



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

**YÜKSEK PERFORMANSLI DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
ELEKTROLİT-ELEKTROT BİLEŞENLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Göknur DÖNMEZ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

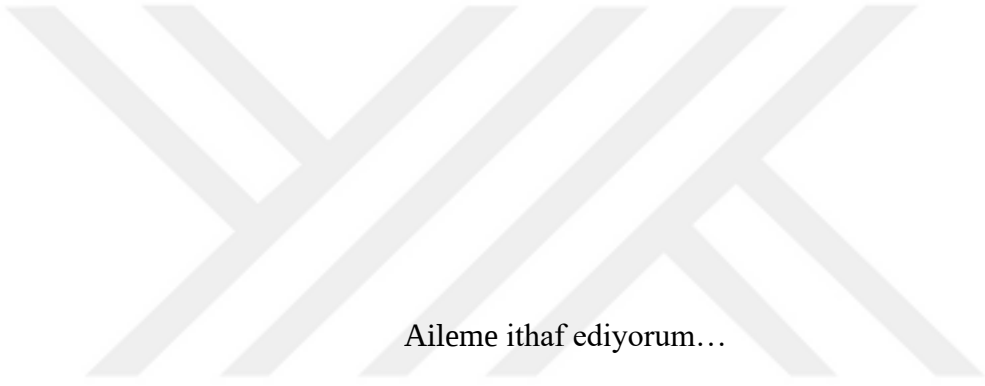
Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

Haziran, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Göknur DÖNMEZ tarafından, Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ danışmanlığında hazırlanan "YÜKSEK PERFORMANSLI DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ELEKTROLİT-ELEKTROT BİLEŞENLERİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 10/07/2024 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ		☒
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa		Kabul
	Kimyasal Teknolojiler Anabilim		☐
	Dalı		Ret
ÜYE	Prof. Dr. M.A. Faruk		☒
	ÖKSÜZÖMER		Kabul
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa		☐
	Proses ve Reaktör Tasarımı		Ret
ÜYE	Anabilim Dalı		
	Prof. Dr. Atıf KOCA		☒
	Marmara Üniversitesi		Kabul
	Kimyasal Teknolojiler Anabilim		☐
ÜYE	Dalı		Ret
	Prof. Dr. Fevzi Çakmak CEBECİ		☒
	Sabancı Üniversitesi		Kabul
	Malzeme Bilimi ve		☐
ÜYE	Nanomühendislik		Ret
	Doç. Dr. Gülşen Albayrak ARI		☒
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa		Kabul
	Proses ve Reaktör Tasarımı		☐
ÜYE	Anabilim Dalı		Ret



Aileme ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

YÜKSEK PERFORMANSLI DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ELEKTROLİT-ELEKTROT BİLEŞENLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum ve gelecekte de değerli işler yapacağımıza inandığım kıymetli danışmanım Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER ve Prof. Dr. Atıf KOCA'ya tez izleme komite üyeleri olarak sağladıkları destek ve katkılar için çok teşekkür ederim.

Tez kapsamındaki çalışmaların bir kısmını laboratuvarında gerçekleştirdiğim Duisburg-Essen Üniversitesi-Fiziksel Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Christian MAYER'e sağladığı destekler için teşekkür ederim.

Bu süreçte iyi niyetiyle ve desteğiyle yanımda olan Sayın Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ başta olmak üzere Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nın tüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Bilimsel çalışmalar gerçekleştirirken yolumuzun kesiştiği, isimlerini buraya sığdıramayacağımı bildiğim tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma katkıları ve destekleri için teşekkür ederim.

Sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ danışmanlığında birlikte çalıştığım sevgili arkadaşlarım Doç. Dr. Merve OKUTAN, Arş. Gör. Ayça MÜFTÜLER, Kimya Yüksek Mühendisi Hacer Yeşim CENGİZ ve Arş. Gör. Aleya Nur BAŞEY'e destek ve yardımları için teşekkür ederim.

Sonsuz destek ve sevgileri ile hayatımda olan, varlıklarına şükrettiğim biricik annem Aygöl DÖNMEZ, canım babam İlhan DÖNMEZ, sevgili kardeşlerim Mustafa DÖNMEZ ve Berna EMİROSMANOĞLU ile minik yeğenim Kerem'e çok teşekkür ederim.

Haziran 2024

Göknur DÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xvi
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	3
2.1. YAKIT HÜCRESİ VE TARİHÇESİ.....	3
2.2. YAKIT HÜCRE ÇALIŞMA PRENSİBİ.....	4
2.3. YAKIT HÜCRELERİNİN SINIFLANDIRILMASI VE KARŞILAŞTIRILMASI	5
2.4. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ (PEMYH).....	8
2.4.1. PEMYH Bileşenleri.....	9
2.4.1.1. Membran Elektrot Yığını (MEY).....	10
2.4.1.2. Gaz difüzyon tabakası.....	13
2.4.1.3. Çift Kutuplu Plaka	14
2.5. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ (DMYH).....	14
2.5.1. Kullanılan Membran Çeşitleri ve Özelliklerinin İyileştirilmesinde Kullanılan Yaklaşımlar	17
2.5.2. Kullanılan Katalizör Çeşitleri ve Özelliklerinin İyileştirilmesinde Kullanılan Yaklaşımlar	28
3. YÖNTEM	37
3.1. Kimyasallar ve Kullanım Amaçları	37
3.2. Analizler.....	39
3.2.1. Membranlara Uygulanan Analizler	39
3.2.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı	39

3.2.1.2. Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi.....	39
3.2.1.3. Empedans Analiz Cihazı.....	39
3.2.1.4. Difüzyon Hücresi ile Metanol Geçirgenlik Analizi.....	40
3.2.1.5. Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı.....	42
3.2.1.6. Daldırmalı Kaplama Cihazı	42
3.2.1.7. UV-Visible Spektroskopi Analizi	43
3.2.1.8. Taramalı Elektron Mikroskobu	44
3.2.1.9. İyon Değişim Kapasitesi (IDK)	44
3.2.1.10. Su Absorplama Kapasitesi.....	45
3.2.1.11. Membran Seçiciliğinin Belirlenmesi	45
3.2.1.12. Kuvars Kristal Mikrobals-Disipasyon (QCM-D) Cihazı	45
3.2.2. Katalizörlere Uygulanan Analizler.....	46
3.2.2.1. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi	46
3.2.2.2. Potansiyostat ile Döngüsel Voltametri ve Kronoamperometri Analizi	46
3.3. Membranların Hazırlanması	48
3.3.1. Sülfone Polieter Eter Keton Esaslı Harman Membranların Hazırlanması.....	48
3.3.2. Çok Tabakalı Membranların Hazırlanması.....	50
3.3.2.1. Nafion Esaslı Çok Tabakalı Kompozit Membranların Hazırlanması	50
3.3.2.2. Çok Tabakalı Polielektrolit Filmlerin Oluşumunun ve Metanole Karşı Davranışlarının QCM-D Tekniği ile İncelenmesi	52
3.4. Katalizörlerin Hazırlanması.....	53
3.4.1. Metal Oksit/Karbon Destek Malzemelerinin Hazırlanması.....	53
3.4.2. Metal Oksit/Karbon Destekli Anot Katalizörlerinin Hazırlanması.....	55
4. BULGULAR	56
4.1. SPEEK ESASLI HARMAN MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU.....	56
4.1.1. Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	56
4.1.2. FTIR Sonuçları.....	60
4.1.3. Temas Açısı Sonuçları	61
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları	64
4.1.5. Empedans Analizi Sonuçları	67
4.1.6. Metanol Geçirgenliği Analiz Sonuçları.....	72
4.1.7. İyon Değiştirme Kapasitesi, Sülfonasyon Derecesi ve Su Absorpsiyonu Analiz Sonuçları.....	74
4.2. ÇOK TABAKALI MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU	77
4.2.1. Nafion Esaslı Çok Tabakalı Kompozit Membranların Karakterizasyonu	77
4.2.2. Polielektrolit İnce Filmlerin Kuvars Kristal Mikrobals-Disipasyon (QCM-D) Analiz Sonuçları.....	83

4.2.2.1. (PEI-PSS) _{5/Q} Çok Tabakalı Filme Ait Sonuçlar.....	83
4.2.2.2. (PEI-Nafion) _{5/Q} Çok Tabakalı Filme Ait Sonuçlar	85
4.3. HARMAN YAPILI VE NAFION ESASLI ÇOK TABAKALI KOMPOZİT MEMBRANLARIN SEÇİCİLİK SONUÇLARI	87
4.4. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI.....	88
4.4.1. XRD Analizi Sonuçları	88
4.4.2. Döngüsel Voltametri Analizi Sonuçları	93
4.4.2.1. H ₂ SO ₄ Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Döngüsel Voltametri Analizi Sonuçları	93
4.4.2.2. H ₂ SO ₄ -CH ₃ OH Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Döngüsel Voltametri Analizi Sonuçları.....	96
4.4.3. Kronoamperometri Analizi Sonuçları	107
5. TARTIŞMA.....	114
5.1. HARMAN YAPILI POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR.....	115
5.2. ÇOK TABAKALI KOMPOZİT MEMBRANLAR	120
5.3. ANOT KATALİZÖRLERİ.....	122
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	128
KAYNAKLAR.....	130
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	149
ETİK KURUL İZİN YAZISI	150
KURUM İZNİ YAZILARI.....	151
ÖZGEÇMİŞ	152

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Proton iletken esaslı membran ve hidrojen/oksijen kullanılarak işletilen tipik yakıt hücresinin şematik gösterimi.	5
Şekil 2.2:PEMYH bileşenlerinin gösterimi.	9
Şekil 2.3: DuPont firmasına ait Nafion isimli ürünün kimyasal yapısı.	10
Şekil 3.1:Termogravimetrik analiz cihazı.	39
Şekil 3.2: Cam kalıp ile empedans ölçüm hücresinin oluşturulması ve cihaza bağlantısının gösterimi.	40
Şekil 3.3:Metanol geçirgenlik testleri için kullanılan difüzyon hücresi.	41
Şekil 3.4:Optik temas açısı ölçüm cihazı.	42
Şekil 3.5:Daldırmalı kaplama cihazı.	43
Şekil 3.6:UV-Visible Spektrofotometre Cihazı.	43
Şekil 3.7: a.) Altın kaplama cihazı ve b.) taramalı elektron mikroskobu.....	44
Şekil 3.8:Potensiyostat ve dönen disk elektrodu.....	46
Şekil 3.9: Sülfonasyon ile sPEEK eldesine ait reaksiyon.	48
Şekil 3.10: PEEK polimerinin sülfonasyonu ile sPEEK hazırlanması süreçlerine ait görüntüler.	49
Şekil 3.11: a) PEI ve b) PSS molekül yapısı.....	51
Şekil 3.12: Katalizör sentez adımları.	55
Şekil 4.1: sPEEK100 membranın TGA grafiği.....	56
Şekil 4.2:PVDF100 membranın TGA grafiği.	57
Şekil 4.3:TPU100 membranın TGA grafiği.....	58
Şekil 4.4: sPEEK50-TPU50 membranın TGA grafiği.....	59
Şekil 4.5: sPEEK50-PVDF50 membranın TGA grafiği.	60

Şekil 4.6: Saf TPU, saf sPEEK ve sPEEK50-TPU50 membranlara ait FTIR spektrumları.	61
Şekil 4.7: a) sPEEK100, b) TPU100 ve c) PVDF100 membranın temas açısı görüntüleri.	61
Şekil 4.8: a) sPEEK25-PVDF75, b) sPEEK30-PVDF70, c) sPEEK40-PVDF60, d) sPEEK45-PVDF55 ve d) sPEEK50-PVDF50 membranların temas açısı görüntüleri.	62
Şekil 4.9: a) sPEEK20-TPU80, b) sPEEK40-TPU60, c) sPEEK50-TPU50, d) sPEEK60-TPU40 ve e) sPEEK80-TPU20 membranların temas açısı görüntüleri.	62
Şekil 4.10: sPEEK100 membranın 10.000x büyütülmüş SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.11: TPU100 membranın 2500x büyütülmüş SEM görüntüsü.	66
Şekil 4.12: PVDF100 membranın 40.000x büyütülmüş SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.13: sPEEK30-PVDF70, sPEEK45-PVDF55 ve sPEEK50-PVDF50 membranların 600x büyütülmüş SEM görüntüleri.	67
Şekil 4.14: sPEEK50-TPU50 membranın 1000x büyütülmüş SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.15: sPEEK100 membrana ait Nyquist eğrisi.	68
Şekil 4.16: TPU100 membrana ait Nyquist eğrisi.	69
Şekil 4.17: PVDF100 membrana ait Nyquist eğrisi.....	69
Şekil 4.18: Farklı harman oranlarına sahip sPEEK-TPU membranlara ait Nyquist eğrileri. ..	70
Şekil 4.19: Farklı harman oranlarına sahip sPEEK-PVDF membranlara ait Nyquist eğrileri. 71	
Şekil 4.20: sPEEK-PVDF harman membranlarda su absorpsiyonunun sPEEK miktarına göre değişimi.	76
Şekil 4.21: sPEEK-TPU harman membranlarda su absorpsiyonunun sPEEK miktarına göre değişimi.	76
Şekil 4.22: Tabaka sayısına bağlı olarak absorpsiyon değerlerinin değişimi.	78
Şekil 4.23: Farklı çift tabaka sayılarında hazırlanan N212-(PEI-PSS) membranların Nyquist eğrileri.....	81
Şekil 4.24: Farklı çift tabaka sayılarında hazırlanan N117-(PEI-PSS) membranların Nyquist eğrileri.....	82
Şekil 4.25: QCM-D cihazı ile (PEI-PSS) _{5/Q} film gelişiminin zamana bağlı olarak a) frekans, disipasyon ve b) adsorplanan madde miktarı ile takibi.	84
Şekil 4.26: (PEI-PSS) _{5-Q} film tabakasının metanol ve suya karşı kararlılığının incelenmesi. .	85
Şekil 4.27: QCM-D cihazı ile (PEI-Nafion) _{5-Q} film gelişiminin zamana bağlı olarak a) frekans, disipasyon ve b) adsorplanan madde miktarı ile takibi.....	86

Şekil 4.28: (PEI-Nafion) _{5-Q} film tabakasının metanol ve suya karşı kararlılığının incelenmesi.	87
Şekil 4.29: a) MoO ₃ -C, b) Co ₃ O ₄ , c) WO ₃ -C ve d) NiO-C destek malzemelerine ait XRD kırınım grafikleri.	89
Şekil 4.30: a) Mn ₃ O ₄ -C, b) SnO ₂ , c) La ₂ O ₃ -C ve d) CeO ₂ -C destek malzemelerine ait XRD kırınım grafikleri.	90
Şekil 4.31: a) PtRu/MoO ₃ -C, b) PtRu/Co ₃ O ₄ , c) PtRu/WO ₃ -C ve d) PtRu/NiO-C katalizörlerine ait XRD kırınım grafikleri.	92
Şekil 4.32: a) PtRu/Mn ₃ O ₄ -C, b) PtRu/SnO ₂ , c) PtRu/La ₂ O ₃ -C ve d) PtRu/CeO ₂ -C katalizörlerine ait XRD kırınım grafikleri.	92
Şekil 4.33: PtRu/C katalizörün 20 mV s ⁻¹ tarama hızında ve 0,5 M H ₂ SO ₄ 'te gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizine ait grafik.	94
Şekil 4.34: PtRu/Co ₃ O ₄ -C, PtRu/SnO ₂ -C, PtRu/Mn ₃ O ₄ -C ve PtRu/MoO ₃ -C katalizörlerin 20 mV s ⁻¹ tarama hızında ve 0,5 M H ₂ SO ₄ 'te gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizine ait grafikler.	95
Şekil 4.35: PtRu/CeO ₂ -C, PtRu/NiO, PtRu/La ₂ O ₃ -C ve PtRu/WO ₃ -C katalizörlerin 20 mV s ⁻¹ tarama hızında ve 0,5 M H ₂ SO ₄ 'te gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizine ait grafikler.	95
Şekil 4.36: PtRu/C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	97
Şekil 4.37: PtRu/Co ₃ O ₄ -C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	98
Şekil 4.38: PtRu/SnO ₂ -C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	99
Şekil 4.39: PtRu/Mn ₃ O ₄ -C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	100
Şekil 4.40: PtRu/MoO ₃ -C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	101
Şekil 4.41: PtRu/CeO ₂ -C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	102
Şekil 4.42: PtRu/NiO-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	103
Şekil 4.43: PtRu/La ₂ O ₃ -C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	104

Şekil 4.44: PtRu/WO ₃ -C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.	105
Şekil 4.45: Sentezlenen katalizörlerin tarama hızının kareköküne göre akım değerlerinin değişiminin incelenmesi.	106
Şekil 4.46: PtRu/C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	108
Şekil 4.47: PtRu/Co ₃ O ₄ -C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	108
Şekil 4.48: PtRu/SnO ₂ -C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	109
Şekil 4.49: PtRu/Mn ₃ O ₄ -C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	109
Şekil 4.50: PtRu/MoO ₃ -C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	110
Şekil 4.51: PtRu/CeO ₂ -C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	110
Şekil 4.52: PtRu/NiO-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	111
Şekil 4.53: PtRu/La ₂ O ₃ -C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	111
Şekil 4.54: PtRu/WO ₃ -C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.	112
Şekil 5.1: Kronoamperometri analizine göre katalizörlerin zamana bağlı olarak akım yoğunluklarının değişimi.	126
Şekil 5.2: Sentezlenen katalizörlerin kararlı haldeki akım yoğunluklarının karşılaştırılması.	127

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türleri ve özellikleri.....	6
Tablo 2.2: Ticari proton değişim membranları ve özellikleri.....	18
Tablo 3.1: Malzeme isimleri, kullanılma amaçları, üretici firma ve özellik bilgileri.....	37
Tablo 3.2: Hazırlanan polimer esaslı membranların kodları ve hacimsel kompozisyonları. ..	50
Tablo 3.3: Hazırlanan Nafion esaslı kompozit membranlara ait detaylar.	52
Tablo 4.1: sPEEK esaslı harman yapılı polimer elektrolit membranların ortalama su temas açısı değerleri.....	63
Tablo 4.2: sPEEK, PVDF ve TPU membranlar ile sPEEK esaslı harman yapılı polimer elektrolit membranların direnç ve proton iletkenlik değerleri.....	72
Tablo 4.3: Nafion esaslı tabakalı membranlara ait temas açısı, su absorpsiyonu, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği değerleri.	80
Tablo 4.4: Destek malzemelerinin kristalit boyutları.	91
Tablo 4.5: Katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları.	96
Tablo 4.6: PtRu/C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	97
Tablo 4.7: PtRu/Co ₃ O ₄ -C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	98
Tablo 4.8: PtRu/SnO ₂ -C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	99
Tablo 4.9: PtRu/ Mn ₃ O ₄ -C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	100
Tablo 4.10: PtRu/MoO ₃ -C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	101
Tablo 4.11: PtRu/CeO ₂ -C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	102
Tablo 4.12: PtRu/NiO-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	103

Tablo 4.13: PtRu/ La ₂ O ₃ -C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	104
Tablo 4.14: PtRu/WO ₃ -C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.	105
Tablo 4.15: Sentezlenen katalizörlerin tarama hızı-akım ilişkisinin ifadesi ve difüzyon katsayıları.	107
Tablo 5.1: Sentezlenen katalizörlerin metanol oksidasyonu reaksiyonu performanslarının karşılaştırılması.....	125



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
σ	: Proton iletkenliği
L	: Pt teller arası mesafe
A	: Membran yüzey alanı
R	: Membran direnç değeri
P_M	: Metanol geçirgenliği
C_{A0}	: Metanol çözeltisi konsantrasyonu
$C_{B(t)}$	: Difüzyon hücresi B bölmesindeki metanol konsantrasyonu
t	: Süre
Φ	: Seçicilik
I_i	: İleri yönlü döngüsel voltametri taramasındaki maksimum akım
I_g	: Geri yönlü döngüsel voltametri taramasındaki maksimum akım
Θ	: Temas açısı
W_i	: Nemli membranın ağırlığı
W_k	: Kuru membranın ağırlığı

Kısaltmalar	Açıklama
BN	: Bağlı nem
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
IDK	: İyon Değiştirme Kapasitesi
MEY	: Membran Elektrot Yığını
PEEK	: Polieter Eter Keton
PEI	: Polietilen İmin
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMYH	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PSS	: Poli (4-stiren sülfonik asit) Sodyum Tuzu
PVDF	: Poliviniliden Florür
QCM-D	: Kuvars Kristal Mikrobals-Disipasyon
SD	: Sülfonasyon Derecesi

SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
sPEEK	: Sülfone Polieter Eter Keton
TPU	: Termoplastik Poliüretan



ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[YÜKSEK PERFORMANSLI DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ELEKTROLİT-ELEKTROT BİLEŞENLERİNİN ARAŞTIRILMASI]

[Göknur DÖNMEZ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

[Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ]

Modern endüstriyel toplumlarda ekonomik kalkınma, sosyal refah ve çevresel sürdürülebilirlik açısından enerji kritik bir öneme sahiptir. Ancak, enerji üretiminin büyük kısmının gelecekte tükenebileceği tartışılan fosil yakıtlara dayalı olması iklim değişikliği, hava kirliliği ve enerji güvenliği gibi ciddi sorunlara yol açmaktadır. Temiz, sınırsız ve çevre dostu enerji sağlamaları nedeniyle güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve biyokütle gibi kaynaklar alternatif enerji kaynakları olarak dikkat çekmektedir. Fakat bu sistemler, enerji üretiminin değişken olması, gerçekleşen üretimin talebi karşılayamaması, başlangıç yatırım maliyetlerinin yüksek olması, çevresel etkilerinin bulunması ve belli coğrafi koşullara ihtiyaç duyulması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Temiz enerji üretimi ve fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılması açısından yakıt hücreleri önemli bir potansiyele sahip olup diğer enerji üretim sistemlerinin aksine kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek su ve ısı gibi temiz yan ürünler üretmektedirler. Taşınabilir uygulamalarda polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) ve bu yakıt hücresinin metanol ile işletilen türü olan doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) öne çıkmaktadır. DMYH bileşenlerini geliştirerek hücre performansının artırılması güncel ve popüler konular arasında olup DMYH güç çıkışı üzerinde membran elektrot yığını (MEY) bileşenlerinin önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle, tez kapsamında anot elektrodu için katalizör sentez çalışmalarının yanı sıra farklı yapılarda membranlar hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

