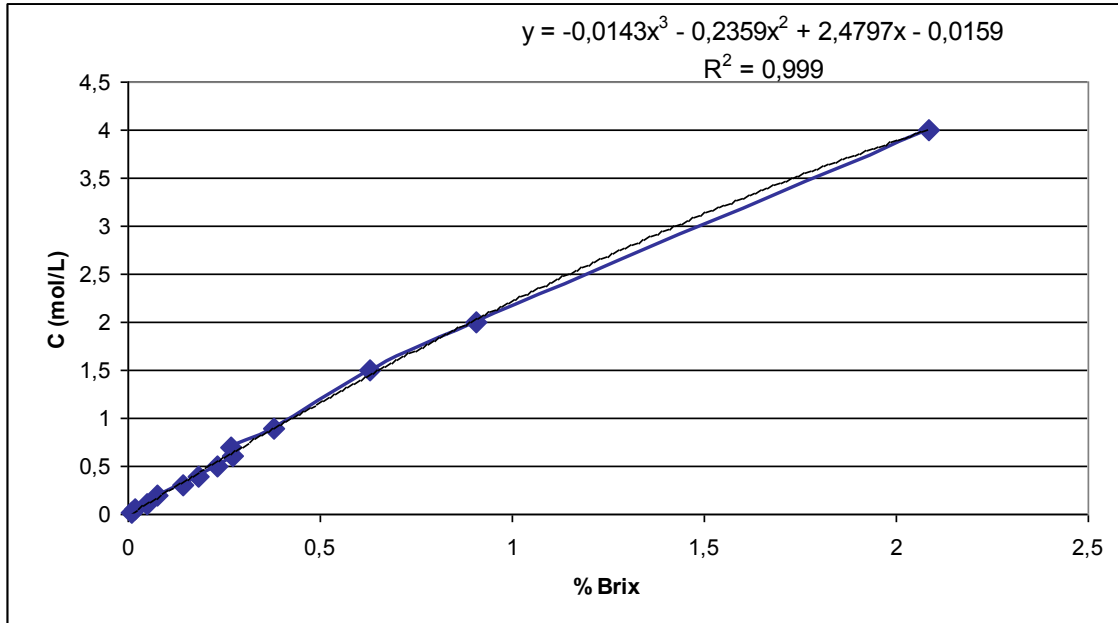
Şekil 9.8. Metanol Geçirgenliği Çalışmalarında Kullanılan Manyetik Karıştırırmalı Test Hücresi

Metanol geçirgenlik testleri için manyetik karıştırmaya imkan veren büyüklükte A ve B bölmesi olarak ikiye ayrılan bir hücre kullanılmıştır. 60 mL hacminde iki bölme içeren difüzyon hücresinin B bölmesi ultra saf su ile A bölmesi ise aynı hacimdeki 4 M metanol çözeltisi ile doldurulmuştur. Geçirgenlik analizi yapılacak membran, bu iki bölme arasına yerleştirilerek, sızdırmazlık sağlamak amacıyla hücre bileşenleri arasına teflon conta konularak sistem sıkıca birleştirilmiştir. Difüzyon hücresinin her iki bölmesindeki sıvılar test süresi boyunca karıştırılarak olası bir konsantrasyon polarizasyonunun önlenmesine çalışılmıştır. Metanol bölgesinden ultra saf su bölgesine difüzlener metanol derişimi (yani su bölgesindeki metanol konsantrasyonu) zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 9.9’da yer alan Atago marka DD-7 model diferansiyel refraktometre yardımı ile okunmuştur.



Şekil 9.9. *Diferansiyel Refraktometrede Metanol Derişimi Testi*

Metanol geçirgenliğinin hesaplanması için öncelikle konsantrasyonları belli metanol çözeltilerinin kırılma indisi değerleri tayin edilmiştir ve bu değerler kullanılarak Şekil 9.10'da yer alan kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bu kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak, belirli zaman aralıklarında B bölgesinden şırınga ile çekilen 4 mL hacmideki sıvıların kırılma indisi değerlerine karşılık gelen konsantrasyon değerleri okunmuştur. Takiben, $C_B(t)$ ve zaman arasında çizilen grafiğin eğiminden metanol geçirgenlik hızları hesaplanmıştır.