Tezin ilk kısmını oluşturan membran çalışmalarında polietar eter keton (PEEK) yapısına sülfonik asit gruplarının katılması amacıyla sülfonasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve elde

edilen sülfone polietar eter ketonun (sPEEK) termoplastik poliüretan (TPU) ve poliviniliden florür (PVDF) ile farklı oranlarda harmanlanması ile sPEEK esaslı harman membranlar elde edilmiştir. Ayrıca, Nafion 117 ve Nafion 212 membranlar tabakalı kaplama (LbL) yöntemi kullanılarak katyonik ve anyonik polielektrolitlerle modifiye edilmiştir. Elde edilen membranların ısı, yapısal, morfolojik özelliklerinin yanı sıra proton iletkenlik (σ) ve metanol geçirgenlik (P_M) değerleri incelenmiştir. Tezde hazırlanan polimer elektrolit membranların (PEM), DMYH uygulamalarında kullanılan metanol ile etkileşimlerinin incelenmesi amacıyla QCM-D analizleri gerçekleştirilmiştir. sPEEK40-TPU60 kodlu ürünün proton iletkenliği ($4,7 \text{ mS cm}^{-1}$) ve metanol geçirgenliği ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) değerlendirildiğinde DMYH uygulaması için en uygun membran olarak belirlenmiştir. Tabakalı kaplama yaklaşımı ile hazırlanan N212 esaslı kompozit membranlar ise N117 esaslı analog membranlara göre proton iletkenliklerinin ve metanole karşı bariyer özelliklerinin daha iyi olması nedeniyle önemli bir membran alternatifi olabileceği değerlendirilmiştir. Benzer şekilde DMYH uygulamaları için önemli bir gösterge olan membran seçicilik değerinin sPEEK40-TPU60 harman yapıları için $4,7 \times 10^8 \text{ S s cm}^{-3}$ olduğu ve N212 esaslı kompozit membranlarında oldukça düşük metanol geçirgenliği nedeniyle yüksek seçicilik değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Tez çalışmalarının ikinci kısmında ise DMYH anot katalizörü olarak metal oksit-karbon destekli PtRu katalizörleri hazırlanmıştır. Destek malzemesinde kullanılan farklı metal oksit bileşiklerinin metanol oksidasyonu üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla katalizörlere döngüsel voltametri ve kronoamperometri analizleri uygulanarak elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmış ve en iyi katalizörün PtRu/WO₃-C olduğu belirlenmiştir. Bu katalizörle gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerinde akım yoğunluğu değerlerinin kullanılan tarama hızına göre değişmekle birlikte $67,4\text{-}112,6 \text{ mA cm}^{-2}$ olduğu ve aynı deneysel koşullarda PtRu/C katalizörüne göre ($16\text{-}38 \text{ mA cm}^{-2}$) daha iyi sonuçlar gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca tez kapsamında yapılan kronoamperometri analizi sonuçlarına göre PtRu/WO₃-C katalizörünün metanol oksidasyonu sırasında oluşan türlere karşı toleransının da diğer katalizörlere göre daha üstün olduğu tespit edilmiştir.

Haziran 2024 , 175 sayfa.

Anahtar kelimeler: Yakıt hücresi, Elektrolit, Elektrot, Enerji, Membran, Katalizör

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION OF ELECTROLYTE-ELECTRODE COMPONENTS FOR HIGH-PERFORMANCE DIRECT METHANOL FUEL CELLS

Göknur DÖNMEZ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies, Doctorate Program

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Energy is of critical importance for economic development, social welfare and environmental sustainability in modern industrial societies. However, the fact that most of the energy production is based on fossil fuels, which are argued to be depleted in the future, causes serious problems such as climate change, air pollution and energy security. Sources such as solar, wind, hydroelectricity and biomass attract attention as alternative energy sources because they provide clean, unlimited and environmentally friendly energy. However, these systems have some disadvantages such as variable energy production, production not meeting the demand, high initial investment costs, environmental impacts, and the need for certain geographical conditions. Fuel cells have a significant potential in terms of clean energy production and reducing dependence on fossil fuels. Unlike other energy production systems, they convert chemical energy directly into electrical energy and produce clean by-products such as water and heat. In portable applications, the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) and the direct methanol fuel cell (DMFC), which is the methanol-operated type of this fuel cell, stand out. Increasing cell performance by developing DMFC components is a current and popular topic, and membrane electrode assembly (MEA) components have a significant effect on DMFC power output. For this reason, in addition to the synthesis of catalysts for the anode electrode, membranes with different structures were prepared and their properties were examined within the scope of the thesis.

In the membrane studies that constitute the first part of the thesis, sulfonation reaction was carried out in order to add sulfonic acid groups to polyether ether ketone (PEEK) structure, and sPEEK-based blend membranes were obtained by blending the obtained sulfonated polyether ether ketone (sPEEK) with thermoplastic polyurethane (TPU) and polyvinylidene

fluoride (PVDF) in different ratios. Additionally, Nafion 117 and Nafion 212 membranes were modified with cationic and anionic polyelectrolytes using the layer by layer (LbL) coating method. In addition to the thermal, structural and morphological properties of the obtained membranes, proton conductivity (σ) and methanol permeability (P_M) values were examined. QCM-D analyzes were carried out to examine the interactions of the polymer electrolyte membranes (PEMs) prepared in the thesis with methanol used in DMFC applications. When the proton conductivity (4.7 mS cm^{-1}) and methanol permeability ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) of the product coded sPEEK40-TPU60 were evaluated, it was determined as the most suitable membrane for DMFC application. It has been evaluated that N212-based composite membranes prepared with layer-by-layer coating approach can be an important membrane alternative due to their better proton conductivity and barrier properties against methanol compared to N117-based analog membranes. Similarly, it was determined that the membrane selectivity value, which is an important indicator for DMFC applications, was $4.7 \times 10^8 \text{ S s cm}^{-3}$ for the sPEEK40-TPU60 blended membrane and that N212-based composite membranes had a high selectivity value due to their very low methanol permeability.

In the second part of the thesis studies, metal oxide-carbon supported PtRu catalysts were prepared as DMFC anode catalysts. In order to determine the effects of different metal oxide compounds used in the support material on methanol oxidation, cyclic voltammetry and chronoamperometry analyzes were applied to the catalysts and their electrochemical properties were compared and the best catalyst was determined to be PtRu/WO₃-C. In the cyclic voltammetry analyzes performed with this catalyst, it was determined that the current density values were $67.4\text{--}112.6 \text{ mA cm}^{-2}$, depending on the scanning rate used, and that it showed better results than the PtRu/C catalyst ($16\text{--}38 \text{ mA cm}^{-2}$) under the same experimental conditions. In addition, according to the results of the chronoamperometry analysis performed within the scope of the thesis, it was determined that the tolerance of the PtRu/WO₃-C catalyst towards the species formed during methanol oxidation was superior to other catalysts.

June 2024, 175 pages.

Keywords: Fuel cell, Electrolyte, Electrode, Energy, Membrane, Catalyst

1. GİRİŞ

Üretim ve tüketim faaliyetlerinin tamamında ihtiyaç duyulan temel kaynak olması nedeniyle enerji ile ilgili konular geçmişten bugüne dikkat çekmekte ve güncelliğini korumaktadır. Bununla birlikte enerji, ülkelerin sosyal ve ekonomik yönden gelişmesi, refahın artması konularında hem önemli bir etmen hem de bir gösterge olarak değerlendirilmektedir. Aktif ve yaygın olarak kullanılan enerji kaynakları hidrokarbon esaslı ürünlerden oluşsa da sürekli gelişen teknoloji, dünya nüfusunda meydana gelen artış, mevcut enerji kaynaklarının kullanımına bağlı olarak çevrenin fiziksel (hava, su ve toprak) ve biyolojik (insan, bitki, hayvan ve diğer mikroorganizmalar) unsurlarının zarar görmesi ve hidrokarbon kaynaklarının tükenme olasılığı nedenleriyle yeni ve alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını kaçınılmaz hale getirmiştir. Bu kapsamda; güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, biyokütle, hidrojen enerjisi gibi kaynaklar yakın gelecekte tükenebileceği tartışılan fosil yakıtların yerini alabilecek temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak dikkat çekmektedir. Türkiye Elektrik İletim A.Ş.'nin (TEİAŞ) yayımladığı son enerji istatistik verileri incelendiğinde ülkemizin 2022 yılı için kurulu gücünün birincil enerji kaynaklarına göre dağılımı %20,3 kömür, %20,5 doğalgaz, %30,4 hidroelektrik, %9,1 güneş, %11 rüzgâr, %1,6 jeotermal, %4,7 çoklu yakıt, %0,13 sıvı yakıt şeklindedir. Ayrıca 2012 yılı verileri ile karşılaştırıldığında, enerji üretiminde yenilenebilir kaynak kullanımının yaklaşık %35 oranında arttığı görülmektedir [1]. Fosil yakıtların yerine bu kaynakların kullanılması çevre kirliliğini azaltma ve sürdürülebilir olma açısından önemli bir rol üstlenmektedir. Ancak bu sistemlerde elektrik enerjisi, mekanik enerjiden dolayı olarak elde edildiği için ara basamaklarda verim düşüşüne neden olan kayıplar görülmektedir. Diğer taraftan, nükleer enerji sistemlerinin kullanılması ise ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, radyoaktif atıkların bertaraf edilme problemi ve toplumsal tepkiler nedeniyle bazı kısıtlamalarla karşılaşmaktadır. Enerji verimindeki kayıplar başta olmak üzere mevcut enerji üretim sistemlerindeki dezavantajlar, yenilenebilir ve temiz bir kaynak olan hidrojen kaynaklı enerji üretimini önemli bir alternatif haline getirmektedir. Hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanılması ile sadece su, elektrik ve ısı üretilirken ulaşım, sanayi ve konut başta olmak üzere pek çok sektörde uygulama potansiyeli olması nedeniyle de yakıt hücreleri önem taşımaktadır. Yakıt hücreleri genel olarak anot ve katot olarak adlandırılan elektrot tabakaları ile bunlar arasında bulunan elektrolit tabakasından oluşmakta ve yaygın olarak kullanılan elektrolite göre

isimlendirilmektedir. Hidrojen birçok açıdan avantaj sağlayan bir yakıt olmasına karşın doğal olarak bulunmaması, depolama ve güvenlik problemlerine sahip olması nedenleriyle hidrojen yerine sıvı yakıtların kullanılması fikri ortaya atılmıştır. Bu bağlamda, sıvı yakıtlar arasında sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle metanol alternatif yakıt olarak öne çıkmaktadır. Metanolün yakıt olarak kullanıldığı polimer elektrolit membran içeren yakıt hücreleri doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) olarak adlandırılmaktadır. Metanol oksidasyonu kinetiğinin yavaş olması, polimer elektrolit membran olarak yakıt hücrelerinde genellikle tercih edilen ticari Nafion elektrolitin DMYH’de kullanılmasının performans kaybına ve metanol israfına neden olması bu yakıt hücrelerinde iyileştirilmeye çalışılan başlıca problemleri oluşturmaktadır. DMYH uygulamalarında, metanol oksidasyon reaksiyonunu yüksek verimle gerçekleştirerek ara ürünlerin oluşumunu minimumda tutan anot katalizörlerine ve anotta meydana gelen yükseltgenme ile oluşan hidrojen iyonlarının katoda taşınmasını sağlayan etkin ve metanole direnci geliştirilmiş proton iletken membranlara ihtiyaç bulunmaktadır. Bunların yanı sıra hücrenin işletim sıcaklığı, metanol konsantrasyonu ve besleme hızı, membran elektrot yığını (MEY) hazırlama prosedürleri, elektrotlarda birim alan başına yüklenen katalizör miktarı gibi pek çok parametre de hücre performansı üzerinde doğrudan etki göstermektedir. Ayrıca anotta meydana gelen metanol oksidasyon reaksiyon kinetiğinin yavaş olması ve hücre işletilmesi sırasında meydana gelen ara ürünlerden özellikle CO’ya karşı toleransının düşük olması ve zehirlenme eğiliminin daha yüksek olması nedeniyle anot kısmında tekli Pt katalizör yerine farklı yapılarda katalizörlerin sentezlenmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Bu katalizörlerin DMYH’de kullanılması ile metanol oksidasyon kinetiğinin iyileşmesine bağlı olarak hücre performansı da iyileşme göstermektedir. Yakıt hücrelerinin bileşenleri ve işletilmesi ile ilgili özellikler iyileştirildikçe doğrudan metanol yakıt hücrelerinin ticarileşmesi ve pratik uygulamalarda realize olması mümkün olabilecektir.

Bu nedenlerle, tez kapsamında doğrudan metanol yakıt hücrelerinin anot kısmında kullanılmak üzere WO_3-C , CeO_2-C , $NiO-C$, SnO_2-C , Mn_3O_4-C , Co_3O_4-C , MoO_3-C ve La_2O_3-C destekli PtRu katalizörleri sentezlenmiş ve metanol oksidasyonu reaksiyonu üzerindeki etkileri PtRu/C ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna ek olarak, iyi proton iletkenliği ve metanol bariyer özelliğine sahip membranların elde edilmesi amacıyla sülfone polietar eter esaslı harman yapıları polimer elektrolit membranlar ve tabakalı kompozit membranlar hazırlanarak performansları karşılaştırılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. YAKIT HÜCRESİ VE TARİHÇESİ

Dünya genelinde enerji tüketimindeki hızlı artışa bağlı olarak enerji kaynaklarının gün geçtikçe yetersiz hale gelmesi günümüzün başlıca problemleri arasında yer almaktadır. Çevre bilincinin artması ve fosil yakıtların durumu nedeniyle dünyanın ilgisi, sürdürülebilir ve alternatif enerji kaynakları arasında gösterilen yakıt hücrelerine yönelmektedir. Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren ve yan ürünleri yalnızca su ve ısı olan çevre dostu sistemler olup yakıt beslemesi yapıldığı müddetçe enerji üretmektedirler. Enerji doğrudan elde edildiği için yüksek verime sahip olup oluşan ısıнын faydalandığı yakıt hücre çeşitleri için daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Pistonlu motor, türbin jeneratörü, fotovoltaik ve rüzgâr türbini için sırasıyla %35, %29-42, %6-19 ve %25 olan verim değeri yakıt hücre sistemleri için %40-85 arasında değişmektedir [2]. Yakıt hücresi sistemleri sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle sabit sistemlerden taşınabilir cihazlara kadar pek çok yerde uygulama alanı bulabilmektedirler.

Yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalar 1800’li yıllardan günümüze kadar gelişerek devam etmiştir. 1800’li yılların başlarında başlayan yakıt hücre denemelerinde 1839 yılında W.R. Grove ve C.F. Schönbein dönüm noktası sayılabilecek çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra ise L. Mond ve C. Langer tarafından gözenekli yapıdaki elektrotlar geliştirilmiş ve “karbon monoksit zehirlenmesi” ifadesi tanımlanmıştır. 1893 yılında F.W. Ostwald yakıt hücresi bileşenlerinin görevlerini ve yakıt hücrelerinin elektrokimyasını açıklamıştır. Pratikte ilk yakıt hücresi 1896 yılında W.W. Jacques tarafından oluşturulmuş, takiben alkali yakıt hücresi ve katı oksit yakıt hücresi ile ilgili gelişmeler yaşanmıştır. Teflonun 1950 yılında yakıt hücrelerinde ilk kez kullanılması, polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin (PEMYH) General Electric şirketi tarafından 1955-1958 yılları arasında geliştirilmesine yol açmıştır. Yakıt hücre sistemlerinde meydana gelen ilerlemeler uzay araştırmacılarının da dikkatini çekmiş ve alkali yakıt hücre teknolojisinin 1960 yılında Apollo uzay programında; PEMYH’lerin ise 1962-1966 yıllarında Gemini uzay programı kapsamında NASA tarafından kullanılmasına neden olmuştur. Günümüzde PEMYH’lerde de en çok kullanılan ve Teflon

esaslı olan ürün, Nafion ticari adıyla 1968 yılında Dupont firması tarafından pazara sunulmuştur [3,4].

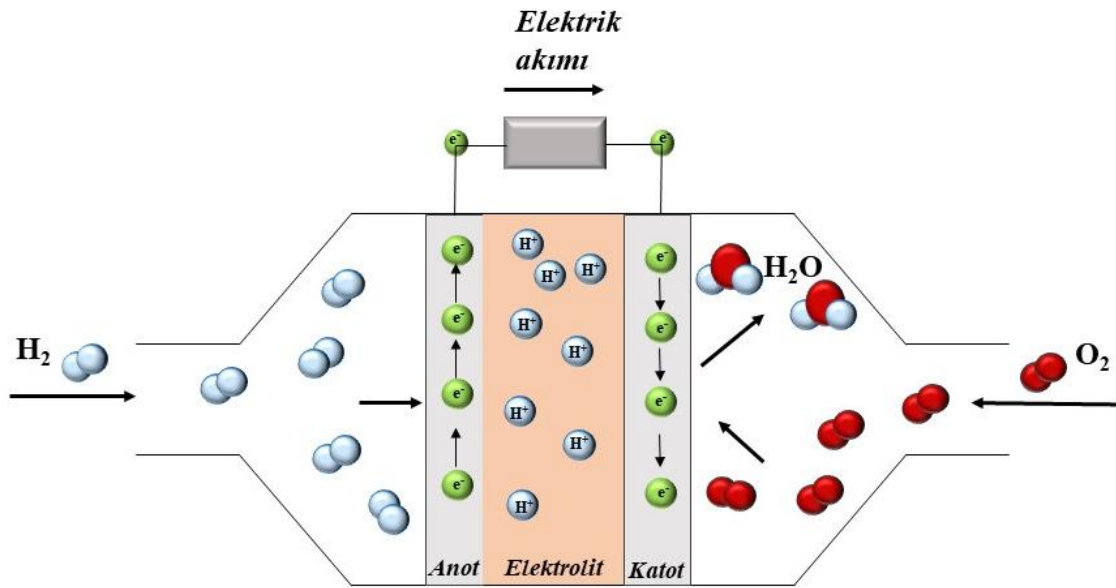
Metanolün sıvı yakıt olarak kullanıldığı doğrudan metanol yakıt hücre (DMYH) teknolojisi 1992 yılında Jet Propulsion Laboratory tarafından geliştirilmiştir. 1990'lı yıllardan itibaren ise araştırmacılar PEMYH'ler üzerinde daha çok yoğunlaşmakla birlikte tüm yakıt hücre çeşitlerinin bileşenlerinin özelliklerinin ve performanslarının iyileştirilmesi için çalışmalara devam etmişlerdir. Yakıt hücrelerinin ticarileşmeleri ise 2000'li yıllarda başlamıştır [4].

Günümüzde yakıt hücre teknolojisi üzerinde çalışan şirketler birbirlerinden çok farklı alanlarda kullanılmak üzere yakıt hücreleri üretmektedirler. Uçak, gemi, tren, otobüs, motosiklet, kamyon, forklift vb. araçlar yakıt hücrelerin en yaygın kullanıldığı araçlardır. Fiat, Ford, Honda, Hyundai, Peugeot, Renault, Mitsubishi, Toyota gibi firmalar otomobillerinde yakıt hücre sistemlerini kullanırken Volvo, Mercedes, Bavaria, Neoplan, Van Hol gibi firmalar ise ürettikleri otobüslerde yakıt hücre sistemlerini kullanmışlardır. Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin ürettiği elektrikle çalıştırılan otomatlar, elektrikli süpürgeler, trafik ışıkları vb. ürünler de bulunmaktadır. Telefon, bilgisayar gibi taşınabilir elektrikli cihazlar için de yakıt hücre pazarının büyümesi beklenmektedir. Bunların yanı sıra hastane, banka, polis istasyonu gibi sabit elektrik gücü gereksinimi olan yerlerde de yakıt hücrelerinin kullanılması mümkündür. Ayrıca su arıtma tesislerinin arıtma faaliyetleri sonucu oluşan veya çöplüklerde bulunan atıklar nedeniyle meydana gelen metan gazının yakıt hücrelerinde kullanılarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi sayesinde çift kazanım sağlanabilmektedir. Tüm bunlara ek olarak, yakıt hücresi sistemleri son zamanlarda özellikle ülkemizde önemi artan ve güncel gelişmelerin görüldüğü savunma ve uzay sanayisinde de uygulama alanına sahip önemli sistemlerdir. Günlük hayattan önemli endüstriyel proseslere pek çok alanda kullanımı mümkün olan yakıt hücre sistemleri ve bileşenleri yoğun olarak araştırılmakta ve gelecekte önemini korumaya devam edeceği öngörülmektedir.

2.2. YAKIT HÜCRE ÇALIŞMA PRENSİBİ

Yakıt hücreleri, elektrolizin tersi şeklinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucunda elektrik ve ısı üretmektedirler [5]. Yakıt hücre tasarımlarındaki ana fark, elektrolitin kimyasal özellikleriyle ilişkili olup yakıt hücresi bileşenlerinden anot, katot ve elektrolit hücre performansını etkileyen en önemli parametreler olarak dikkat çekmektedir. Anotta yakıtın

oksidasyonu ile proton ve elektronlar oluşurken katotta oksijenin indirgenmesi ile oksijen iyonları meydana gelmektedir. Yakıt hücresinde bulunan elektrolitin çeşidine bağlı olarak protonlar veya oksijen iyonları elektrolit boyunca taşınırken elektronlar ise dış devre aracılığıyla anottan katot tarafına doğrudan taşınmaktadır. Bu süreç sonrasında elektrik üretiminin yanı sıra su ve az miktarda ısı oluşmaktadır [2]. Yakıt olarak hidrojen kullanılan ve proton iletken elektrolit içeren bir yakıt hücresinin tipik gösterimi **Şekil 2.1**'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Proton iletken esaslı membran ve hidrojen/oksijen kullanılarak işletilen tipik yakıt hücresinin şematik gösterimi.

2.3. YAKIT HÜCRELERİNİN SINIFLANDIRILMASI VE KARŞILAŞTIRILMASI

Yakıt hücrelerinin iyon iletiminden sorumlu olan bileşeni elektrolit olup yakıt hücreleri de bu elektrolite göre isimlendirilmektedir. **Tablo 2.1**'de en çok bilinen yakıt hücreleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türleri ve özellikleri [2,8,9].

	<i>Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)</i>	<i>Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)</i>	<i>Alkali Yakıt Hücresi (AYH)</i>	<i>Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)</i>	<i>Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)</i>
Elektrolit	Polimer membran	Seramikler	Bazik çözeltiler (KOH, NaOH)	Eriyik karbonat	Fosforik asit
Taşıyıcı yük	H ⁺	O ²⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	H ⁺
İşletim sıcaklığı (°C)	60-100	900-1000	50-200	600-700	170-200
Anot	Pt/C, PtRu/C	Ni	Ni, Pt/Pd	Ni	Pt/C
Katot	Pt/C, Pt-Fe/C	La(Sr) MnO ₃	Ag, Au/Pt, NiO	NiO	Pt/C
Yakıt türü	H ₂ , CH ₃ OH	H ₂ , CH ₄ , CO	H ₂	H ₂ , CH ₄	H ₂
Verim (%)	40-50	50-60	60	45-60	40-45

Alkali yakıt hücresi, yeterli miktarda güç üretiminin pratikte sağlandığı ilk yakıt hücresi olması nedeniyle önemli olup elektrolit olarak anyon değişim membranlarının kullanılması alkali yakıt hücrelerini çok yönlü ve avantajlı hale getirmiştir. Ayrıca yakıt besleme yönü anyon transfer yönünün tersi olduğu için yakıt hücresinde yakıt sızıntı problemi bulunmamaktadır [6]. Platin grubu metaller dışında katalizörlerin kullanılabilmesi, oksijen indirgenme reaksiyon kinetiğinin alkali ortamda iyi olması, anyon değişim membranlarının kullanılabilmesi, korozyon probleminin daha az olması bu yakıt hücresi türünün en olumlu özellikleri olarak sıralanmaktadır. Bununla birlikte, anyon değişim membranları yapısında oldukça nükleofilik OH⁻ gruplarının bulunması nedeniyle 60°C üzerindeki sıcaklıklarda kendiliğinden dekompozisyona uğrayabilmekte ve bu durum membranların iyon değiştirme kapasitesi, iletkenliği ve mekanik dayanıklılığında azalmaya neden olmaktadır [6]. Yine membran yapısındaki bozulma nedeniyle bu yakıt hücrelerinin hizmet ömrü kısa olup proton iletken yakıt hücreleri için belirtilen yaklaşık 10.000 saat değerine ulaşması zor görünmektedir. AYH’de iletilen iyon olan OH⁻ iyonlarının intrinsik hareketlilikleri H⁺’ye göre %57 daha az olup bu durum hedeflenen güç yoğunluğuna ulaşılmasını da zorlaştırmaktadır. İstenilen değerlere ulaşılması için uygulanan yaklaşımlar, anyon değişim membranlarının boyutsal kararlılığını olumsuz yönde etkilemekte ve bu da yakıt hücre performansını iyileştirmek isteyen araştırmacılar için büyük bir problem oluşturmaktadır [6,7].

Yüksek sıcaklıkta işletilen yakıt hücrelerinden biri olan eriyik karbonat yakıt hücresinde elektrolit olarak lityum karbonat, potasyum karbonat, sodyum karbonat gibi sıvı karbonatlar kullanılmaktadır. Bu tip sistemlerde, yüksek sıcaklıkta işletilmelerine bağlı olarak yarı hücre reaksiyonlarının kinetiğinde meydana gelen iyileşme sayesinde platin grubu metal katalizörlere gerek duyulmamakta ve yakıt hücresinin işletimi sırasında oluşan ısıdan faydalanılırsa yüksek verime ulaşabilmeleri mümkündür. Yüksek sıcaklıkta işletilmeleri kullanılan yakıtta esneklik sağlarken düşük sıcaklıkta işletilen yakıt hücreleriyle karşılaştırıldığında CO zehirlenmesine karşı daha az duyarlı olduğu bilinmektedir. Bu yakıt hücrelerinin en büyük sorunu yüksek sıcaklıkta işletilmesi ve kullanılan elektrolitin korozyon karakterde olması nedeniyle yakıt hücre bileşenlerinin korozyon nedeniyle zarar görmesine bağlı olarak performansta meydana gelen düşüştür. Eriyik karbonat yakıt hücreleri için güncel hedef, hücrenin kullanım ömrünün artırılması olup bu hedefe yönelik olarak elektrotların fiziksel ve kimyasal dayanıklılıkları iyileştirilmeye çalışılmaktadır [10,11].

Proton iletken bir elektrolite sahip olan fosforik asit yakıt hücrelerinin (FAYH) yapısı ve çalışma prensibi polimer elektrolit membran yakıt hücrelerine benzerdir. FAYH sistemleri, elektrolit olarak kullanılan silisyum karbür içinde dağıtılmış sıvı fosforik asit sayesinde 160-220°C aralığında işletilmektedirler. Nispeten yüksek olan bu sıcaklık değeri, düşük sıcaklıkta işletilen yakıt hücrelerinde karşılaşılan su yönetimi, yüksek aktivasyon kaybı, yavaş reaksiyon kinetiği gibi problemlerin üstesinden gelmeye yardımcı olmaktadır. Daha önce bahsedildiği şekilde yüksek sıcaklık uygulanmasıyla Pt katalizörün CO zehirlenmesi de azaltılabilmektedir. Daha yüksek iyonik iletimin gerçekleştirilmesi için yakıt hücresinin yüksek sıcaklıkta işletilmesi teorik olarak gerekse de fosforik asidin 225°C'nin üzerinde kimyasal kararlılığını kaybetmesi bu yakıt hücresinin önemli bir dezavantajı olarak değerlendirilmektedir. Anot ve katot elektrotlarında Pt katalizör kullanılması, bipolar plakaların grafit olması, yardımcı sistemlere gereksinim olması vb. nedenlerle fosforik asit yakıt hücreleri maliyetli sistemlerdir. Ayrıca fosforik asit yakıt hücrelerinin boyutları, bu sistemlerin uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır [12,13].

Fosforik asit yakıt hücresi gibi sabit uygulamalarda tercih edilen bir diğer yakıt hücre sistemi ise katı oksit yakıt hücresi (KOYH) sistemleridir. Bu sistemlerin yüksek sıcaklıkta çalışmasına bağlı olarak yakıt esnekliğinin olması, gürültüsüz çalışma, düşük karbondioksit salımı, 40.000-80.000 saatlik uzun ömür gibi avantajları nedeniyle en verimli yakıt hücrelerinden biri olarak bildirilmiştir [8]. Bu yakıt hücresi türünde pahalı soy metaller

kullanılmadığı için maliyet uygunluğu göstermektedir. FAYH’de olduğu gibi bu yakıt hücresine ait dezavantajlar da yakıt hücresinin çok yüksek sıcaklıkta işletilmesi ile ilişkilidir. Yakıt hücre bileşenlerinin işletme koşullarında kimyasal, ısı, mekanik ve morfolojik yönden kararlı olması beklenmekle birlikte hedef kriterleri sağlamak için seçilen malzemelere bağlı olarak sistemin maliyeti artabilmektedir. Bunu azaltabilmek için yakıt hücresinin performansını etkilemeksizin 1000°C mertebesinde olan işletilme sıcaklığının 400-600°C aralığına düşürülmesi bu yakıt hücresi ile ilgili ulaşılması istenilen hedefler arasında önceliği almaktadır. Belirtilen sıcaklıklarda işletilebilmesi için geleneksel ve yaygın olarak tercih edilen itriyum stabilize zirkonya yerine alternatif elektrolit malzemelerin üretilmesi ve kullanılması gerekmektedir. Söz konusu sıcaklık aralığı için daha düşük maliyetli, yenilikçi elektrot malzemelerinin ve diğer bileşenlerin sentezlenmesi ve kullanılmasına duyulan ihtiyaç bu tür yakıt hücrelerinin araştırma-geliştirme faaliyetlerinde önemli bir motivasyon oluşturmaktadır [14,15].

Yakıt hücresi türleri arasında daha çok taşınabilir sistemler için uygulama alanı bulan polimer elektrolit membran yakıt hücreleri düşük sıcaklıkta işletilen sistemlerdir. Pratik ve teorik verimlerinin yüksek olması, düşük işletim sıcaklığı sayesinde bakım maliyetinin az olması, pratik olarak uygulama kolaylıkları PEMYH’ler için önemli avantajlardır. Karbonmonoksit toleransının zayıf olması, anot ve katot elektrotlarında pahalı katalizörlerin kullanılması, ısı ve su yönetiminin gerekmesi bu yakıt hücrelerine ait başlıca kısıtlamalar olarak değerlendirilmektedir [16].

Tablo 2.1’de bileşenleri ve çeşitli özellikleri verilen yakıt hücreleri yüksek verimlilik, düşük emisyon, sessiz çalışma, ölçeklenebilir olma, yakıt çeşitliliği gibi özellikleri nedeniyle geleneksel enerji üretim sistemlerine göre üstün sistemlerdir. Yakıt hücrelerinin sundukları avantaj ve dezavantajlar değerlendirilerek uygulama sırasında karşılaşılan güçlüklerin aşılması için çalışmalar sürdürülmektedir.

2.4. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ (PEMYH)

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, düşük sıcaklıkta çalıştırılan ve diğer yakıt hücrelerine benzer olarak iki elektrot tabakası ve bunlar arasındaki bir adet elektrolitten meydana gelen sistemlerdir. Elektrolit kısmı polimer esaslı membran olduğu için polimer elektrolit membran yakıt hücresi olarak adlandırıldıkları gibi membran aracılığıyla iletilen iyon hidrojen iyonu (proton) olduğu için proton değişim membranlı yakıt hücresi olarak da

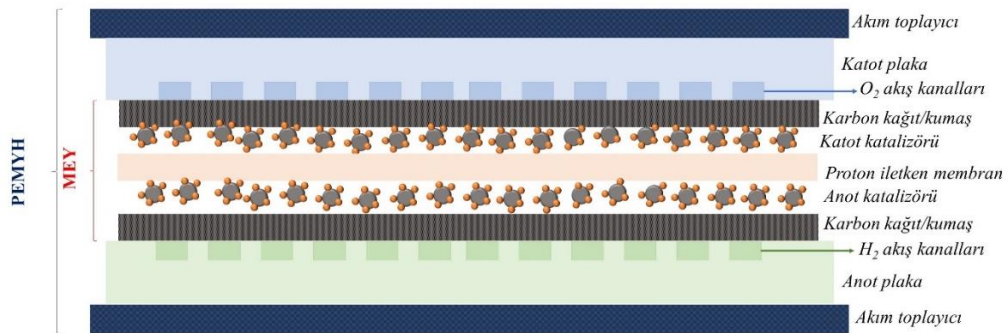
adlandırılmaktadırlar. PEMYH, yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, düşük sıcaklıklarda işletilebilmesi, düşük emisyonlu olması, sessiz çalışması ve taşınabilir cihazlarda kullanılabilmesi nedeniyle gelecek vadeden yakıt hücre sistemi olarak üzerinde en fazla çalışma yapılan sistemlerdir [17].

40-80°C arasında işletilen PEMYH'ler, anot ve katot kısımlarına gönderilen hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyon vermesi prensibine göre çalışmaktadır. Anot elektrotuna beslenen hidrojen burada yükseltgenerek hidrojen iyonları (proton) ve elektronları meydana getirmekte, oluşan protonlar polimer elektrolit membran boyunca, elektronlar ise bir dış devre yardımıyla anottan katoda doğru taşınmaktadırlar. Oksijen beslemesi yapılan katoda gelen protonlar ve elektronların reaksiyonu sonucunda elektrik, su ve ısı elde edilirken anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar 2.1 ve 2.2'de, genel hücre reaksiyonu ise 2.3'te gösterilmiştir.



2.4.1. PEMYH Bileşenleri

Pratikte yüzlerce tekli yakıt hücresinin birbiri ardına istiflenmesi ile elde edilen hücre yığınlarının işletilmeleri ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu hücre yığnında bulunan bir adet PEMYH'nin bileşenleri temsili olarak **Şekil 2.2**'de gösterilmektedir. Yakıt hücrelerinin performansı üzerinde önemli etkileri olan bu bileşenler hakkında açıklamalar ilerleyen kısımlarda detaylı olarak sunulmaktadır.

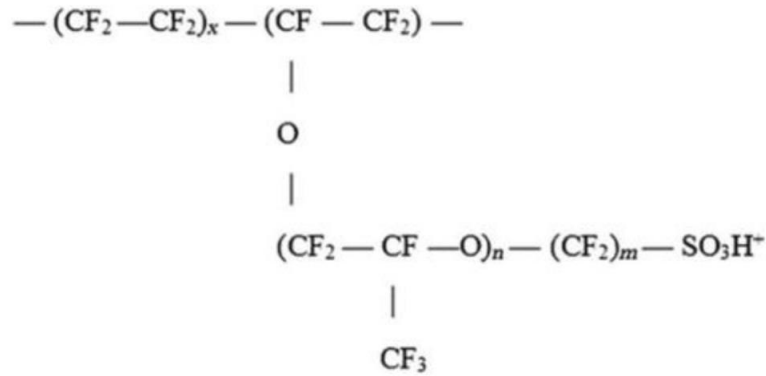


Şekil 2.2:PEMYH bileşenlerinin gösterimi.

2.4.1.1. Membran Elektrot Yığını (MEY)

Membran elektrot yığını (MEY) olarak adlandırılan kısım hücrenin en önemli kısmı olup membran ve elektrotlardan oluşmaktadır. Bu kısmı oluşturan bileşenler ve bunların hazırlama adımları hücrenin etkinliğinden birinci derecede sorumludur. Membran elektrot yığınının tam ortasında polimer esaslı bir membran bulunmaktadır. Seçici geçirgen özellikteki membranın esas görevi anottan katoda doğru proton transferini gerçekleştirmek olup ayrıca elektronların ve reaktanların geçişine karşı bariyer etki göstermesi beklenmektedir. Buna ek olarak iyonik (proton) iletkenliğinin yüksek, maliyetinin düşük, kimyasal/ısıl/mekanik dayanımının iyi olması istenmektedir [18].

DuPont firması tarafından 1960'lı yıllarda üretilen Nafion isimli ticari ürün PEMYH ve DMYH sistemlerinde kullanılan başlıca membran türü olup yapısı **Şekil 2.3**'te gösterilmiştir. Perflorosülfonik asit (PFSA) yapılı polimerler grubunda tanımlanan bu ürün, yüksek iyonik iletkenliği, kimyasal stabilitesi, uzun ömürlü olması, düşük oksijen ve hidrojen geçirgenliği ile dikkat çekmektedir. Nafion kimyasal olarak hidrofobik karakterli politetrafloroetilen (PTFE) ana omurgadan ve hidrofilik karakterli sülfonik asit grupları içeren perflorlanmış yan zincirlerden oluşmaktadır. Hidrofobik kısım ısı ve kimyasal kararlılık sağlarken, hidrofilik kısım ise proton transferine olanak sağlamaktadır [19,20].



Şekil 2.3: DuPont firmasına ait Nafion isimli ürünün kimyasal yapısı [21].

Nafion membranların iyonik iletkenliğinde rol alan sülfonik asit grupları ile su moleküllerinin davranışı iki farklı mekanizma ile açıklanmaktadır [22]. Bunlardan ilki olan Grotthuss mekanizmasına göre proton, hidrojen bağı aracılığıyla bir iyonik bölgeden diğerine atlayarak iletilmektedir. Örneğin; Nafion membranlarda proton, sülfonik asit grubunun yakınında bulunan su molekülü üzerine atlayarak ilerlemektedir. Diğer bir yaklaşım olan Vehicle mekanizmasına göre ise protonlar, taşıyıcı molekül olarak rol alan suya bağlanarak

membran boyunca bir uçtan diğer uca doğru hareket etmektedirler. Bu mekanizmaların her ikisi de membranın doğasına ve özelliğine bağlıdır [23].

Proton iletkenliği, sülfonik asit gruplarının varlığına ve iletim mekanizmasına ek olarak, membranın nem oranına ve ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Örneğin; Nafion membran bağlı nem değerine göre 80°C’de 90-120 mS cm⁻¹ aralığında iyonik iletkenlik değerine sahipken 100°C ve üstü sıcaklıklarda nemini kaybettiği ve dolayısıyla iletkenliği önemli oranda düştüğü için optimum işletme sıcaklığı 60-80°C arasındadır [19,20].

Nafion, PEMYH ve DMYH uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir membran olmasına rağmen yüksek üretim maliyetine sahip olması, nem varlığına ihtiyaç duyması ve kontrol edilebilir su yönetimi gerektirmesi ile yakıtta bulunan safsızlıklara karşı toleransının zayıf olması gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Nafion membranların dezavantajlarını azaltarak üstün olan özelliklerini iyileştirmek amacıyla yüzey modifikasyonu, farklı katkı maddelerinin ilavesi gibi farklı yaklaşımlar uygulanabilmektedir. Bu çözüm önerilerinin yanı sıra farklı yapıdaki membranların elde edilerek kullanılması da yakıt hücre performansını artırmak için başvurulmuş önemli bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir [24].

MEY’nin diğer önemli bileşeni anot ve katot olarak adlandırılan elektrotlardır. Hücresinin işleyişini oluşturan iki temel reaksiyon bu kısımlarda gerçekleşmektedir. Anotta yakıtın yükseltgenmesi ile oluşan proton ve elektronlar membran ve dış devre aracılığıyla katoda taşınarak burada oksijenin indirgenme reaksiyonu ile su oluşturmasını sağlamaktadırlar. Katalitik aktivite ve akım yoğunluğunun yüksek olması ve iyi kimyasal kararlılığı nedeniyle PEMYH ve DMYH sistemlerinde çoğunlukla Pt esaslı katalizörler tercih edilmektedir. Kararlılık ve aktivite özelliklerine katkıda bulunduğu için bu katalizörler genellikle bir destek malzemesi ile kullanılırken bu destek malzemesinin iyi elektronik iletkenlik, katalizör parçacıkları ile yüksek etkileşim, geniş yüzey alanı, üç faz sınırını artıracak şekilde mezogözenekli olması, su taşmasını önlemek için yüksek miktarda su tutma yeteneğine sahip olması ve korozyon direncinin yüksek olması gibi kriterlere sahip olması gerekmektedir. Katalizör parçacıkları ile destek malzemesi arasındaki iyi etkileşim katalizörün etkinliğini arttırmakla birlikte karbonmonoksit, kükürt gibi katalizör zehirlenmesine neden olan türlere karşı dayanıklılık da sağlamaktadır [25]. Katalizörün destek malzemesi üzerinde homojen şekilde dağıtılması, katalizör parçacıklarının boyutunu da etkilemektedir. Katalizörün etkinliğini artırması nedeniyle daha az miktarda pahalı katalizör kullanımını mümkün kılan

destek malzemeleri, böylece yakıt hücresinin maliyetini azaltmak için önemli katkı sağlamaktadırlar. Yukarıda belirtilen bu kriterleri karşılaması nedeniyle karbon esaslı malzemeler yaygın olarak katalizör desteği olarak kullanılmakta olup bu amaçla sıklıkla kullanılan katalizör destek malzemesi Vulcan XC72R'dir [26].

Bileşenleri ve yakıt hücresinin işletilmesi sırasındaki görevleri gereği MEY'nin hücre performansı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır [27]. Yakıtın yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonlarının meydana geldiği "üç faz sınırı" proton iletken elektrolit, katalizör parçacıkları ve gaz reaktanın eşzamanlı olarak temas halinde olduğu bölgelere karşılık gelmektedir. Hidrojen beslemeli yakıt hücresinin performansını artırmak için iyi bir üç faz sınırı oluşturulmalıdır. Anotta meydana gelen reaksiyon sonucu oluşan elektronlar katalizör destek malzemesi ile dış devre üzerinden protonlar ise membran aracılığıyla iletilmektedir. Bu nedenle, katalizör parçacıklarının destek malzemesi ve membran ile temasının iyi olması gerekmektedir. Aynı zamanda hücre tasarlanırken kullanılacak katalizör parçacıklarının aktif yüzey alanlarının fazla olmasına dikkat edilmektedir. Literatürde, MEY hazırlanması için katalizörün gaz difüzyon tabakasına kaplanması (katalizör kaplı substrat- KKS) veya katalizörün membran yüzeyine kaplanması (katalizör kaplı membran-KKM) yöntemleri önerilmektedir. KKS yönteminde, anot ve katot katalizörleri karbon kâğıt veya kumaşa uygulandıktan sonra membran iki elektrodun arasında olacak şekilde sıcak baskı makinesi yardımıyla bir araya getirilmektedir. Optimum özelliklere sahip MEY elde edilmesi için sıcak baskı aşamasına ait sıcaklık, basınç ve baskı süresi gibi parametreler hücre performansına etki etmektedir. MEY hazırlanması ile ilgili ilk çalışmalarda araştırmacılar, daha kolay olması ve fazla miktarda üretime imkân vermesi nedeniyle KKS ile MEY hazırlanmasını tercih etmişlerdir [28]. Ancak fazla miktarda Pt katalizör yüklenmesine bağlı olarak oluşan yüksek maliyet, katalizörün heterojen dispersiyonu ve MEY'deki kütle iletimi eksikliği problemleri nedeniyle KKM yöntemi tercih edilmeye başlanmıştır. Bu yöntemde KKS'den farklı olarak katalizör mürekkebi spreyleme, ekran baskı (screen printing), mürekkep püskürtmeli baskı (inkjet printing), doctor blade kaplama, tabakalı kaplama gibi farklı yöntemlerle doğrudan polimer elektrolit membrana uygulanmaktadır [29–31]. KKM yöntemi ile MEY hazırlanması, ihtiyaç duyulan Pt katalizör miktarını azalttığı için KKS yöntemi ile MEY hazırlama yöntemine göre maliyet açısından avantaj sağlamaktadır. Aynı zamanda bu yöntemle bir araya getirilen membran ve katalizör tabakası reaksiyonların gerçekleşmesini kolaylaştırdığı için yüksek yakıt hücre verimi elde edilmektedir. Buna karşın, KKM yöntemi ile elde edilen MEY'lerin

dayanıklılıklarının uzun süreli olmadığı ve bu durumun performansı olumsuz yönde etkilediği bildirilmektedir. Her iki yöntemin kendine özgü üstünlükleri ve dezavantajları bulunmakta olup KKM yöntemi ile elde edilen MEY ile aynı performansı göstermesi için KKS yönteminde kullanılan yüksek miktarda katalizörün azaltılması birinci öncelik iken KKM yönteminde dayanıklılık ile ilgili problemlerin çözülmesi gerekmektedir. İki yöntem karşılaştırıldığında araştırmacılar, düşük üretim maliyetine bağlı olarak yüksek pazarlanabilirlik potansiyeli nedeniyle KKM ile üretim yöntemi üzerinde yoğunlaşmış ve bu yaklaşımın gelecekte de MEY'lerin hazırlanmasında yararlanılan ana yöntem olacağını bildirmişlerdir [32–35].