Şekil 9.10. *Metanol-su Derişimi Kalibrasyon Eğrisi*

Çizelge 9.5. Ticari Nafion 117 Membran ve Hazırlanan Diğer Membranların Zamana Bağlı Olarak Metanol Geçirgenliği Değerleri

	1.saat	2.saat	3.saat	12.saat	17.saat	24.saat	72.saat	96.saat
Nafion 117	0,53	0,70	0,98	1,12	2,01	2,31	2,32	2,34
Katkısız PVA	0,35	0,79	1,27	1,45	1,98	2,11	2,24	2,25
Ti1	0,38	0,45	0,63	1,37	1,86	1,96	2,11	2,17
Ti2	0,22	0,36	0,47	1,15	1,44	1,69	1,79	1,84
Ti3	0,25	0,32	0,51	1,16	1,42	1,71	1,81	1,82
Ti4	0,13	0,26	0,37	0,92	1,12	1,23	1,33	1,36
Si1	0,42	0,56	0,68	1,44	2,03	2,12	2,24	2,27
Si2	0,44	0,49	0,59	1,37	1,89	1,97	2,13	2,17
Si3	0,38	0,50	0,52	1,25	1,64	1,83	1,89	1,92
Si4	0,41	0,52	0,61	0,97	1,12	1,23	1,46	1,49

Değerler M: molarite (mol/L) cinsindedir.

9.6. Membranların Su Tutma Kapasitelerinin Ölçümü

Hazırlanan çapraz bağlı katkısız ve katkılı membranların su tutma kapasiteleri plastik ve polimerlerin su absorpsiyonu standartı olan ASTM D570 standardına göre ölçülmüştür [31]. 4 cm x 4 cm boyutlarında kesilen membran örneklerinin nemi 24 saat boyunca 50°C sıcaklıktaki etüvde tamamen uzaklaştırılmıştır. Tamamen kurutulmuş membranların tartımları alındıktan sonra 23°C'deki saf suya daldırılarak 24 saat boyunca bekletilmiştir . Bekletilen membranların yüzeyindeki fazla su damlacıkları su emici laboratuvar mendili yardımı ile emdirilerek tekrar tartım alınmıştır.



Şekil.9.11. Su Tutma Kapasitesi Deneyi

Su tutma yüzdesi (water uptake, % WU) Denklem 9.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 9.5).

$$WU (\%) = \frac{W_{islak} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100 \quad (9.1)$$

W_{islak} ıslak membranın W_{kuru} kuru membranın ağırlığıdır.

Çizelge 9.6. Membranların Su Tutma Yüzdeleri

	W ıslak (g)	W kuru (g)	%WU
Nafion 117	0,080	0,069	15,942
Katkısız PVA	0,119	0,071	67,606
Ti1	0,082	0,060	36,667
Ti2	0,095	0,070	35,714
Ti3	0,092	0,069	33,333
Ti4	0,085	0,068	25,000
Si1	0,057	0,037	54,054
Si2	0,106	0,068	55,882
Si3	0,104	0,069	50,725
Si4	0,096	0,067	43,284

10.TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında doğrudan alkali metanol yakıt hücreleri için geliştirilen anyonik özellikteki membran üretiminde hacimce %1'lik GA ile çapraz bağlanan PVA ($M_A= 145000$ g/mol) matrisine SiO_2 : PVA oranı %2 olacak şekilde dolgu malzemesi katkısı yapıldığında 15 mA/cm² akım yoğunluğunda $3,26$ mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşılmıştır.