2.4.1.2. Gaz difüzyon tabakası

Yakıt hücresinin diğer bir bileşeni olan gaz difüzyon tabakası (GDT), katalizör ve çift kutuplu levha arasında bulunmaktadır. Hücrede gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarda doğrudan bir etkisi olmasa da katalizörden faydalanmaya etki ederek hücrenin performansına dolaylı olarak katkı sağlamaktadır. GDT'ler katalizör tabakasına doğru reaktan gazların taşınmasını sağlarken aynı zamanda katalizör tabakasına fiziksel destek olmakta ve reaktan gazlarla beslenen su buharının membrana ulaşmasına izin vererek membranın iyonik iletkenliğini arttırmasına yardım etmektedir. Aynı zamanda katalitik aktif yüzeylerde üretilen suyun katalizör tabakası/membran arayüzünden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

GDT'lerin tek tabakalı veya çift tabakalı şekilleri bulunmaktadır. Tek tabakalı GDT makrogözenekli substrat içerirken, çift tabakalı GDT makrogözenekli karbon kumaş veya karbon kâğıt tabakası üzerinde ince bir karbon tabakasından meydana gelmektedir. Karbon esaslı GDT, asidik ortamda kararlı olması, yüksek gaz geçirgenliği, iyi elektriksel iletkenliği ve esnek olması nedenleriyle genellikle kullanılmaktadır. Tek tabakalı GDT'ler, dokuma karbon kumaş, dokuma olmayan karbon kâğıt, karbon keçe, karbon köpük gibi karbon esaslı ürünlerdir. Su taşınmasının önlenmesi ve katotta oksijen taşınmasını kolaylaştırmak için tek tabakalı GDT'lere hidrofobik işlem uygulanması gerekmektedir [36]. Bu amaçla, istenilen hidrofobik özelliği sağlamak için politetrafloroetilen (PTFE), poliviniliden florür (PVDF), florlanmış etilen propilen (FEP) gibi polimerler daldırma, spreyleme, fırçayla uygulama şeklindeki farklı yöntemlerle uygulanabilmektedir. Çift tabakalı GDT'nin ilk tabakası olan makrogözenekli substrat kısmı gaz akış kanalı ile temas eden kısım olup gazın dağıtıcı ve akım toplayıcı rolünü üstlenmektedir. Karbon tozu ve hidrofobik madde (genellikle PTFE) içeren mikrogözenekli yapıdaki ikinci ince tabaka ise su akışını yönetmektedir. Aynı zamanda katalizör parçacıklarına karşı geçirgen olmayan düz bir katman oluşturarak katalizör tabakası ile makrogözenekli

karbon substrat arasındaki temas direncini azaltmaktadır. Bu sayede GDT'ler yakıt hücre performansına dolaylı olarak katkıda bulunmaktadır [37]. Katalizör ve membran kısımlarının yakıt hücresi performansı için en önemli iki bileşen olduğu bilinmekle birlikte gaz difüzyon tabakasının da hücrenin işletilmesi ile ilgili önemli görevleri olduğu görülmektedir. Bu nedenle, gaz difüzyon tabakasının işlevini artırmak amacıyla da çeşitli araştırmalar yapılmakta ve hücre performansı üzerindeki etkileri incelenmektedir [38–40].

2.4.1.3. Çift Kutuplu Plaka

Akış kanalı veya akım toplayıcı olarak da adlandırılan bu kısım; reaktanları eşit olarak dağıtmak, ısıyı uzaklaştırmak, elektriksel akımı hücreden hücreye taşımak, reaktan sızıntısını önlemek ve yakıt hücre yığımında bulunan her bir hücreyi birbirinden ayırmak için tasarlanmıştır. Bu fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için çift kutuplu plakalar reaktanlara karşı geçirgenlik, yüksek korozyon direnci, basınç dayanımı, elektriksel ve ısı iletkenlik gibi fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip olmalıdır [41,42]. Ayrıca plakaların düşük maliyetli ve hafif malzemelerden kolay üretilebilir olması tercih edilmektedir.

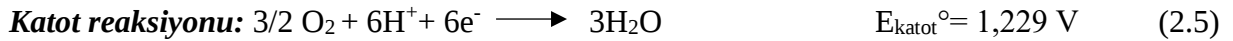
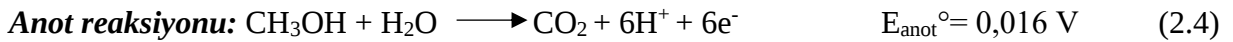
Çift kutuplu plakaların doğru bir şekilde tasarlanması ve kullanılacak malzemenin seçimi, yakıt hücresinin verimliliğini ve dayanıklılığını etkileyebilmektedir. Plaka üretiminde metal olmayan malzemeler (gözeneksiz grafit), kaplı/kaplanmamış metaller, metal veya karbon esaslı kompozitler kullanılmaktadır. Kullanılan malzemeye bağlı olarak elde edilen çift kutuplu plakaların özellikleri değişkenlik göstermekte olup grafitten üretilen plakalar kararlılık, spesifik yoğunluk, elektrotlarla olan temas direnci ve korozyon açısından fayda sağlamalarına karşın pahalı, kırılgan ve kalın olmaları gibi dezavantajlara sahiptir. Metal esaslı çift kutuplu plakalar yüksek termal iletkenlikleri ve geri dönüştürülebilir olmaları ile dikkat çekerken hücre işletim koşullarında korozyona ve çözünmeye yatkın olmaları nedeniyle kaplamaya ihtiyaç duymaktadırlar. Son dönemde, kompozit esaslı çift kutuplu plakalar hafif olmaları, kontrol edilebilir şekil ve boyutta üretilebilmeleri sebebiyle dikkat çekmektedir [43]. Üretildikleri malzemeye bağlı olarak avantaj ve dezavantajları değişen çift kutuplu plakaların özelliklerinin geliştirilmesi üzerine araştırmacılar çok sayıda çalışma gerçekleştirmektedirler [44].

2.5. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ (DMYH)

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin bir türü olan doğrudan metanol yakıt hücrelerinin (DMYH) bileşenleri hidrojen beslemeli PEMYH bileşenlerine benzemekle birlikte kullanılan yakıtla bağlı olarak gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar değişmektedir. Enerji

yoğunluğu yüksek olmasına rağmen PEMYH'lerde yakıt olarak kullanılan hidrojenin doğal olarak bulunmaması ve kimyasal bir süreçle elde edilmesi, depolama problemi ve güvenlik endişeleri nedeniyle hidrojen yerine kullanılabilecek alternatif sıvı yakıtların kullanılmasını ön plana çıkarmıştır. Önerilen sıvı yakıtları içerisinde enerji yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle metanol yaygın olarak tercih edilmiş ve kullanılan yakıtın metanol olmasına bağlı olarak doğrudan metanol yakıt hücresi olarak adlandırılmıştır.

DMYH genel reaksiyonuna göre metanolün oksijenle reaksiyonu sonucunda karbondioksit ve su elde edilmektedir. Yarı hücre reaksiyonları incelendiğinde, anot tarafında bir metanol molekülünün bir su molekülü ile reaksiyona girerek karbondioksit, proton ve elektron oluşturduğu görülmektedir. Oluşan protonlar, iyon iletken membran aracılığıyla katot tarafına doğru taşınırken elektronlar ise dış devre yardımıyla yine katoda göç etmektedir. Anottaki yükseltgenme reaksiyonu sonucu meydana gelen karbondioksit gazı ise membran tarafından geri çevrilmektedir. Katoda beslenen oksijen/hava ve proton ile elektronlar arasında meydana gelen indirgenme reaksiyonu sonucunda ise su oluşmaktadır. Elektronların üretildiği yer olan anot ile tüketildiği yer olan katoda göre daha fazla elektron bulunduğu için elektrotlar arasında elektriksel potansiyel fark meydana gelmekte ve bu fark sayesinde yakıt hücresi güç kaynağı haline gelmektedir. Metanol/hava ile işletilen bir yakıt hücresinden elde edilen maksimum teorik voltaj ~1,21 V, verim ise %96,5 olarak verilmektedir. Ancak elektrot kinetiğinin düşük olması ve elektrolitteki omik kayıplar nedeniyle bu değerler pratikte elde edilememektedir [45]. Bu yakıt hücresine ait yarı hücre reaksiyonları ile genel reaksiyon 2.4-2.6'da gösterilmiştir.



DMYH'lerde ısı ve su yönetiminin güç olması, az miktarda bile olsa CO, sülfür, amonyak gibi türlerin hücre performansını olumsuz yönde etkilemesi, işletim sırasında reaksiyon kinetiği veya membran kaynaklı meydana gelen performans kayıpları gibi sorunlar, hücrenin ticarileşmesinde önemli engeller olarak dikkat çekmektedir. DMYH uygulamaları sayesinde hidrojen kullanımından doğan problemler çözülmüş olsa da DMYH'lerin

performansının iyileştirilmesi ve ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılması için üzerinde çalışılması gereken hususlar bulunmaktadır. Bu hususlar aşağıda sıralanmıştır:

- Anot ve katot elektro-katalizörlerinin pahalı olması ve istenen aktivasyon değerleri için birim alan başına kullanılması gereken katalizör miktarının yüksek olması,
- Katalizörlerin CO tarafından zehirlenmesi sebebiyle aktifliklerini kaybetmesi,
- Düşük işletim sıcaklıklarında anotta gerçekleşen reaksiyon kinetiğinin yavaş olması ve daha etkin katalizörlere gereksinim duyulması,
- Anottaki yükseltgenme reaksiyonuna benzer şekilde katotta oksijen indirgenme reaksiyonunun da yavaş gerçekleşmesi,
- Yüksek proton iletkenliği nedeniyle tercih edilen Nafion membranın yüksek fiyatlı olması ve ilişkili olarak yakıt hücre üretim maliyetlerini artırması,
- Nafion membranların metanol geçirgenliğinin yüksek olması nedeniyle yakıt sarfiyatını artırması, metanol geçirgenliğini azaltabilmek için membran modifikasyonuna ihtiyaç duyulması,
- Yüksek verimlilik ve güç yoğunluğu elde edilmesi için iyileştirmelere ihtiyaç duyması,
- Katalizör ve membranın hücre performans kararlılığına bağlı olarak DMYH'lerin kullanım ömrünün kısalma ihtimalinin bulunması,
- Hücre üretim maliyetini düşürmek için daha ucuz ve sürdürülebilir malzemeler geliştirmenin gerekli olması,
- Yakıt dağıtımı, servis ve bakım hizmetleri gibi altyapı ile ilgili unsurların oluşturulması.

Verimliliği ve performansı etkilemesi nedeniyle yakıt hücrelerinin işletilmesi ile ilgili hususlar, hücrenin tasarlanması ile eşdeğer öneme sahiptir. Örneğin, hücre faaliyeti sonucunda elde edilen ürünlerden biri olan suyun yönetimi önemli olup düşük sıcaklıkta işletilen bir hücre olduğunda suyun çok yavaş buharlaşması durumunda taşma olayı meydana gelebilmekte ve bu da reaktan gazların hücreye akışında azalmaya yol açabilmektedir. Tam tersine su hızla

buharlaştığında ise membranın kurummasına bağlı olarak performans düşüşü yaşanabilmektedir. Eğer bu nemlilik sağlanmaz ise membran iyonların geçişine karşı direnç oluşturacak ve buna bağlı olarak proton iletimi azalacaktır. Bu durumlar hücre performansını olumsuz yönde etkilediği için hücre işletimi sırasında su yönetiminin düzgün bir şekilde yapılmasını önemli ve zorunlu hale getirmektedir. Membranı belirli bir nemlilik seviyesinde tutma zorunluluğu hücrenin işletilme sıcaklığında kısıtlamalara neden olduğu için enerji çıktı verimini artırmak için Nafion yerine alternatif membranlar kullanılabilir [46]. Membranların suya bağlı proton iletebilme problemine çözüm olarak sunulan yaklaşımlardan biri olan hücrelerin daha yüksek sıcaklıkta işletilmeleri ile daha fazla güç elde edilmesi mümkün olabileceği gibi DMYH uygulamalarında katalizörlerin karbonmonoksit zehirlenmesine olan toleransları da artırılabilir [47,48].

Hücre performansı üzerindeki doğrudan etkileri nedeniyle DMYH'lerde kullanılan membran ve katalizörlerle ilgili geliştirme ve iyileştirme çalışmalarının sürdürülmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle ilerleyen kısımlarda bu tür yakıt hücrelerinde kullanılan geleneksel ve yenilikçi membran ve katalizörler hakkında daha geniş bilgiler yer almaktadır.

2.5.1. Kullanılan Membran Çeşitleri ve Özelliklerinin İyileştirilmesinde Kullanılan Yaklaşımlar

Hücrede kullanılan membran, protonların anottan katoda doğru taşınmasından ve anot ile katottan beslenen yakıt ve oksijenin ayrı olarak tutulmasını sağlamaktadır. Bu amaca yönelik olarak yakıt hücrelerinde kullanılan polimer elektrolit membranların seçici geçirgen bir zar gibi davranması, protonların geçişine izin verirken reaktanlara karşı bariyer etki göstermesi gerekmektedir. Hücrede kullanılacak membranın sahip olması gereken özellikler; yüksek proton iletkenliği, sıfır elektronik iletkenlik, yüksek su absorpsiyonu, yeterli mekanik dayanıklılık ve uzun süreli boyutsal kararlılık, elektrokimyasal ve ısı kararlılık, düşük yakıt ve oksijen geçirgenliği, kolay sentezlenebilirlik ve düşük üretim maliyeti şeklinde sıralanabilir.

Proton değişim membranı olarak kullanılmak üzere çeşitli şirketler tarafından üretilen farklı yapılarıdaki membranlara ait iyon değiştirme kapasitesi, membran kalınlığı ile %100 bağıl nem (BN) ve 30°C'deki proton iletkenlikleri **Tablo 2.2'**de sunulmaktadır. Tabloda yer alan ticari membranlar arasında en çok bilinen ve kullanılan membran DuPont firması tarafından üretilen ve florlu membran kategorisinde olan Nafion membrandır.

Tablo 2.2: Ticari proton değişim membranları ve özellikleri [18,49,50].

Üreten şirket	Membran	Membran tipi	İyon değişim kapasitesi (mek/g)	Kalınlık (mm)	İletkenlik (S/cm) 30°C, %100 BN*
Asahi Chemical Industry	K101	Sülfone poliarilen	1,4	0,24	$1,14 \times 10^{-2}$
Asahi Glass	CMV	Sülfone poliarilen	2,4	0,15	$0,51 \times 10^{-2}$
Asahi Glass	DMV	Sülfone poliarilen	-	0,15	$0,71 \times 10^{-2}$
Asahi Glass	Flemion	Perflorlu	-	0,15	-
Ionas Chemical	MC3470	-	1,5	0,6	$0,75 \times 10^{-2}$
Ionas Chemical	MC3142	-	1,1	0,8	$1,14 \times 10^{-2}$
Ionics	61AZL386	-	2,3	0,5	$0,81 \times 10^{-2}$
Ionics	61AZL389	-	2,6	1,2	-
Ionics	61CZL386	-	2,7	0,6	$0,67 \times 10^{-2}$
DuPont	N117	Perflorlu	0,9	0,2	$1,33 \times 10^{-2}$
DuPont	N901	Perflorlu	1,1	0,4	$1,05 \times 10^{-2}$
Pall RAI	R-1010	Perflorlu	1,2	0,1	$3,33 \times 10^{-2}$

*BN: Bağıl nem

Ticari olarak üretilen membranlara ek olarak hem bilimsel hem de endüstriyel çevreler tarafından membran geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Yakıt hücresi membranları, hazırlanmalarında kullanılan malzemelere göre üç ana grupta toplanmaktadır [49,50]:

- Perflorlanmış membranlar,
- Kısmi florlanmış membranlar ve
- Florlanmamış membranlar,

Ayrıca bu üç kategorideki membranlara çeşitli katkı maddeleri ilave edilmesi ile elde edilen kompozit yapıllı membranların da yakıt hücrelerinde uygulanabilirliği incelenmektedir. Yapısındaki florun küçük atomik çapı ve yüksek elektronegativitesi nedeniyle güçlü bir C-F bağına ve düşük polariziteye sahip olan **perflorlanmış membranlar**, ısıl dayanımları ve kimyasal inertlikleri nedeniyle yakıt hücre uygulamaları için proton değişim membranı olarak kullanılmaktadır [51]. Perflorlanmış membranlar yükseltgen/indirgen ortamlardaki kimyasal kararlılıkları ve 60.000 saate kadar olan dayanıklılıkları ile bilinmektedirler. Bazı dezavantajlarına karşın yakıt hücre membranlarından istenen özelliklerin çoğunu karşıladıkları için bu membran grubu uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Perflorlu ana omurga ve sülfonik asitli yan gruplardan oluşan PFSA membranlar, perflorlanmış membranlar içinde kullanılan en popüler membran grubudur. Ticari isimleri Nafion, Flemion ve Aciplex-S olan

membranlar da bu grupta yer almaktadır. Bu ürünler arasında yüksek proton iletkenliği ve iyi kimyasal kararlılığı nedeniyle Nafion membranlar öne çıkmaktadır.

PTFE-g-TFS, PVDF-g-PSSA gibi *kısmen florlanmış membranlar* florokarbon ana omurgaya ve buna aşılanmış (graft) hidrokarbon veya aromatik yan zincire sahiptir. Bu gruptaki membranlar, perflorlanmış membranlara göre mekanik olarak daha az dayanıklı ve düşük performanslıdır. Uygun modifikasyonlar ile perflorlanmış membranlarla karşılaştırılabilir proton iletkenliklerine sahip olabilirler.

Florlanmamış membranlar olarak adlandırılan membran grubu ise iki alt kategoriye ayrılmaktadır: (i) polar gruplarla modifiye edilmiş hidrokarbon yapılı florlanmamış membranlar ve (ii) polar/sülfonik asit gruplarıyla modifiye edilmiş aromatik esaslı florlanmamış membranlar. Hidrokarbon esaslı florlanmamış membranların mekanik dayanımları iyi olmasına rağmen kimyasal/ısı kararlılıkları ve proton iletme kabiliyetleri zayıftır. Bu tür membranlar, polimer matrisine katılan polar gruplara bağlı olarak görülebilen şişme davranışı yüzünden düşük mekanik dayanıklılık gösterebilirler. Buna karşın, PFSA membranlara göre daha ucuz olma, ticari olarak ulaşılabilir olma ve yapılarına eklenebilen polar gruplar sayesinde su absorpsiyonlarının artırılabilir olması gibi avantajlara sahiptirler. Aromatik esaslı ikinci grup membranlar ise iyi mekanik dayanıma sahip olup, yüksek sıcaklıklarda bile kimyasal ve ısı olarak kararlı, daha iyi su absorplama kapasiteleri ve proton iletme özelliklerine sahiptirler.

Membran hazırlama yöntemine göre ise membranlar, asit-baz harman membranları ve diğerleri olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Alkali bir polimere asidik bir bileşenin dahil edilmesi ile elde edilen *asit-baz harman membranları* yükseltgen, indirgen ve asidik ortamlarda olan kararlılıkları ve yüksek ısı dayanıklılıkları ile öne çıkan bir membran grubudur. İşletimleri sırasında boyutsal kararlılıklarının iyi olması ve Nafion ile karşılaştırılabilir seviyede proton iletkenlik değeri göstermesi bu membran grubunun avantajları olarak sunulmakla birlikte dayanıklılıklarının test edilerek kanıtlanması gerekmektedir [49,50].

Yakıt hücre teknolojilerinin ticarileştirilmesi ve pazara arz edilmesi için uygun maliyetli, işlevsel malzeme ve bileşenlerin geliştirilmesi önemli bir adımdır. Başlıca metal katalizörler olmak üzere proton değişim membranları da MEY maliyetini önemli oranda etkilemektedir. Membran teknolojileri ağırlıklı olarak ticari isimleri Nafion, Flemion, Aciplex

olan perflorlanmış membranlar üzerinde yoğunlaşmaktadır [52]. Karmaşık flor kimyası esaslı üretim yöntemlerinin kullanılması sebebiyle pahalı olan bu malzemelerin yerine yüksek performanslı daha düşük maliyetli membranlar geliştirilmesi hem talep edilmekte hem de önem taşımaktadır. Hidrokarbon polimer matrisli membranlar, inorganik-organik hibrit membranlar, asit-baz kompleksleri ve ışınlama ile aşılansmış membranlar Nafion yerine kullanılabilecek alternatif membranlar olarak gösterilmektedir [53–56]. Ayrıca farklı yapıdaki membranların tasarlanması ve sentezlenmesi, ticari olarak ulaşılabilir veya daha önceden sentezlenmiş olan membranlara çeşitli modifikasyonların uygulanması gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan yaklaşımlar olarak dikkat çekmektedir [57,58].

Proton değişim membranlarının sentezinde kullanılan yöntemler aşılama (grafting) polimerizasyonu (radyasyon veya plazma ile), çapraz bağlama yöntemi, sol-jel yöntemi ve monomerlerin doğrudan polimerizasyonu şeklinde sıralanabilir [50]. Proton değişim membranı hazırlamak için **monomerlerin doğrudan polimerizasyonu** yönteminden sıklıkla faydalanılmakta olup bu yöntemde uygun monomerler kullanılarak polimerleşme reaksiyonu yapılmakta ve takiben sülfonasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Sentez sonrası sülfonasyonun aksine, sülfolanmış monomerlerden polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştirilmesi polimer ana omurga üzerinde daha kontrol edilebilir bir yapının oluşturulmasına olanak sağlamaktadır [59]. Aktif bölgelerin uygun bir polimer matris üzerinde hızlı bir şekilde oluşmasını sağladığı için **aşılama yöntemi**, proton değişim membranlarının hazırlanması için uygun bir yöntem olup aşılama yapılması için elektron ışını, γ -ray ışını, ultraviyole ışık veya plazma kullanılmaktadır [60]. **Radyasyonla aşılama** yönteminde kimyasal başlatıcı veya katalizör gerekmemesi, aşılama derecesi ve iyon değiştirme kapasitesinin daha kolay kontrol edilebilmesi gibi avantajlar bulunmaktadır [61]. **Plazma ile aşılama** yöntemiyle elde edilen filmler ise yüksek miktarda çapraz bağ içermekte ve geleneksel polimerleşme yöntemleriyle elde edilen filmlerin aksine birkaç yüz nanometre kalınlıktaki filmlerde bile delik (pin hole) bulunmamaktadır [62]. Bu durum, DMYH uygulamalarında membranın metanol geçirgenliğinde önemli bir azalma meydana getirirken, membranın düşük kalınlığına bağlı olarak proton iletimine olan direncin de düşmesine sebep olmaktadır. Bu yöntemle hazırlanan polimerin yapısı oldukça yoğun olduğu için özellikle doğrudan metanol yakıt hücreleri membranları için uygun olduğu değerlendirilmektedir. Benzer şekilde; **çapraz bağlama yöntemi** DMYH uygulamasında yakıt olarak kullanılan metanolün membrandan geçişini azaltmak için membran yapısında üç boyutlu ağlar elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemde, organik grupların varlığında

gerçekleştirilen çapraz bağlanma ile yüklü bölge içermeyen membranlar proton değişim membranlarına dönüştürülmektedirler. Oluşturulan çapraz bağlarla membranın kimyasal ve ısı kararlılığının artırılması sağlanmaktadır. Diğer bir yöntem olan **sol-jel yöntemi** ise çoğunlukla kompozit membranlarda polimer matrisine inorganik fazın kolaylıkla dâhil edilmesine imkân vermektedir. Temelde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarından oluşan sol-jel yöntemi ile kimyasal olarak homojen membranlar hazırlanabilmektedir [63].

Yaygın olarak kullanılan diğer bir yaklaşımda, yeni ve farklı yapılarda membran sentezine ek olarak mevcut membranlara çeşitli modifikasyonların uygulanması şeklindedir. Membran modifikasyonları genel olarak katkı maddesi ilavesi, polimer harmanlarının hazırlanması ve membranların yüzeyinin modifikasyonu şeklinde sınıflandırılabilir [64].

Katkı maddelerinin ilavesi polimer matrisinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirme kabiliyeti nedeniyle dikkat çekerken, proton değişim membranlarının özelliklerini iyileştirmek için kullanılan katkıları plastikleştirici veya çeşitli fonksiyonel özellikler kazandıran dolgu maddeleri olarak görev yapabilirler. Genellikle düşük molekül ağırlığına sahip olan plastikleştirici grubundaki katkı maddeleri, yüksek molekül ağırlıklı polimerlere eklenerek bu polimerlerin işlenebilme, darbe dayanımı ve uzama gibi mekanik özelliklerini geliştirebilirler. Polimere eklenen plastikleştiricilerin polimer matrisinin amorf kısımlarına nüfuz ederek polimer zincirleri arasında polar çekici kuvvetler oluşturmasıyla segmental hareketlilik artışı meydana gelmekte ve hareketlilikteki bu artış camsı geçiş sıcaklığının ve kristal bölge oranının azalmasına neden olmaktadır. Plastikleştirici kullanımı ile esnekliği artan polimerin çekme dayanımı azalırken kopma uzamasında artış meydana gelmektedir. Polimer ve plastikleştirici arasındaki karışabilirlik önemli bir faktör olup yumuşak ve esnek yapıların elde edilmesi için çözünebilir plastikleştiricilerin polimer matrisi içinde homojen bir şekilde karışabilir olması gerekmektedir. Aksi takdirde çözünmeyen bir plastikleştirici etkin bir şekilde difüzlenemediği için elde edilen malzeme daha kırılgan olmaktadır. Polimerin içine nüfuz ederek işlenebilir hale gelmesini sağlayan plastikleştiriciler, hidrofilik veya hidrofobik olabilmektedir. Polimer elektrolit membranların hazırlanmasında ise hidrofilik plastikleştirici çeşitlerinin kullanılmasının daha uygun olduğu belirtilmektedir [65].

Dolgu maddesi seçiminden önce özellikleri incelenmeli ve polimer elektrolit membran uygulamasının hedefleri alınarak sağlayacağı avantajlar belirlenmelidir. Polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek, üretim maliyetini azaltmak amacıyla kullanılan dolgu

maddeleri ise organik veya inorganik olarak iki kategoriye ayrılmaktadır. Mekanik dayanım ve iyonik iletkenliğini iyileştirme yeteneklerinden dolayı inorganik tipteki dolgu maddeleri PEM hazırlarken en çok kullanılan dolgu maddesidir. Bu kapsamda, metal oksitler, heteropoliasitler ve bunların pirofosfatları, metal fosfatlar, kıl, zeolit, fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit vb. proton değişim membranlarında kullanılan inorganik dolgu maddeleri olarak sıralanabilir. Kullanılan dolgu maddesine bağlı olarak membranların özelliklerinde iyileşmeler görülmektedir [66]. Örneğin; silika kullanımı ile membranın şişmesinde azalma, su absorplama kabiliyeti ve proton iletkenliğinde artış meydana geldiği bildirilmektedir [67]. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde metanol geçirgenliğini azaltmak, mekanik ve ısı özellikleri iyileştirmek ve su absorpsiyonunu artırmak için titanyum dioksit katkılı membranlar hazırlanmıştır [68]. Kullanılan katkı maddelerinden bir diğeri olan zeolitler, metanol geçirgenliğini düşürme, yakıt hücre performansını ve ısı kararlılığı artırma, şişmeyi azaltma gibi avantajlar sağlamaktadır [69]. Montmorillonit, bentonit, sepiyolit, kaolinit gibi kil türevleri ise membran maliyetini azaltma, ısı ve kimyasal kararlılığı ve su absorpsiyonunu artırma gibi katkılarda bulunmaktadır [70].

Selüloz esaslı malzemelerin, ligninler, proteinler gibi alt gruplara sahip olan organik esaslı dolgu maddelerinin, düşük fiyatlı ve yenilenebilir olmaları sebebiyle PEM’lerde kullanımına ait bazı çalışmalar bulunsa da proton iletkenliğinde artış sağladığını gösteren bir sonuç elde edilmediğinden PEM üretiminde kullanımı bilimsel çalışmalarda çok nadir gözlenmektedir. Ayrıca organik dolgu maddesi kullanımıyla daha yüksek ısı absorpsiyonu meydana geldiği ve bu durumun PEM geliştirilmesinde dezavantaj oluşturduğu bildirilmiştir [65].

Polimer harmanlama yöntemiyle PEM hazırlanması, iki veya daha fazla polimerin harmanlanarak farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturulmasını kapsamaktadır. Yeni bir polimerin geliştirilmesi ve ticarileşmesi genellikle uzun yıllar gerektiren maliyetli bir sürece sahip olmasına karşın polimer harmanlama kolay ve düşük maliyetli bir yöntem olması nedeniyle dikkat çekmekte ve sıklıkla araştırılmaktadır. Elde edilen harman yapıdaki nihai malzemenin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri doğru polimerlerin seçilmesi ve harman kompozisyonuna göre değiştirilebilmektedir. Ayrıca kullanılan modern harmanlama teknolojileri sayesinde polimer harmanlama yaklaşımıyla hazırlanan PEM’lerin performansları iyileştirilebilmektedir. Polimer harmanlama yöntemi sayesinde membranın proton iletkenliğinin artırılmasına bağlı olarak yakıt hücre sisteminde daha verimli bir

performans elde edilebilmektedir. Harman yapısında kullanılan polimerlerin özelliklerine ve harman kompozisyonuna bağlı olarak ısı kararlılığı ve mekanik dayanıklılığı daha yüksek membranlar elde edilebilmekte olup bu sayede yüksek sıcaklık koşullarında daha kararlı ve uzun kullanım ömrüne sahip membran performansı gözlenebilmektedir. Ayrıca, polimer harmanlama yöntemi farklı polimer türlerini birleştirme konusunda geniş bir çeşitlilik sağladığı için uygulama alanına özel membranların tasarlanmasında önemli bir esneklik sağlamaktadır. Bu yaklaşım, üretim sürecinin kolay ve ölçeklenebilir olması nedeniyle endüstriyel ölçekte membran üretimi konusunda da kolaylık sağlamaktadır. Polimer harmanlama yöntemi bu üstünlüklerine karşın bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu noktada, harman yapısında kullanılan polimerler arasındaki kimyasal uyum en önemli husus olarak gösterilebilir [71]. Polimerlerin birbiri ile olan uyum yeteneği “karışabilirlik” terimi ile ifade edilmekte olup polimerlerin harmanlanması durumunda homojen bir malzeme oluşturup oluşturmayacaklarının ve elde edilen malzemenin hedeflenen özelliklere sahip olup olmayacağının göstergesi olarak da ifade edilebilir. Karışabilir polimerlerin harmanlanması ile elde edilen malzemelerin homojen olmaları nedeniyle daha kararlı özelliklere sahip olması beklenmekte olup karışabilen polimerlerin arasındaki yüksek etkileşim sayesinde mekanik dayanıklılığı, kimyasal dayanıklılığı ve ısı kararlılığı yüksek membranlar elde edilebilmektedir. İyi bir karışabilirlik, membran özelliklerinin homojen olarak farklı noktalarda aynı olmasını sağlarken membran boyunca protonların daha etkili bir şekilde hareket etmelerini sağlayabildiği için proton iletkenliği için de kritik bir öneme sahiptir. Kimyasal olarak uyumlu olmayan polimerlerin karışabilirlik özelliğini iyileştirmek için özel olarak formüle edilmiş uyumlaştırıcı kimyasallar kullanılabilir de bunların kullanımı ek maliyet, performansta azalma, istenmeyen kirliliklerin oluşması gibi bazı olumsuzluklara neden olabilmektedir. Buna ek olarak, polimer harmanlama yönteminde florlu polimerler kullanılarak hazırlanan membranlarda maliyet yüksek olabildiği gibi florlu polimerlerin üretimi çevresel sorunlara da yol açabilmektedir. Polimerlerin doğru oranlarda ve kontrol altında harmanlanması ve uygulama alanına göre membran elde edilmesi için tasarım ve özelleştirmenin gerekmesi prosesle ilgili zorluklar olarak sıralanabilir. Genellikle sülfonik asit grupları içeren bir polimer ile hidrofobik özellikteki farklı polimerlerin harmanlanması ile proton değişim membranları hazırlanabilmektedir.

DMYH kullanılan küçük boyuttaki cihazlarda yüksek konsantrasyonda metanol kullanılması gerekebildiği için hücredeki membranın metanole karşı kuvvetli bariyer özellikte olması tercih edilmektedir. Üstün mekanik özelliği, yüksek ısı kararlılığı ve hidrofobikliği ile

metanol geçişine direnç göstermesi nedeniyle polieter sülfon (PES), yine hidrofobik karakteri sayesinde membrandaki metanol transfer hızını düşürmesi nedeniyle poliviniliden florür (PVDF) harman yapılarında kullanılan polimerler arasında öne çıkmaktadır. Nam ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; sülfone poliarilen eter sülfon (sPAES), polieter sülfon (PES) ve poliviniliden florür-ko-hekzafloropropilen (PVDF-HFP) ile harmanlanmış ve çözeltiden dökme yöntemi ile membranlar elde edilmiştir [72]. Ağırlıkça %5'lik sPAES çözeltisinin farklı miktarlardaki PES ve PVDF-HFP'in NMP içindeki çözeltileriyle harmanlanması ile hazırlanan membranlara yapılan analizlerde tek erime sıcaklığı ve tek camsı geçiş sıcaklığı tespit edilmiş olup elde edilen harman membranların homojen yapıda olduğu ve tamamen karışabilir oldukları sonucuna varılmıştır. DMA sonuçları incelendiğinde sPAES'teki sülfonik asit grupları ile PES arasındaki etkileşim sayesinde PES/sPAES harman membranlarının mekanik dayanımlarının arttığı görülmüştür. Bu iyileşme harmandaki ağırlıkça PES miktarı %30 olana kadar devam etmiş ancak bu oran %40'a ulaştığında mekanik özellikte zayıflamaya neden olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, PVDF membranın uzamasının sPAES membranın uzamasından yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu, sPAES/PVDF harman membranlarda ise PVDF miktarı arttıkça membranın çekme dayanımının azalma yönünde eğilim gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar sPAES ile PVDF arasındaki uyumun zayıf olması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca sPAES ve PVDF polimerlerinin harmanlanması ile elde edilen membranlardaki uzamanın saf sPAES membranın uzamasından daha fazla olduğu bulunmuştur. Çalışmada, proton iletkenlik değerleri, sıcaklığa ve harman yapısındaki polimerlerin kompozisyonuna bağlı olarak karşılaştırmalı şekilde incelenmiştir. sPAES ile düşük miktarda PES veya PVDF harmanlandığında saf sPAES membrana göre daha yüksek proton iletkenliği elde edilmiş ve bu durum sülfonik asit gruplarının oluşturduğu çapraz bağlı kanallar sayesinde proton iletimini hızlandırması ile ilişkilendirilmiştir. Beklenildiği üzere, harmandaki hidrofobik yapı polimer miktarının artması ile harman membranların proton iletkenlik değerlerinin azaldığı saptanmıştır. sPAES'in PES ve PVDF ile harmanlanması ile elde edilen membranlar daha düşük proton iletme kapasitesine sahip olsalar bile metanol geçirgenlik değerlerinin saf sPAEK membrana göre azalmasının DMYH uygulaması için yararlı olacağı değerlendirilmiştir. sPAES-PES harman membranlarda PES miktarı arttıkça metanol transferine karşı olan direnç artarken, sPAES-PVDF harman membranlarda PVDF'in florlu omurgası sayesinde diğer membranlara göre daha düşük miktarda metanol geçişine izin verdiği bildirilmiştir. Membranların metanol geçirgenliğinde meydana gelen bu azalma, polimer harmanlama yönteminin katkısına işaret etmiştir [72].

Polimer harmanlama yöntemi ile hazırlanan sülfone polieteter eter keton/polivinil alkol, sülfone polieteter eter keton/polivinil bütiral, sülfone poliarilen eter keton/Nafion, Nafion/kitosan, polivinil alkol/karboksimetil selüloz/akrilamid, sülfone polieteter sülfon/polieteter eter keton, sülfone polieteter eter keton/polibenzimidazol, sülfone polistiren/ sülfone poli (2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) esaslı membranlar literatürdeki proton değişim membranlarına örnek olarak gösterilebilirler [73–78]. Membranın özelliklerini iyileştirme hususunda sağladığı katkılar ve yönteme ait avantajlar nedeniyle uygun polimer harmanlarının oluşturulması bilim insanları tarafından sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir.

DMYH uygulamalarında kullanılan membranların performansını artırmak veya özelliklerini optimize etmek amacıyla yüzeylerinin modifiye edilmesi de uygulanan yaklaşımlar arasındadır. Bu yaklaşım, genellikle membran yüzeyi ile fiziksel veya kimyasal olarak etkileşime giren bir katmanın eklenmesi esasına dayanmaktadır. Uygulama alanına göre değişmekle birlikte eklenen tabaka sayesinde yüzey yük yoğunluğunun artırılması, hidrofilik/hidrofobik karakterinin değiştirilmesi, membran homojenliğinin geliştirilmesi, antibakteriyel özellik kazandırılması veya çok değerlikli iyonların taşınmasının azaltılması sağlanabilmektedir. Membranın yüzey özelliklerini değiştirmek için plazma işlemi, kimyasal modifikasyon, adsorpsiyon, elektrokaplama vb. yaklaşımlar kullanılmaktadır [79].

Bu yaklaşımlardan plazma işlemi ile membran yüzeyinde ince bir tabakanın kaplanması sağlanabilir. Perfloroheptan (C_7F_{16})/ Argon (Ar) karışımı ve plazma işlemi kullanılması ile perflorosülfonik asit membranın modifiye edilmesi şeklinde gerçekleştirilen çalışmada membran yüzeyine ince polimerize bir florokarbon tabakası kaplanmıştır. Plazma işlemi parametrelerine bağlı olarak membranların temas açısı, metanol geçirgenliği, iyon değiştirme kapasitesi ve su absorpsiyonu gibi özelliklerinin değişkenlik gösterdiği belirtilmekle birlikte membranın mekanik dayanımının büyük ölçüde geliştiği raporlanmıştır. Bu çalışmada, plazma işlemi sonrası membranın en dış tabakasında yalıtkan bir malzemenin kaplanmış olması ve azalan sülfonik asit gruplarına bağlı olarak iyon değiştirme kapasitesinin azalması sebepleriyle modifiye edilen membranlarda proton iletkenlik değerlerinin düşmesine karşın metanol bariyer özelliklerinin ise belirgin olarak geliştiği tespit edilmiştir [80]. Başka bir çalışmada, florlanmamış membranlar kategorisindeki sülfone stiren-etilen-bütillen-stiren (sSEBS) membranın yüzeyi maleik anhidrit varlığında plazma tekniği ile modifiye edilerek metanol bariyer özelliği kazandırılmak istenmiştir. sSEBS membran yüzeyindeki hidrofobik anhidrit metanol ve protona karşı bariyer etki göstermiş ve yüklenen maleik anhidrit miktarının artması

ile metanol geçirgenliği ve proton iletkenliği giderek azalmıştır. Plazma işlemini takiben anhidrit gruplarının hidrolizi ile karboksilik asit grupları meydana gelmiş, oluşan bu gruplar proton transferini kolaylaştırarak plazma işlemi ile azalan proton iletkenliğinin artmasını sağlamıştır [81].

Diğer bir yaklaşım olan membran yüzeyi ile ilave tabaka arasında kimyasal bağların oluşturulması esasına dayanan kimyasal modifikasyon yöntemi modifiye yüzeyin dayanıklılığını artırmaktadır. Bu sayede uzun süreli kullanımlarda membranın yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişikliklerin önlenmesi beklenmektedir [79].

Adsorpsiyon yönteminde membranın ilgili çözeltinin içinde uzun süreli olarak bekletilmesi veya daldırılıp çıkarılması ile membran yüzeyine bir tabaka kaplanabilmektedir. Benzer yaklaşımla tek veya birden fazla çözelti kullanılarak membran yüzeyine çok tabakalı kaplama da yapılabilmektedir [82]. Kaplama çözeltisinin konsantrasyonu, daldırma süresi, daldırma hızı, tabaka sayısı gibi kaplama prosedürü ile ilgili parametreler membran yüzeyinde oluşan tabakanın kalınlığını, morfolojisini ve topografyasını etkilemektedir. Tabaka kalınlığına bağlı olarak protonların iletimine karşı gösterilen direnç ve membrandan geçen metanol miktarı kontrol edilebilmektedir. Örneğin; sülfone polistiren etilen bütlen polistiren (sPSEBS) membran, aminlenmiş polisülfon (polikatyon) ve sülfolanmış polisülfon (polianyon) çözeltilerine 10'ar dakika süreyle daldırıldığında elde edilen membranın metanol geçirgenlik değerinin orijinal sPSEBS membrana göre %16 azaldığı ve Nafion 117'ye ait değerden daha düşük olduğu raporlanmıştır. Yapılan hücre testlerinde modifiye edilen membranın maksimum güç yoğunluğu, orijinal membranın güç yoğunluğunun yaklaşık 5 katı olarak belirlenmiş ve bu durum uygulanan yüzey modifikasyon yöntemi ile ilişkilendirilmiştir [83]. Tabaka sayısı ve kaplama çözeltisi konsantrasyonu etkisinin incelendiği başka bir çalışmada, Nafion 117 membran üzerine sıralı olarak kitosan ve polivinil sülfonik asit kaplanarak elde edilen kompozit membranlar incelenmiştir. Yüzeyin hidrofilik/hidrofobik karakterinin değerlendirilmesi için yapılan ölçümlerde Nafion 117 membran 99,4° temas açısına sahipken modifiye membranlarda artan tabaka sayısı ve çözelti konsantrasyonu ile temas açısı değerlerinin düştüğü, başka bir ifadeyle yüzeylerinin daha hidrofilik hale geldiği tespit edilmiştir. Membranların su absorpsiyonları da temas açısı değerlerindeki değişime benzer bir davranış göstermiştir. Nafion 117 yüzeyinde çift tabaka sayısının artması ile proton taşıyan türlerin bloke olması nedeniyle modifiye membranların proton iletkenlik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca polielektrolit çözeltisi konsantrasyonunun etkisini görmek amacıyla tabaka sayısı sabit

tutularak hazırlanan modifiye membranlar karşılaştırıldığında artan polielektrolit konsantrasyonu ile proton iletkenlik değerlerinin düştüğü görülmüştür. Proton iletimindeki bu azalma ise membran kalınlıklarının artması ile ilişkilendirilmiştir. Modifiye membranların metanol geçirgenlik değerlerinin tabaka sayısı ve polielektrolit çözelti konsantrasyonundaki artış ile azalma göstermesinin sebebi olarak metanol geçişine karşı direnç gösterme kabiliyeti olan kitosanın kaplama sonucunda membran yüzeyindeki miktarının artması gösterilmiştir. Hücre testlerinde en yüksek performans 1 çift tabaka 0,05 M kitosan/polivinil sülfonik asit ile kaplanmış olan Nafion 117 membran ile elde edilmiştir [84]. Tabakalı kaplama yöntemi, membranların modifiye edilmesi amacıyla kullanılan kolay ve kontrol edilebilir bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Deligöz ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan membran esaslı çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır [85–89].