Polivinilalkol matrisine anatase yapıda titanyum oksit (TiO_2) ve silisyum oksit (SiO_2) dolgu maddelerinin eklenmesi PVA polimerin kristalliğini azaltmaktadır buna ek olarak polimer matrisin amorf fazlarını artırarak metanol geçişine karşı bariyer oluşturmaktadır.

Şekil 9.5 ve 9.6'daki grafikler incelendiğinde artan katkı maddesi miktarı ile hücre performansının belirli bir yere kadar artış gösterdiği fakat bir miktardan sonra performansa herhangi bir katkısı olmadığı gibi membranın hazırlanma sürecinde yeterli dispersiyona uğramadığı, agregasyona sebep olduğu ve topak oluşturduğu gözlemlenmiştir. Nano boyutlu dolgu maddeleri arasında en yüksek güç yoğunluğu çapraz bağlı ve KOH katkılı anyonik polimer membrana yapılan $0,3$ g SiO_2 ilavesi sonucunda elde edilmiştir (Bkz. Şekil 9.6).

Doğrudan alkali metanol yakıt hücresinde kullanılan hidroksil iyonu iletken membran için güç yoğunluğunun ve hücre performansını etkileyen en önemli ölçüt metanol geçirgenliğidir ve hücre performansı açısından bu geçirgenliğin düşük olması tercih edilir. Bilindiği gibi geçirgenlik metanolün difüzyonu ile orantılıdır. Bu nedenle zamanla saf su bölmesine difüze olan metanolün derişimi kalibrasyon elde edilen eşitlik kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 9.5'te verilmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüldüğü üzere PVA membran matrisine eklenen katkı malzemeleri metanol için bir direnç oluşturarak metanol geçirgenliğini önemli ölçüde azaltmıştır.

İyon iletken membranlar için su tutma yüzdesi (water uptake, WU%) iyon iletkenliğini ve mekanik özelliklerini etkileyen kritik bir özelliktir. Katkı malzemesi azaldıkça membranın hidrofilik özelliği, dolayısıyla su tutma yüzdesi de artar. İyon iletken polimer membranlarda iyon transfer mekanizması kesin olarak bilinmese de iyon transferinde suyun etkisi tartışılmazdır. Ortamdaki su miktarı arttıkça membranların iyon iletkenliği de artar. Ancak membranın kimyasal ve mekanik kararlılığında azalma ve gözenek yapısında genişleme gözlenir. Düşük sıcaklıklarda çalışan anyonik polimer elektrolit membranlı doğrudan alkali metanol yakıt

hücrelerinde su yönetimi önemli bir konudur. Bu nedenle, hazırlanan membranlarda su tutma yüzdesi ölçülmüştür ve sonuçlar Çizelge 9.6'da verilmiştir. Bilindiği gibi nano dolgu malzemesi katkısı PVA polimer membranın şişme oranını (swelling ratio) azaltır. Azalan şişme oranı da termal özellikleri, iyonik iletkenliği ve boyutsal stabilizasyonu iyileştirmektedir [30].