Çözeltiden dökme ve iyon implantasyonu yöntemleri ile proton değişim membran yüzeylerinin modifiye edildiği çalışmalar da literatürde mevcuttur [90]. Na ve çalışma arkadaşları, hazırladıkları sülfone polieteter eter keton (sPEEK) membranın yüzeyine çözeltiden dökme yöntemi ile kitosan (CS) kaplamış, kurutma sonrası elde ettikleri sPEEK/CS membranı glutraldehit ve sülfürik asit içeren aseton çözeltisi içinde bekleterek kitosan tabakasının çapraz bağlı ve protonlanmış hale gelmesini sağlamışlardır. sPEEK membran yüzeyine uygulanan modifikasyon ile saf sPEEK membran ve Nafion 117'ye göre daha düşük metanol geçişi olduğu tespit edilmiştir. Yüzeye kitosan kaplanmasına bağlı olarak hazırlanan membranların proton iletkenliklerinin biraz azalsa bile $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ mertebesinde oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca, seçicilik değerlerinin (σ/P_M) sPEEK ve Nafion 117 membrandan daha yüksek olmaları nedeniyle modifiye edilmiş membranların potansiyel DMYH membranları olabileceği vurgulanmıştır [91]. Başka bir çalışmada, Nafion 115 membran yüzeyi iyon implantasyon yöntemi kullanılarak hızlandırılmış H^+ iyonları ile modifiye edilerek yüzey morfolojisinde önemli bir değişiklik olmaksızın membranın metanol geçirgenliğinin azaltılması hedeflenmiştir. İyon implantasyonu ile membran yüzeyinde $-COOH$, $-CO$, $-OH$ gibi fonksiyonel hidrofilik gruplar oluştuğu ancak sülfonik asit grup miktarının azalmasına bağlı olarak temas açısı değerinin yükseldiği belirtilmiştir. Bununla birlikte, modifiye membranların su absorpsiyonu değerinin (%22) saf Nafion 115'e (%22,57) benzer olması, iyon değiştirme kapasitesi ve proton iletkenlik değerlerinin de önemli bir farklılık göstermemesi iyon implantasyon yönteminin DMYH performansı ile ilgili kütleli (bulk) özelliklerde tespit edilebilir bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir. Buna karşın, modifiye membranların

metanole karşı bariyer özelliklerinin mükemmel olduğu, orijinal Nafion'a göre %58 daha az metanol geçişine izin verdiği ve membrana ait diğer fizikokimyasal özellikler aynı kalırken metanol geçirgenliğindeki bu iyileşmenin literatürdeki olumlu sonuçlardan biri olduğu vurgulanmıştır. Bu olgu, iyon implantasyonu ile yüzeyde oluşan yeni hidrofilik grupların metanole olan afinitelerinin sülfonik asit gruplarından daha düşük olması ve yüzeydeki yeni hidrofilik kümelerin boyutunun küçük olması ile açıklanmıştır [92].

Yukarıdaki kısımda DMYH'de kullanılan proton değişim membranları ve bu membranların özelliklerini modifiye etmek için uygulanan yaklaşımlar literatürdeki çalışmalar ile de desteklenerek detaylı olarak sunulmuştur. Buna göre; proton iletkenliği, metanol geçirgenliği ve hücre işletim şartlarındaki üretilen güç yoğunluğu performansı ana kriterler olmakla birlikte üretim maliyeti ve proses kolaylığı gibi unsurlar da dikkate alınarak membran üretim ve modifikasyon yöntemleri seçilmeli ve DMYH'lerde uygulanabilir membranlar elde edilmelidir.

2.5.2. Kullanılan Katalizör Çeşitleri ve Özelliklerinin İyileştirilmesinde Kullanılan Yaklaşımlar

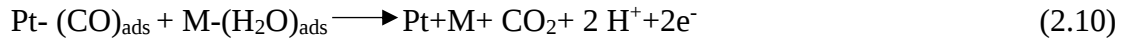
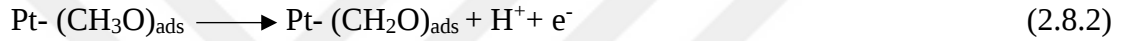
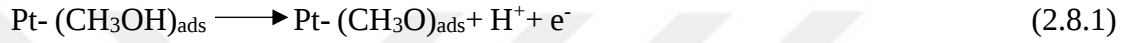
DMYH'de membran elektrot yığını bileşenleri olarak bilinen anot ve katot tabakaları, katalizör içeren ve hücre işletimi sırasında elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği önemli kısımlardır. Hücre performansı üzerinde doğrudan etkili olan bu bileşenlerin verimli olması için uygun katalizörlerin kullanılması gerekmektedir. Hücrede kullanılan katalizörlerin, metanol oksidasyonu reaksiyonu ile oksijen redüksiyonu reaksiyonlarının kinetiğini artırması beklenmektedir. Bununla birlikte, elektrokatalitik aktivitelerinin yüksek, işletim şartlarındaki dayanıklılıklarının üstün ve ticari uygulamalar için maliyetlerinin uygun olması özellikle talep edilmektedir. Bu kriterlere sahip katalizörlerin elde edilmesi için çeşitli stratejiler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Araştırmacılar, DMYH anot ve katot elektrotlarında yaygın olarak kullanılan Pt katalizörlerin elektrokatalitik aktivitelerinin iyileştirilmesi üzerinde yoğunlaşmışlardır. Gerçekleştirilen çalışmalarda Pt metalinin metanol oksidasyonu reaksiyonu için yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu ancak sadece Pt metali içeren katalizörün CO gibi ara ürünler tarafından kolaylıkla zehirlenebildiğini, bu durumun reaksiyon kinetiğini olumsuz yönde etkilediğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda istenilen aktiviteyi elde etmek için yüksek miktarda Pt kullanılmasının hücre maliyetini önemli derecede artırdığı da bilinmektedir. Bunlar Pt'nin DMYH'lerinde katalizör olarak tek başına kullanılmasını sınırlayan hususlar olarak öne çıkmaktadır [93]. Bu durumda, uygulanan yaklaşımlar ile daha az Pt kullanımının sağlanması

veya Pt miktarını değiştirmeksizin katalizör yüzey alanının/elektrokimyasal aktif bölgelerin artırılması ve katalizörün zehirlenmeye karşı olan toleransının geliştirilmesi gerekmektedir. Katalizördeki Pt parçacık çaplarının azaltılması [94], spesifik yönlendirmeli yüzeye sahip Pt parçacıklarının hazırlanması [95], Pt esaslı katalizörlerin performanslarını iyileştirmek amacıyla Pt metalinin değerli/değersiz metaller ile alaşımlanması [96], Pt ve ametallerin birlikte kullanılması [97], çekirdek-kabuk yapıdaki katalizörlerin elde edilmesi [98] veya Pt-esaslı nanotellerin/nanoliflerin/nanotüp dizilerinin [99–101], gözenekli Pt-esaslı nanomalzemelerin sentezlenmesi [102] uygulanan yaklaşımlar arasında yer almaktadır [103,104].

Performansta istenilen iyileşmeyi sağlamak için katalizör destek malzemesi ile ilgili değişik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. Yüksek elektriksel iletkenlik, katalizör ile iyi etkileşimli olma, yüksek yüzey alanı, yüksek üç-faz sınırı sağlama, su taşmasını önleme ve yüksek korozyon direnci özelliklerine sahip karbon esaslı (karbon nanotüp (KNT), karbon nanolif (KNL), mezogözenekli karbon gibi) veya karbon içermeyen (titanyum dioksit, indiyum oksit, alümina, silika, tungsten oksit, seryum oksit, zirkonya, iletken polimer gibi) malzemeler destek malzemesi olarak kullanılabilmektedir [105,106]. Destek malzemelerinin elde edilmesinde veya katalizör parçacıkları ile bir araya getirilmesinde yenilikçi yöntemler çalışılmaktadır [107]. Bu kapsamda, platin içeren katalizörler ve çeşitli destek malzemelerinin yanı sıra Pt içermeyen katalizörlerin sentezlenerek hücre performanslarının incelenmesi üzerinde yoğunlaşan çalışmalar da bulunmaktadır.

DMYH'lerinde anot katalizörü olarak tek başına Pt kullanımı metanol oksidasyonu reaksiyonu için gereken katalitik aktiviteyi sağlayamamaktadır. Temiz Pt parçacıkları üzerinde metanol oksidasyonu hızlı bir şekilde gerçekteşirken, oluşan ara ürünlerden biri olan CO bir süre sonra katalizör yüzeyini zehirlemeye başlamaktadır. Sudaki oksijenlerin kullanılması ile yüzeydeki CO'nun CO₂'ye oksitlenmesi sonucunda katalizör tekrar aktif hale gelebilmekte ancak yaklaşık 0,4 V'lik negatif potansiyellerde (reversibl hidrojen elektroda karşı) Pt tek başına su moleküllerini adsorplayamamaktadır. Bu da tek başına Pt katalizörünün metanol oksidasyonu için zayıf bir katalizör olduğunu göstermektedir. Katalitik aktivite hücre performansı üzerinde doğrudan etkili olduğu için metanolün tam oksidasyonunu gerçekteşirecek katalizörlere ihtiyaç duyulmakta olup Pt'nin daha oksofilik elementler ile elde edilen alaşımları metanol oksidasyon reaksiyonu katalizörleri olarak uzun yıllardır incelenmektedir. İkili katalizörlerin yalnız Pt içeren katalizörlere göre daha üstün performans göstermesi bifonksiyonel model ve elektronik model (elektronik etki) olmak üzere iki model

ile açıklanmaktadır. Bifonksiyonel modelde, Pt ile bulunan oksofilik metalin su moleküllerinin adsorplanmasını sağlayan bölgeler oluşturduğu düşünülmektedir. Elektronik modelde ise Pt ile alaşım oluşturan element, d-elektron yoğunluğuna katkıda bulunarak Pt'nin elektronik özelliklerini değiştirmektedir [108]. Pt elektrotlarda metanol oksidasyon mekanizması için Beden ve arkadaşları [109] tarafından önerilen mekanizma daha sonra Frelink ve diğerleri [110] tarafından modifiye edilmiş ve bu mekanizma Eşitlik 2.7-2.10'da sunulmuştur. Eşitlik 2.9 ve 2.10'da bulunan M, alaşımdaki diğer bileşeni veya promotör (destek) metalini temsil etmektedir [110].



Pt ile alaşımlanacak elementin belirlenmesi, mekanizmadaki hangi adımın hız sınırlayıcı olduğuna bağlıdır. Katalizördeki oksofilik katkı maddelerinin reaksiyon 2.9 ve 2.10'un hızlarını doğrudan, reaksiyon 2.7 ve 2.8'in hızlarını ise elektronik etkiler yoluyla dolaylı olarak etkilediği belirtilmektedir. Bu konudaki çalışmaların birçoğunda 2.9 ve 2.10 numaralı reaksiyonların hız belirleyici adımlar olduğu düşünülmektedir [108].

Pt-esaslı alaşım katalizörlerin daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalarının sebepleri ise şu şekilde sıralanmaktadır [111]:

- Parçacık sinterlenmesine olan direncin artması,
- Pt yüzey alanının artırılmasına bağlı olarak yüzeyin daha pürüzlü olması,
- Kristalografik yönelim olması,

- Geometrik faktörler (Pt-Pt bağ mesafesinin azalması gibi),
- Elektronik faktörler (Pt d-bant elektron boşluğunun artması gibi) ve
- Su adsorpsiyonunun değişmesiyle oluşan oksijen adsorpsiyonu.

Toda ve arkadaşlarına göre, Pt-M alaşımlarındaki gelişen katalitik aktivite d-orbital boşluğundaki artış ile ilişkilidir. Bu artışın daha güçlü bir metal-oksijen etkileşimini ve adsorbe oksijen türleri ile daha güçlü bir Pt-O₂ bağı oluşturmamasını teşvik ettiği ve bunun sonucunda reaksiyon hızının arttığı bildirilmiştir [112]. Pt-M alaşımlarındaki gelişen katalitik aktivitenin Pt-Pt uzaklığı ve Pt-Pt koordinasyon sayısındaki azalma ile ilişkilendirildiği başka bir çalışma da bulunmaktadır [111].

Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı Pt-esaslı katalizörlerin daha üstün performans göstermeleri üzerine, farklı element ve yöntemler kullanılarak Pt-esaslı ikili katalizörler hazırlanmıştır [113,114]. Örneğin; Kim ve arkadaşları tarafından koloidal yöntem kullanılarak metal miktarı ağırlıkça %80-90 olan Pt-Ru alaşım katalizörleri elde edilmiştir. Bu çalışmada, CO zehirlenmesini azaltmak için Ru'nun oksijen kaynağı olarak rol aldığı, metanol oksidasyonu reaksiyonunu bifonksiyonel modele göre hızlandırdığı ve Ru ile alaşım oluşturma yaygın olarak kullanılan bir yaklaşım olduğu belirtilmiştir [115]. Başka bir çalışmada ise çok duvarlı karbon nanotüp (KNT) H₂SO₄-HNO₃ karışımında dağıtılıp 60°C ultrasonik banyoda 2 saat tutularak KNT'de oksijenli fonksiyonel gruplar oluşturulmuştur. Bu işlem sayesinde, destek malzemesi (KNT) üzerinde bimetalik Pt-Ru nanoparçacıklarının tutunabileceği bölgeler oluşmasının yanı sıra Pt-Ru parçacıklarının homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Modifiye KNT, etilen glikol-su karışımı ve Pt&Ru başlangıç maddesi çözeltilerinin reflüks altındaki indirgeme reaksiyonu ile PtRu-KNT katalizörlerinin elde edildiği bu çalışmada Pt:Ru atomik oranının katalitik aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, KNT destekli Pt-Ru bimetalik katalizör eldesi için Pt ve Ru başlangıç madde oranları olarak 1:1, 2:1, 3:1 ve 1:1,2 oranları çalışılmıştır. 1:1,2 olarak gerçekleştirilen reaksiyonla elde edilen katalizörde ağırlıkça Pt ve Ru miktarları sırası ile %53 ve %47 olarak tespit edilmiştir. Parçacık boyutu 2,28±1,1 nm, aktif yüzey alanı 89,3 m² g⁻¹ olarak hesaplanan bu katalizörün döngüsel voltametri analizinde en yüksek metanol oksidasyonu akım yoğunluğu değerine sahip olduğu bulunmuştur. 0,7 V sabit potansiyelde bir saat boyunca oksidasyon akım yoğunluğunun zamana göre değişiminin incelendiği kronoamperometri analizinde ise tüm katalizörlerin 1000 saniyede kararlı hale ulaştığı, ancak Pt₅₃Ru₄₇ (1:1,2) katalizörünün

elektrokimyasal kararlılığının en iyi olduğu görülmüştür [116]. Sodyum bor hidrür ile indirgeme yöntemi kullanılarak elde edilen desteksiz Pt-Ni katalizörlerinde (Pt:Ni oranı 1:1 ve 3:1) Ni varlığının oksidasyon prosesi üzerindeki katalitik etkisi çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bu düşünceye göre, Pt-Ni alaşım katalizörlerinde gözlenen daha yüksek metanol oksidasyon hızının sebebi olarak Pt'nin elektronik yapısındaki değişim ve oksijen kaynağı olarak rol alan oksitlerin bulunması gösterilmiştir [117]. Yakıt hücre sisteminin üretim maliyetini düşürmek amacıyla yapılan başka bir çalışmada, Sn yardımcı katalizör olarak tercih edilmiş ve kimyasal indirgeme yöntemi ile grafen destekli Pt-Sn nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Bu parçacıkların metanol oksidasyon reaksiyonundaki katalitik etkisini incelemek için 0,5 M metanol içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 50 mV s⁻¹ tarama hızı ile döngüsel voltametri analizleri gerçekleştirilmiştir. Pt/grafen ve Pt-Sn/grafen katalizörlerin metanol oksidasyonu akım yoğunluk değerleri (I_i) sırasıyla 16,47 mA cm⁻² ve 16,21 mA cm⁻² olarak bulunmuştur. Bu değerler birbirine yakın olmasına rağmen Pt-Sn/grafen katalizörlerin I_i/I_g değeri 2,18 olarak verilirken Pt/grafen katalizör için 1,95 olarak verilmiştir. I_i/I_g değerinin daha yüksek olması Sn ilavesi ile CO başta olmak üzere karbonlu türlerin elektrot yüzeyinde birikmesine karşı katalizörün daha toleranslı olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda Sn ilavesi ile Pt/grafene göre (0,67 V) metanol oksidasyon reaksiyonu potansiyelinde 0,07 V'lik negatif kayma meydana gelmiştir. Bu azalma, Pt-Sn nanoparçacıklarının metanol oksidasyon reaksiyonu üzerinde katkısı olduğunu göstermektedir [118]. ZareNezhad ve diğerleri, Pt'nin nikel, kobalt, bakır ve demir gibi daha ucuz geçiş metalleri ile alaşımlanmasının hem Pt miktarını azalttığını hem de metanol oksidasyon aktivitesini arttırdığını bildirmişlerdir [119].

Metanol oksidasyonu için gereken yüzey oksijeni türlerini oluşturma kabiliyetinin daha yüksek olması (bifonksiyonel etki) ve aynı zamanda d-bant elektron yoğunluğunun Pt'den daha düşük olmasına bağlı olarak adsorplanan oksidasyon ara ürünü ile Pt arasındaki bağı zayıflatabilmesi (ligand etki) nedenleriyle Pt ile alaşımlanması tercih edilen metallerin başında Ru gelmektedir. Pt/C veya diğer ikili Pt-esaslı katalizörlere göre Pt-Ru katalizörler ile performansta artış meydana gelse de DMYH testlerinde en büyük voltaj kaybı sebebi olarak anot aktivasyonu gösterilmektedir. Bu nedenle iyi bir oksidasyon performansı için ikili katalizörlere ek olarak üçlü hatta dördü katalizörlerin kullanılması gerekebilmektedir [120]. Örneğin, Sung ve arkadaşları metanol oksidasyon reaksiyonu için Pt-Rh ve Pt-Ru ikili katalizörleri hazırladıkları çalışmalarında karşılaştırma yapabilmek için üçlü Pt-Ru-Rh katalizörlerini de sentezlemişlerdir. Elde ettikleri Pt-esaslı alaşım katalizörlerini anotta

kullanarak gerçekleştirdikleri DMYH testlerinde Pt-Ru, Pt-Rh ve Pt-Ru-Rh için maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 135, 169 ve 197 mW cm⁻² olarak bulunmuştur [121]. Su ve diğerleri tarafından karbon destekli üçlü PtPdCo mezogözenekli nanoküre katalizörlerin hazırlandığı başka bir çalışmada, katalizörlerin elektrokatalitik performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Döngüsel voltametri analizi ile elde edilen grafiklerdeki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgelerinden yararlanılarak elektrokimyasal olarak aktif olan yüzey alanları hesaplanmış ve PtPdCo/C, PtRu/C ve Pt/C için sırasıyla 62, 61 ve 65 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur. 0,5 M metanol içeren 0,1 M HClO₄ çözeltisi içinde 50 mV s⁻¹ tarama hızı ile yapılan döngüsel voltametri analizlerinde ise nanoküre şeklinde hazırlanan PtPdCo/C katalizörün metanol oksidasyonu reaksiyonu akım yoğunluk değerinin PtRu/C ve Pt/C katalizörlere ait değerlerden dört kat daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu katalizörün elektrokatalitik aktivite değerleri 2,05 A mg_{Pt}⁻¹ ve 3,31 mA cm⁻² olarak verilmiştir [122]. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Ir'nin PtRu katalizörden Ru'nun ayrışmasını baskıladığı, Sn'nin ise Pt'nin d-bandı üzerindeki elektronik etkisi sayesinde MOR için promotör etkisinin olduğu belirtilerek karbon destekli Pt-Ru-Ir-Sn dörtlü katalizörü hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerde ağırlıkça %25-35 Ir ve ağırlıkça %10 Sn'nin birlikte kullanılmasına bağlı olarak katalizörlerin metanol oksidasyonu aktivitesinin ticari E-TEK anot katalizöründen (0,5Pt-0,5Ru/karbon kumaş) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [123].