KAYNAKÇA

- [1] San F., Özdemir S., Örs N., Kalafatoğlu E. ve Bahar T., “Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği”, TÜBİTAK, 2001.
- [2] Çetinkaya M. ve Karaosmanoğlu F.,”Yakıt Pilleri, Makine Mühendisleri Odası Bülteni”, 2005.
- [3] Yu E.H., Scott K., “Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes”, Journal of Power Sources 137 , 248–256, 2004.
- [4] EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, “Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)”, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia, 2002.
- [5] Barbir, F.,”PEM Fuel Cells : Theory and Practice” , Elsevier Academic Press, Amsterdam; Boston, 2005.
- [6] Sakarya Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama Topluluğu, “Yakıt Pili”, SAİTEM, (2007)
- [7] Ar, F., “Yakıt Hücreleri: Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları ”, Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni, 1-20 ,1998.
- [8] C. C. Yang, P. Yang, “Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell” ,J. Power Sources 123, 2003.
- [9] A. Oedegaard, “Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions”, J. Power Sources, 244-252, 2006.
- [10] M. Baldauf, W. Preidel, “Status of the development of a direct methanol fuel cell”, journal of Power Sources ,161-166, 1999.
- [11] K. Scott, W. Taama,”Performance of a direct methanol fuel cell”,Journal of Applied Electrochemistry 28 , 289-297, 1998.
- [12] C. Xie, J. Bostaph, J. Pavio, “Development of a 2 W direct methanol fuel cell power source”, Journal of Power Sources 136 ,55-65, 2004.
- [13] H. J. Kim, N. N. Krishnan, S. Y. Lee, S. Y. Hwang, D. Kim, K. J. Jeong, J. K. Lee, E. Cho, J. Lee, J. Han, H. Y. Ha, T.-H. Lim,”Sulfonated Poly (ether sulfone) for universal polymer electrolyte fuel cell operations”, Journal of Power Sources, Corrected Proof, 2006.
- [14] W.J.Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S. Q. Song, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, “Performance comparison of low-

- temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts”, *Journal of Power Sources*, 126,16-22, 2004.
- [15] R. Chen, T. S. Zhao, “Mathematical modeling of a passive-feed DMFC with heat transfer effect”, *Journal of Power Sources* 152 , 122-130, 2005.
- [16] T. Shimizu, T. Momma, M. Mohamedi, T. Osaka, S. Sarangapani, “Design and fabrication of pumpless samll direct methanol fuel cells for portable applications”, *Journal of Power Sources* 137 ,277-283, 2004.
- [17] B. Bae, B. K. Kho, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, H. Y. Ha, “Performance evaluation of passive DMFC single cells”, *Journal of Power Sources*, 2005.
- [18] S. Gottesfeld,” In “The Fuel Cell World” Proceedings”, Lucerne, EFCF, pp.35-41, 2002.
- [19] J. Larminie and D. Andrew, “Fuel Cell Systems Explained”, Wiley, 2005.
- [20] K. Scott, E. Yu, G. Vlachogiannopoulos, M. Shivare, N. Duteanu,” Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources* 175 ,452–457, 2008.
- [21] Şahin, A., “Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi” Yüksek lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [22] Prater, K., "The Renaissance of the Solid Polymer Fuel Cell," Ballard Power Systems, Inc., *Journal of Power Sources*, 29,1990.
- [23] Gottesfeld, S., Zawodzinski, T. A., “Polymer Electrolyte Fuel Cells, in R. C. Alkire”, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias (editors), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley-VCH, New York, 5: 191-210 , 1997.
- [24] Öğüt, E., “Sülfolanmış Polistiren Membran Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 32-48 ,2005.
- [25] Zawodzinski, Jr., T. A., Lopez, C., Jestel, R., Valerio, J., Gottesfeld, S., “A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes”, *Journal of the Electrochemical Society*, 140: 1981,1993.
- [26] Martins, C.R., Ruggeri, G., De Paoli, M.A., “Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene”, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (5): 797-802 ,2003.

- [27] Marten, F. L., “Vinyl Alcohol Polymers” , Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc., 1-16 ,2000.
- [28] J. Fu, J. Qiao, X. Wang, J. Ma, T. Okada, “Alkali doped poly(vinyl alcohol) for potential fuel cell applications”, Synthetic Metals 160 ,193–199, 2010.
- [29] C. C. Yang, “Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC”, Journal of Membrane Science 288, 51–60, 2007.
- [30] C. C. Yang, S. J. Chiu, K. T. Lee, W. C. Chien, C. T. Lin, C. A. Huang, “Study of poly(vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell” , Journal of Power Sources, 184 ,44-51, 2008.
- [31] <http://www.intertek.com/polymers/testlopedia/water-absorption-astm-d570/>
(Erişim Tarihi : 19.01.2016)