Pt ile ikili, üçlü ve dörtlü alaşım katalizörlerin hazırlanması yaygın bir yaklaşım olmakla birlikte farklı katalizörlerin de yakıt hücresindeki kullanımları incelenmektedir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin büyük ölçüde katalizör parçacıklarının boyut ve şekillerine bağlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, Pt esaslı nanotel, nanolif, nanotüp dizileri, çekirdek-kabuk gibi formlarda katalizörler hazırlanarak özellikleri incelenmiştir. Örneğin; Wang ve arkadaşları karbon destek üzerinde hazırladıkları Pt nanotel katalizörde tane sınırının yüksek miktarda olması, d-bant merkezinin ve oksofilikliğin azalmasına bağlı olarak Pt nanoparçacık katalizöre göre metanol oksidasyon reaksiyonu ve CO oksidasyonunda daha iyi performansa sahip olduğunu belirtmişlerdir [124]. Başka bir çalışmada ise sentezlenen üç boyutlu mezogözenekli PtM (M: Co, Cu, Ni) nanotel katalizörlerin iyi bir CO toleransına ve 10.000 döngüsel voltametri taramasında iyi bir kararlılığa sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca çalışmalarında elde ettikleri bu katalizörlerin, metanol oksidasyonu ve oksijen indirgenmesi reaksiyonlarına karşı ticari Pt/C katalizöre göre gelişmiş elektrokatalitik özellikleri olduğu raporlanmıştır [125]. Pt-esaslı nanolif katalizörlerin hazırlandığı bir diğer çalışmada, eş

büyükölükteki nanoparçacıkların gözenekli karbon nanolif (KNL) yüzeyinde homojen olarak dağıldığı görölmüştür. Elde edilen katalizörlerden Pt-Ag-Ni/KNL'nin $19,6 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğu ile metanol oksidasyonu aktivitesinin iyi olduğu ve CO benzeri türlerle karşı yüksek tolerans gösterdiği bulunmuştur [126]. Bir diğör çalışmada, grafen kuantum nokta kullanılarak nanotüp dizisi yapısında hazırlanan Pt-esaslı katalizörlerde kullanılan Pt miktarının azaldığı, elde edilen katalizörün daha gözenekli olması sayesinde elektroaktivitesinin ise iyi olduğu raporlanmıştır. Metanol oksidasyon reaksiyonu için $0,85 \text{ V}$ potansiyelde akım yoğunluğu değeriinin $2227,1 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ olarak bulunduğı bu çalışmada, Pt'nin metalik olmayan kuantum noktalarla birleştirilmesinin etkili bir yaklaşım olduğu öne sürölmektedir [127]. Yukarıda literatürden örnekler verilerek açıklanan farklı yapıdaki katalizörlere ek olarak çekirdek-kabuk formundaki katalizörler de dikkat çekmektedir. Katalizörün yüzey alanını arttırması, aktif katmanın homojen dağılımını sağlaması, iç katmanı dış etkilere karşı koruyarak katalizörün kimyasal dayanıklılığını ve elektrokatalitik kararlılığını geliştirmesi, uzun süreli kullanıma katkıda bulunması, genellikle çekirdek kısmındaki değeri malzemenin kullanımını optimize ederek maliyeti düşürmesi ve verimliliği arttırması, belirli reaksiyon ve koşullara uygun özel katalizörlerin hazırlanmasına olanak sağlaması gibi avantajları ile yakıt hücreleri için çekirdek-kabuk formundaki katalizörler uygulanmaktadır [128–133].

Elektrokatalitik aktivitesinden dolayı Pt esaslı katalizörler daha çok tercih edilen katalizörler olsa da performans, elektrokimyasal dayanıklılık ve kararlılıkları yüksek olan düşük maliyetli katalizörlerin eldesi için Pt içermeyen katalizörlerin sentezlenmesine ve özelliklerinin iyileştirilmesine odaklanan çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Pt içermeyen katalizör ile işletilmesi planlanan bir DMFH'de, verimli bir reaksiyon kinetiğı için asidik elektrolit yerine alkali ortam gerekmektedir. Alkali membran ve Pt içermeyen katalizörler kullanılarak reaksiyon mekanizması kolay gerçekleşiyor olsa da alkali membranın kimyasal kararlılığının düşük olması, MEY bileşeni olarak kullanımının hala araştırma-geliştirme aşamasında olması ve yaygın olarak tercih edilen Nafion tipi membran ile rekabet edememesi nedenleriyle DMFH uygulamaları için önemli bir alternatif olamamaktadır. Bu nedenle, asidik ortamda çalışan DMFH'ler için anot malzemeleri daha kapsamlı olarak incelenmektedir. Ayrıca Pt içermeyen katalizörlerin asidik ortamda kararlılıklarının zayıf olması bu katalizörlerin uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Tüm bu hususlar nedeniyle yüksek enerji yoğunluğu performansına sahip bir DMFH için Pt esaslı katalizör kullanımı kaçınılmaz hale gelmektedir [134–136].

Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı henüz ticarileşmemiş olmalarına rağmen bilimsel literatürde asidik ve alkali ortamda işletilen DMYH'ler için (alkali ortam için daha fazla sayıda olmak üzere) Pt içermeyen katalizörlerin sentezlenmesi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazılarında, polianilin-graft çok duvarlı karbon nanotüp destek üzerinde Au nanoparçacıkları [137], Ni/sülfone polianilin [138], polipirrol-grafen oksit destek üzerinde bakır oksit nanoparçacıkları [139] farklı araştırmacılar tarafından sentezlenmiş ve asidik ortam DMYH'leri için kullanımları incelenmiştir. Alkali ortamda kullanılan ve Pt içermeyen katalizörler ise genellikle nikel, paladyum ve rodyum esaslı katalizörler olup bakır ve kobalt gibi geçiş metalleri ile hazırlanan katalizörler de bilimsel veri tabanlarında bulunmaktadır [140–146].

Bunlarla birlikte, yüksek performanslı DMYH anot katalizörlerinin geliştirilmesinde destek malzemelerinin de önemli bir role sahip olduğu bilinmektedir. Destek malzemesi ve katalizör parçacıkları arasındaki etkileşimin artması katalizörde oluşabilecek zehirlenmeyi azaltarak katalizörün verimliliğini ve çalışma koşullarındaki dayanıklılığını artırmaktadır. Bu nedenle, uygun destek malzemesinin seçilmesi hücre performansı ve maliyeti bakımından büyük bir öneme sahiptir [136]. Farklı tipteki destek malzemeleri yüzey alanı, gözeneklilik, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal kararlılık ve yüzey fonksiyonel grubu açısından farklılık gösterebilmektedir. Hücrede Pt esaslı katalizör kullanımının da kaçınılmaz olması nedeniyle alternatif katalizörler sentezlemek yerine gerekli katalizör miktarını azaltmak ve etkinliğini artırmak için farklı tipte destek malzemesi kullanımı öne çıkan bir yaklaşımdır. Bu nedenle, katalizör performansına yardımcı olabilecek ve geliştirecek katalizör destekleri kapsamında karbonlu destek malzemeleri yaygın olarak kullanılmakla birlikte literatürde inorganik oksitler, metal nitrürler, grafitik karbon nitrürler, iletken polimerler ve hibrit malzemeler gibi destek malzemeleri ile de karşılaşılmaktadır [107,136,147].

PEMYH'leri içerisinde sıvı yakıt kullanılması nedeniyle öne çıkan ve önemli olan DMYH'lerin yukarıda ifade edilen ve bilimsel literatürde sıklıkla karşılaşılan problemlerinin giderilmesi için sunulan tez kapsamında hem elektrolit geliştirilmesi hem de anot için katalizör geliştirilmesine yönelik farklı yaklaşımlar kullanılmıştır. Uygulanan bu yaklaşımların DMYH üzerinde uygulanabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla sistematik çalışmalar gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar takip eden bölümlerde sunulmuştur. Bu kapsamda tez çalışmasında elde edilen tüm bulgu ve yorumlar membran geliştirme ve katalizör geliştirme başlıklarında

sunulmaya çalışılarak yapılan faaliyetlerin takibi kolaylaştırılmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda;

- Membran geliştirme çalışmaları kapsamında elektrolitin proton iletiminden fazlaca ödün vermeksizin metanol bariyer özelliğini geliştirmesi ve nihayetinde proton iletkenliği/metanol geçirgenliği olarak tanımlanan membran seçicilik değerinin yükseltilmesi ana hedef olup tezde kullanılan iki yaklaşım da bu hedefe yönelik olarak seçilmiştir. Birinci yaklaşımda aromatik omurga yapılı ısı ve mekanik özellikleri son derece üstün PEEK yapısı sülfolanarak sPEEK elde edilmiş ve bu sülfone polimerin PVDF ve TPU gibi hem film oluşturma kabiliyeti yüksek hem de elektrolite su yönetme becerisi kazandırabilecek polimerlerle farklı kompozisyonlarda harmanlanması ile polimer elektrolit membranlar hazırlanmıştır.

İkinci yaklaşımda da gerek bilimsel literatürde gerekse grubumuzda araştırılan ticari Nafion membranın polielektrolitler ile çok tabakalı olarak modifiye edilmesi ile kompozit membranlar hazırlanmıştır. Ayrıca kompozit membran hazırlanırken kullanılan PEI-PSS ve PEI-Nafion tabakalarının metanole karşı kimyasal kararlılıkları ve metanol çözeltisi ile muamele sürecinde şişme/büzülme gibi viskoelastik özelliklerindeki değişimler QCM-D tekniği ile çalışılmış olup bu konuda literatürde oldukça nadir çalışma bulunmaktadır.

- DMYH anot katalizörü çalışmalarında ise oksit-karbon destekli PtRu katalizörleri etilen glikol yöntemi ile sentezlenmiş ve elde edilen katalizörlerin elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilerek PtRu/C katalizör ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Bu tür katalizör yapılarında elektrokimyasal analizler oldukça detaylı olarak tez kapsamında sunulmuştur.

3. YÖNTEM

3.1. KİMYASALLAR VE KULLANIM AMAÇLARI

Tez kapsamında membran hazırlanması ve modifikasyonu, katalizör sentezlenmesi ve elde edilen bu malzemelerin analizleri kapsamında kullanılan tüm kimyasallara ait bilgiler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1:Malzeme isimleri, kullanılma amaçları, üretici firma ve özellik bilgileri.

Malzeme	Kullanım Amacı	Üretici	Özellik
Polieter eter keton (PEEK)	Membran hazırlama	Polysciences	Ekstrüde pelet, d:1,3 g cm ⁻³
Poliviniliden florür (PVDF)	Membran hazırlama	Sigma-Aldrich	~M _n :71.000, ~M _w :180.000
Termoplastik poliüretan (TPU)	Membran hazırlama	Desmopan	Poliester esaslı
Nafion 117 (N117) membran	Membran hazırlama	Sigma-Aldrich	Kalınlık: 175 µm
Nafion 212 (N212) membran	Membran hazırlama	Sigma-Aldrich	Kalınlık: 50 µm
Polietilen imin (PEI)	Membranın tabakalı kaplama ile modifikasyonu	Sigma-Aldrich	~M _w :25.000
Poli (4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS)	Membranın tabakalı kaplama ile modifikasyonu	Sigma-Aldrich	M _w :70.000
Nitrik asit	Karbon siyahı ön işlem	Sigma-Aldrich	Ağırlıkça %65
Karbon siyahı, Vulcan XC 72R	Katalizör sentezi	Cabot	İyot sayısı:253, 325 mesh elek kalıntısı:<10
Seryum (III) nitrat hekza hidrat	Katalizör sentezi	Aldrich	%99 saflık
Kalay (II) klorür dihidrat	Katalizör sentezi	Sigma-Aldrich	% ≥98 saflık
Kobalt (II) nitrat heksahidrat	Katalizör sentezi	Sigma-Aldrich	% ≥98 saflık
Nikel (II) nitrat hekza hidrat	Katalizör sentezi	Sigma-Aldrich	% 99,9 saflık

Tablo 3.1 (devam)

Malzeme	Kullanım Amacı	Üretici	Özellik
Mangan (II) nitrat hekza hidrat	Katalizör sentezi	Sigma-Aldrich	% ≥97 saflık
Lantan (III) nitrat heksahidrat	Katalizör sentezi	Fluka	% ≥99 saflık
Tungsten (VI) klorür	Katalizör sentezi	Aldrich	% ≥99,9 saflık
Amonyum heptamolibdat tetrahidrat	Katalizör sentezi	Merck	% ≥99 saflık
Trisodyum sitrat dihidrat	Katalizör sentezi	Lachema	% ≥99 saflık
Rutenyum (III) klorür hidrat (RuCl ₃ .xH ₂ O)	Katalizör sentezi	Aldrich	%99,98 saflık
Dihidrojen heksakloroplatinat (IV) hidrat	Katalizör sentezi	Alfa Aesar	%99,9 saflık
Etilen glikol	Katalizör sentezi	Alfa Aesar	% ≥99 saflık
Potasyum hidroksit	pH ayarlama	Alfa Aesar	% ≥85 saflık
İzopropil alkol	Analiz	Sigma-Aldrich	≥ %99,5 saflık
Nafion™ perflorlu reçine çözeltisi	Membran hazırlama, analiz	Sigma-Aldrich	Ağ. %5
Sülfürik asit	Sülfonasyon, N117 ve N212 için ön işlem	Sigma-Aldrich	%95-98 saflık
Hidrojen peroksit	N117 ve N212 için ön işlem	Riedel de Haen	%30 saflık
Dimetilasetamid	Çözücü	Merck	> %99 saflık
N-metil-2-pirolidon (NMP)	Çözücü	Sigma-Aldrich	%99,5 saflık
Metanol	Analiz	Riedel de Haen	%99,7 saflık
Sodyum klorür	Analiz	Sigma-Aldrich	%99,8 saflık
Sodyum hidroksit	Analiz	Sigma-Aldrich	%97 saflık
Fenolftalein	Analiz	Sigma-Aldrich	-

3.2. ANALİZLER

Tez kapsamında hazırlanan malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan cihazlara ve uygulanan prosedürlere ait detaylı açıklamalar takip eden bölümde sunulmuştur.

3.2.1. Membranlara Uygulanan Analizler

3.2.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Tezde hazırlanan harman yapıdaki polimerik membranların ısı davranışlarını incelemek amacıyla SII Exstar TG/DTA 6300 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 25-800°C aralığında 10°C dk⁻¹ ısıtma hızı ile hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. TGA cihazına ait görsel Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Termogravimetrik analiz cihazı.

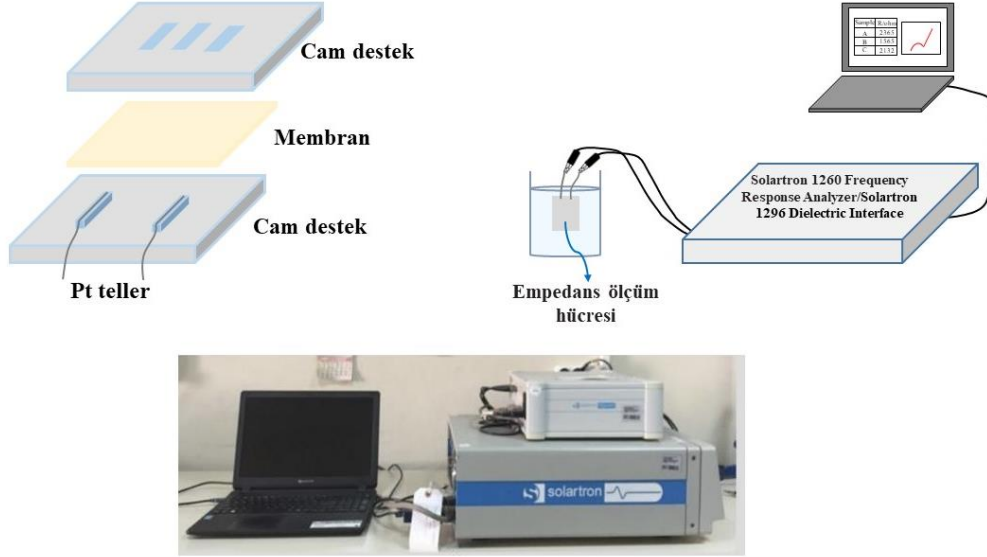
3.2.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Tezde hazırlanan polimer harman membranların kimyasal yapılarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrometre cihazı kullanılmıştır. İncelenen membranların 4000-500 cm⁻¹ aralığındaki spektrumları elde edilmiştir.

3.2.1.3. Empedans Analiz Cihazı

Yakıt hücresinde kullanılmak üzere hazırlanan tüm membranların proton iletkenliklerini belirlemek için Solartron 1260 Frequency Response Analyzer/ Solartron 1296 Dielectric Interface cihazı kullanılmıştır. 2,5 cmx2,5 cm boyutlarında kesilen membranlar, bir tanesinin iç yüzünde Pt teller olan iki cam desteğin arasına yerleştirilmiş ve kalıp kapatılmıştır. Ultra-saf su içine bırakılan kalıptan çıkan Pt teller timsah uç yardımıyla cihaza bağlanmış ve iki nokta yöntemine göre membranların empedans analizleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan cam kalıp ile empedans ölçüm hücresinin oluşturulması ve empedans analiz cihazına bağlanması **Şekil 3.2**'de gösterilmiştir.



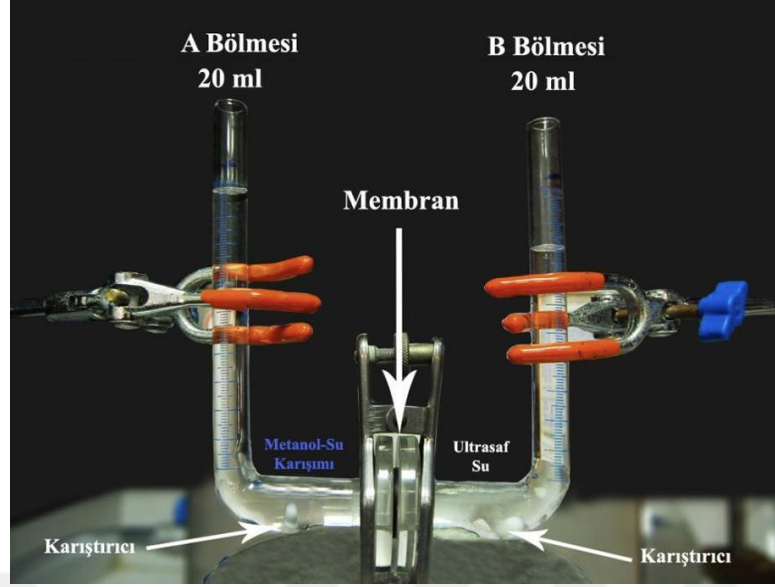
Şekil 3.2: Cam kalıp ile empedans ölçüm hücresinin oluşturulması ve cihaza bağlantısının gösterimi.

Elde edilen veriler Z-view programı ile işlenmiş ve çizilen Nyquist eğrilerinin kesim noktalarından membrana ait direnç (empedans) değerleri belirlenmiştir. Ardından **Denklem 3.1** kullanılarak membranların proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Eşitlikte Pt teller arasındaki mesafe L (cm), membranın alanı A (cm²), membrana ait direnç değeri R (ohm) ve hesaplanan proton iletkenliği σ (S cm⁻¹) ile gösterilmektedir.

$$\sigma = L/(A \cdot R) \quad (3.1)$$

3.2.1.4. Difüzyon Hücresi ile Metanol Geçirgenlik Analizi

Tez kapsamında hazırlanan polimer elektrolit membranların metanol geçirgenliklerini belirlemek için **Şekil 3.3**'te gösterilen difüzyon hücresi kullanılmıştır. Analiz edilecek olan membran, bu hücrenin iki bölmesi arasına yerleştirilmiş ve sızdırmazlığı sağlamak için bölmeler arasına o-ring konulduktan sonra sıkı şekilde birleştirilmiştir. Eşit hacimdeki 10 M metanol çözeltisi ve ultra saf su sırasıyla A ve B bölmelerine ayrı ayrı doldurulmuştur.



Şekil 3.3:Metanol geçirgenlik testleri için kullanılan difüzyon hücresi.

Belirli zaman aralıkları ile ultra saf su bölmesinden alınan numunenin kırılma indisi ölçülmüş ve kırılma indisi ile metanol konsantrasyonu arasındaki kalibrasyon denkleminde yararlanılarak membran aracılığıyla difüzlenen metanol konsantrasyonu olan $C_{B(t)}$ belirlenmiştir. Zamana bağlı olarak elde edilen $C_{B(t)}$ değerleri ve **Denklemler 3.2** kullanılarak oluşturulan grafiklerin eğimlerinden ise membranların metanol geçirgenlikleri hesaplanmıştır.

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

Bu denklemde;

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

A: Membran alanı (cm^2),

P: Membranın geçirgenlik hızı ($\text{cm}^2 \text{ sn}^{-1}$),

C_{A_0} : Metanol çözeltisi konsantrasyonu (M),

t: Zaman (sn),

V_B : B bölmesindeki sıvının hacmi (mL) ve

L: Membranın kalınlığı (cm)'dir.

3.2.1.5. Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı

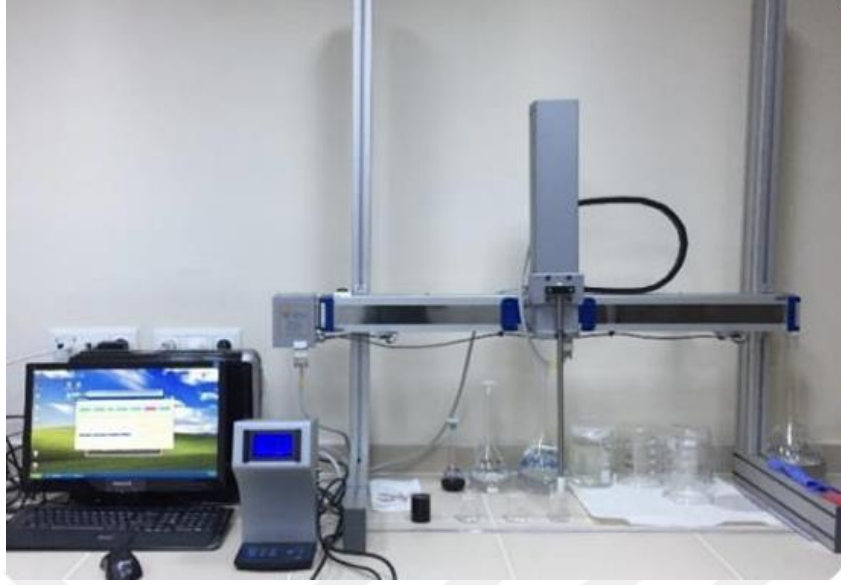
Tez çalışmasında hazırlanan membran yüzeylerinin hidrofilik karakterde olup olmadığını belirlemek amacıyla KSV Attension Theta optik temas açısı/yüzey gerilimi ölçüm cihazı (**Şekil 3.4**) kullanılarak temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Cihaza düz bir şekilde yerleştirilen membranın yüzeyine 5 μ L hacmindeki su damlacığı standart asılı damla tekniği ile damlatılmış ve damlanın yüzey üzerindeki görüntüleri kaydedilmiştir. Aynı membranda en az üç farklı nokta üzerinde analiz gerçekleştirilerek belli bir standart sapma ile temas açıları belirlenmiştir. Her bir analizden birer görüntü seçilerek sol ve sağ temas açıları belirlenmiştir.



Şekil 3.4:Optik temas açısı ölçüm cihazı.

3.2.1.6. Daldırmalı Kaplama Cihazı

Tez kapsamında gerçekleştirilen Nafion membranların tabakalı olarak kaplanması ile yeni membranlar elde edilmesi çalışmalarında **Şekil 3.5**'te gösterilen bilgisayar ile kontrol edilebilir KSV Dip-Coater cihazı kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde Nafion membran uygun boyutta kesilmiş ve detayları membran hazırlama kısmında açıklanan bir ön işleme tabi tutulmuştur. Substrat olarak cihaza yerleştirilen Nafion film sırasıyla polikasyon çözeltisi, ultra saf su, polianyon çözeltisi ve ultra saf su içerisine daldırılarak Nafion yüzeyinde bir çift tabaka elde edilmiştir. İstenilen tabaka sayısı elde edilene kadar bu işlem tekrar edilmiştir.



Şekil 3.5:Daldırmalı kaplama cihazı.

3.2.1.7. UV-Visible Spektroskopi Analizi

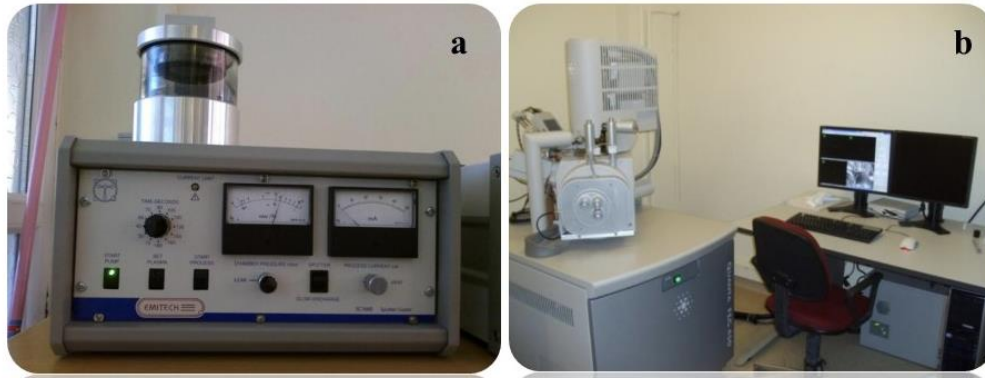
Tez kapsamında daldırmalı kaplama cihazı kullanılarak katyonik ve anyonik polielektrolitlerin membran destek üzerine tabakalı olarak kaplanması sürecinde kaplama gelişimini takip etmek için **Şekil 3.6**'da gösterilen Perkin Elmer Lambda 35 marka UV-Visible spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Membran destek üzerine yapılması planlanan tabakalı kaplama işlemleri önce UV cam üzerine uygulanmış ve ardından 190-600 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır. Kaplanan tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin değişimi belirlenerek çok tabaka kaplamanın gelişimi takip edilmiştir.



Şekil 3.6:UV-Visible Spektrofotometre Cihazı.

3.2.1.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

Tez kapsamında hazırlanan membranların morfolojisini incelemek amacıyla **Şekil 3.7'**de gösterilen FEI Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Hazırlanan membran yüzeylerinin SEM ile inceleme öncesinde, bakır bant yardımıyla örnek tutuculara yapıştırılan numuneler SC7620 Sputter Coater kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır. Takiben SEM cihazına yerleştirilen numunelerin yüzeyleri farklı büyütme oranlarında incelenmiş ve elde edilen görüntüler kaydedilmiştir. SPEEK-PVDF harman yapılı polimer elektrolit membranlarda görülen heterojen bölgelerin elementel incelemesi Enerji Dağılımlı X-ray Spektroskopisi (EDS) analizi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7: a.) Altın kaplama cihazı ve b.) taramalı elektron mikroskobu.

3.2.1.9. İyon Değişim Kapasitesi (IDK)

Tezde hazırlanan membranların sülfonasyon derecelerini tespit etmek için membranların iyon değiştirme kapasiteleri titrasyon yöntemi ile bulunmuştur. Bunun için miktarı bilinen numune, 48 saat boyunca doygun NaCl çözeltisinde karıştırılmıştır. Ardından bu çözelti fenolftalein indikatörü varlığında NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. V_{NaOH} ve N_{NaOH} sırasıyla titrasyon çözeltisinin sarfiyat miktarı ve normalitesi, m ise membran numunesinin ağırlığı (g) olmak üzere **Denklem 3.3** kullanılarak membranların iyon değişim kapasiteleri (mek g^{-1} örnek) hesaplanmıştır.

$$IDK = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{m} \quad (3.3)$$

Bununla birlikte, örneklerin hesaplanan iyon değişim kapasiteleri kullanılarak **Denklem 3.4'**ten faydalanılarak sülfonasyon dereceleri (SD) hesaplanmıştır [148].

$$SD = \frac{288.IDK}{1000-102.IDK} \quad (3.4)$$

3.2.1.10. Su Absorplama Kapasitesi

Tezde hazırlanan polimer elektrolit membranların su absorplama kapasitesinin belirlenmesi için membranlar 105°C’de 1 saat ve 50°C’de 24 saat tutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve hızlı bir şekilde tartılmıştır (W_k). Tartım işlemi sonrasında ultra saf su içerisine bırakılan membranlar 24 saat bekletilmiştir. Takiben bu süre sonunda sudan çıkarılan ve yüzeyi hafifçe kurulan membranlar tekrar tartılmış (W_t) ve membranların su absorplama kapasiteleri (SA) **Denklem 3.5** yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SA(\%) = \left(\frac{W_t - W_k}{W_k} \right) * 100 \quad (3.5)$$

3.2.1.11. Membran Seçiciliğinin Belirlenmesi

Tez kapsamında hazırlanan polimer elektrolit membranların DMYH uygulamasında kullanılabilirliğinin belirlenmesi için membran seçiciliğinin tayin edilmesi önemlidir. Membranın proton iletkenliğinin metanol geçirgenliğine oranlanması ile hesaplanmaktadır (**Denklem 3.6**) [149]. Seçicilik değeri yüksek olan membranların hücre performanslarının daha iyi olması beklenmektedir.

$$\Phi = \frac{\sigma}{P_M} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte yer alan σ ($S \text{ cm}^{-1}$) membranın proton iletkenliği, P_M ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) membranın metanol geçirgenliği ve Φ ($S \text{ s cm}^{-3}$) membranın seçicilik değeridir.

3.2.1.12. Kuvars Kristal Mikrobals-Disipasyon (QCM-D) Cihazı

Tez çalışmaları kapsamında polietilen imin (PEI)/Nafion ve polietilen imin/poli(4-stiren sülfonik asit) (PSS)’den oluşan çoklu tabakaların gelişimlerini ve metanolle olan etkileşimlerini incelemek amacıyla Q-Sense QCM-D cihazından yararlanılmıştır. Polielektrolit çözeltilerinin sıralı biçimde beslenmesi ile sensör yüzeyinde hedeflenen sayıda çift tabaka oluşturulmuş ve yüzeyde adsorplanan miktar Denklem 3.7’de verilen Sauerbrey eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Tabaka oluşumunu takiben 10 M metanol çözeltisi geçirilerek sensör yüzeyinde kaplanmış olan tabakaların adsorplanma/desorplanma davranışları ile disipasyon değişimleri incelenmiştir.

$$\Delta m = \frac{-C \cdot \Delta F}{n} \quad (3.7)$$

Denklemden Δm : sensör yüzeyindeki ağırlık değişimi, ΔF : zamana bağlı olarak frekans değişimi ve C : ağırlık hassasiyetini gösteren sabit bir sayı olup 5 MHz kristal için $17,7 \text{ ng}/(\text{cm}^2\text{Hz})$ ' dir.

3.2.2. Katalizörlere Uygulanan Analizler

3.2.2.1. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi

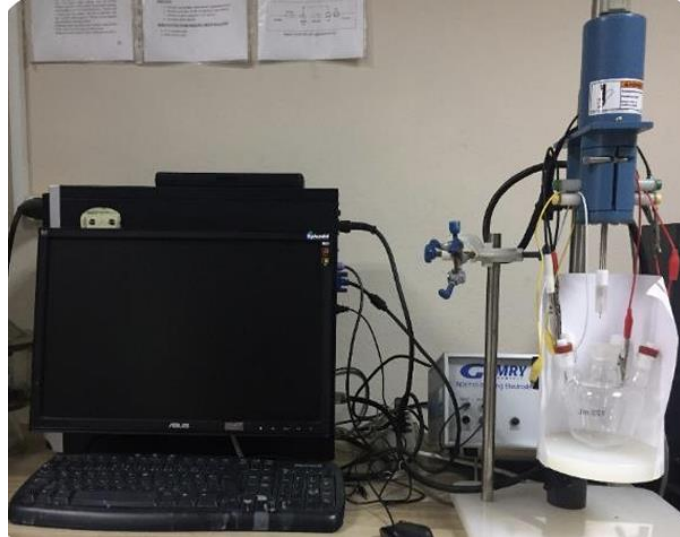
Tezde sentezlenen katalizör destek malzemeleri ve katalizörlerin faz yapılarını incelemek amacıyla $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ tarama aralığında X-ışını kırınım analizleri gerçekleştirilmiştir. Kristalit boyutlarını hesaplamak için **Denklem 3.7**'de yer alan Scherer eşitliğinden yararlanılmıştır.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.7)$$

Eşitlikte D : kristalit boyutu (nm), K : sayısal faktör (0,9), λ : X-ışını dalga boyu (0,15418 nm), β : X-ışını kırınım pikinin yarı maksimumdaki genişliği (radyan) ve θ : kırınım açısıdır [150].

3.2.2.2. Potensiyostat ile Döngüsel Voltametri ve Kronoamperometri Analizi

Tez kapsamında DMYH anot elektrodunda kullanılmak üzere hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacı ile Gamry marka Reference 600 potensiyostat/galvanostat/ZRA (**Şekil 3.8**) kullanılarak döngüsel voltametri ve kronoamperometri analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Potensiyostat ve dönen disk elektrodu.

Tez kapsamında gerçekleştirilen ölçümlerde Pt tel karşıt elektrot olarak, Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Toz formundaki katalizör (5 mg), isopropil alkol (475 μL), su (475 μL) ve Nafion çözeltisinin (50 μL) homojen olana dek karıştırılması ile elde edilen

katalizör mürekkebinin 50 μL 'si camcı karbon elektrodun yüzeyine mikropipet yardımıyla damlatılarak kuruması sağlanmış ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. -0,2 V- 1 V potansiyel aralığında 20 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltametri analizleri yapılmış ve elde edilen akım-voltaj eğrilerinden yararlanılarak katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları (EAYA, $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) **Denklem 3.8** ile hesaplanmıştır. Eşitlikte $Q_{\text{H-des}}$ hidrojen desorpsiyon bölgesindeki yük (C), $0,21 \text{ mC cm}^{-2}$ Pt yüzeyine adsorbe edilen tek H tabakası için katsayı ve w_{Pt} elektrot üzerine yüklenen Pt miktarı (g)'dır [151].

$$EAYA = \frac{Q_{\text{H-des}}}{0,21 * w_{\text{Pt}}} \quad (3.8)$$

0,5 M metanol çözeltisi içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinin elektrolit olarak kullanılması ile yapılan döngüsel voltametri analizlerinde farklı tarama hızlarında ($5\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) akım değerlerinin değişimi takip edilmiştir. Tarama hızına bağlı olarak ileri yöndeki (I_i) ve geri yöndeki (I_g) akım değerleri, bu akım değerlerine karşılık gelen potansiyel değerleri (V_i ve V_g) belirlenmiştir. Her katalizör için I_i/I_g oranı hesaplanarak katalizörler birbiri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca tarama hızına bağlı olarak akım değerlerinin değişimini incelemek ve metanol difüzyon katsayılarını belirlemek amacıyla kullanılan Randles-Sevcik bağıntısı [152] **Denklem 3.9**'da verilmiştir.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.9)$$

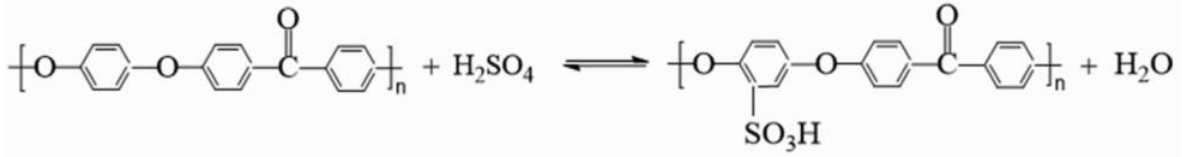
Yukarıdaki denklemde yer alan semboller sırasıyla i_p : anodik pik akım değeri (A), n: oksidasyon ile oluşan elektron sayısı, A: elektrodun geometrik alanı (cm^2), D: difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C: elektroaktif türün konsantrasyonu (mol cm^{-3}) ve v: tarama hızı (V s^{-1}) dir.

Kronoamperometri analizlerinde ise 0,5 M metanol çözeltisi içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi elektrolit olarak kullanılmış ve numunelere sabit 0,7 V sabit potansiyel uygulanarak akım değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi takip edilmiştir. Hazırlanan katalizörler için zaman- akım yoğunluğu grafikleri oluşturulmuş ve katalizörlerin oksidasyon koşullarına karşı olan elektrokimyasal kararlılıkları incelenmiştir.

3.3. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

3.3.1. Sülfone Polieter Eter Keton Esaslı Harman Membranların Hazırlanması

Tez kapsamında sülfone polieter eter keton (sPEEK) esaslı membranlar elde etmek amacıyla ilk olarak ekstrüde peletler halinde bulunan PEEK polimeri sülfonasyon işlemine tabi tutulmuştur. PEEK'in sülfonasyonu ile sPEEK eldesine ait reaksiyon **Şekil 3.9'**da gösterilmiştir [153].



Şekil 3.9: Sülfonasyon ile sPEEK eldesine ait reaksiyon.

Sülfonasyon işlemi için 5 g PEEK'in 250 ml konsantre sülfürik asit çözeltisi içinde ve oda sıcaklığında kuvvetli bir şekilde karıştırılarak 48 saat içinde tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Çözünme sürecinin başlarında çözelti açık sarı renkli iken çözünen miktar arttıkça önce turuncu renge dönüşmüş, 48 saat sonunda ise kırmızı renkli homojen bir çözelti elde edilmiştir. Ardından büyük bir beher içindeki su ve buz karışımına sülfone PEEK çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak sülfone edilmiş polimerin çöktürülmesi sağlanmıştır. Bu süreç tamamlanana kadar sıcaklık artışı olmaması için sürekli buz ilavesi yapılmıştır. Polimer süspansiyonu bir gece oda sıcaklığında bırakılmış, elde edilen beyaz renkteki çökelti vakum pompası yardımıyla süzölmüş ve pH değeri nötr olana kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası 90°C sıcaklıktaki vakum etüvünde 12 saat boyunca kurutulmuş ve öğütülmüştür. Elde edilen sarımsı toz malzeme sülfone PEEK (sPEEK) olarak adlandırılmıştır. Sülfonasyon aşamalarına ait görüntüler **Şekil 3.10'**da verilmiştir.



Şekil 3.10: PEEK polimerinin sülfonasyonu ile SPEEK hazırlanması süreçlerine ait görüntüler.

SPEEK esaslı harman membranların hazırlanması amacıyla çözelti içindeki miktarı ağırlıkça %10 olacak şekilde alınan toz SPEEK NMP içinde çözündürülerek SPEEK çözeltisi elde edilmiştir. Harman yapısında kullanılacak polimerlerden biri olan poliviniliden florür (PVDF) dimetil asetamid’de, termoplastik poliüretan (TPU) ise N-metil-2-pirolidon içinde yine ağırlıkça %10 olacak şekilde tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. SPEEK çözeltisi, PVDF veya TPU çözeltileri ile farklı hacimsel oranlarda birleştirilerek bir gece boyunca karışmak üzere manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Teflon kalıba dökülen karışım, çeker ocak içinde bir gece bekletilmesinin ardından 80 ve 100°C’de bir saat, 120°C’de 3 saat bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Harman yapılı bu polimerik membranlara ek olarak karşılaştırma yapılması amacıyla SPEEK, PVDF ve TPU membranlar da benzer şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların kodları ve hacimsel kompozisyonları **Tablo 3.2**’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Hazırlanan polimer esaslı membranların kodları ve hacimsel kompozisyonları.

Membran kodu	sPEEK (%)	PVDF (%)	TPU (%)
sPEEK100	100	0	0
TPU100	0	0	100
PVDF100	0	100	0
sPEEK50-PVDF50	50	50	0
sPEEK45-PVDF55	45	55	0
sPEEK40-PVDF60	40	60	0
sPEEK30-PVDF70	30	70	0
sPEEK25-PVDF75	25	75	0
sPEEK80-TPU20	80	0	20
sPEEK60-TPU40	60	0	40
sPEEK50-TPU50	50	0	50
sPEEK40-TPU60	40	0	60
sPEEK20-TPU80	20	0	80

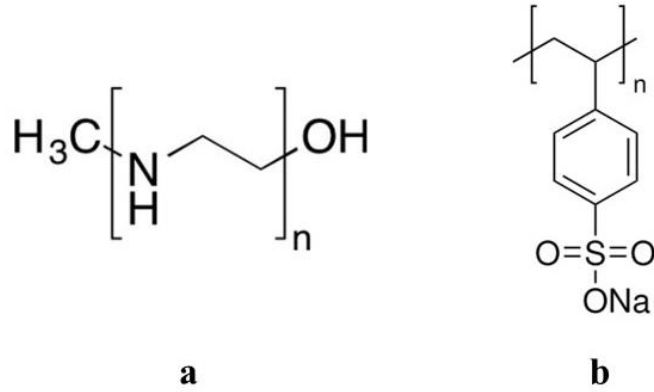
3.3.2. Çok Tabakalı Membranların Hazırlanması

3.3.2.1. Nafion Esaslı Çok Tabakalı Kompozit Membranların Hazırlanması

Tez kapsamında Nafion esaslı tabakalı membranların modifikasyonu için substrat olarak Nafion 117 ve Nafion 212 isimli ticari ürünler kullanılmıştır. İki ürün aynı kimyasal yapıya sahip olup sadece membranların kalınlıkları farklılık göstermektedir. Nafion 117 membran 175 µm kalınlıkta iken Nafion 212 membran 50 µm kalınlığa sahiptir [154].

Tabakalı kaplama yöntemi ile Nafion esaslı kompozit membranların hazırlanması için öncelikle kullanılacak olan ticari Nafion membranların yüzey hidrofilizasyonları gerçekleştirilmiştir [155]. Bu amaçla, 2,5x2,5 cm boyutlarında kesilen membran 80°C'ye ısıtılan hidrojen peroksit çözeltisi (ağ. %5) içinde 30 dakika bekletildikten sonra 80°C'deki ultra saf su içinde 30 dakika bekletilmiştir. Ardından sırasıyla aynı sıcaklıktaki sülfürik asit çözeltisinde (ağ. %8) ve ultra saf su içinde her biri 30 dakika olacak şekilde bekletilmiştir. Nafion membranlara uygulanan bu ön işlem sayesinde membranlar polielektrolit çözeltileri kullanılarak tabakalı şekilde kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Kaplama işleminde kullanılmak

üzere kimyasal yapıları **Şekil 3.11**'de gösterilen polietilen imin (PEI) ve poli(4-stiren sülfonik asit) (PSS)'in 10^{-2} M konsantrasyonda sudaki çözeltileri hazırlanmış ve NaOH/HCl çözeltileri pH değerleri 1,8 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen PEI (pH=1,8) çözeltisi katyonik (pozitif yüklü) polielektrolit, PSS (pH=1,8) çözeltisi anyonik (negatif yüklü) polielektrolit olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.11: a) PEI ve b) PSS molekül yapısı.

Tabakalı kaplama işlemi için Şekil 3.6'da gösterilen daldırmalı kaplama cihazından yararlanılmıştır. Ön işlem uygulanmış ticari olarak bulunan Nafion 117 ve Nafion 212 membranlardan tabakalı kompozit membranlar elde etmek için aşağıdaki adımlar sırası ile gerçekleştirilmiştir:

- Membran desteğin (N117 veya N212) beş dakika süre ile katyonik polielektrolit (PE) çözeltisi içinde bekletilmesi,
- İki dakika süre ile ultra saf su içinde bekletilerek yüzeye zayıf şekilde adsorplanan katyonik polielektrolitin uzaklaştırılması,
- Beş dakika süre ile anyonik polielektrolit çözeltisi içinde bekletilmesi,
- İki dakika süre ile tekrar ultra saf su içinde bekletilerek yüzeye zayıf şekilde adsorplanan anyonik polielektrolitin uzaklaştırılması.

Bu prosedür sonunda ön işlem uygulanmış membran destek üzerinde bir çift tabaka kaplanmıştır. Döngünün tekrar ettirilmesi ile membran destek üzerindeki tabaka sayısının

artırılması sağlanmıştır. Tez çalışmasında kullanılan polielektrolit çözeltileri, kaplama sayıları ve elde edilen kaplanmış membranın kodları **Tablo 3.3**'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3:Hazırlanan Nafion esaslı kompozit membranlara ait detaylar.

Membran destek	Katyonik PE çözeltisi	Anyonik PE çözeltisi	Kaplama sayısı	Kaplanmış membran kodları
N117	PEI	PSS	5	N117-(PEI-PSS) ₅
N117	PEI	PSS	5,5	N117-(PEI-PSS) _{5,5}
N117	PEI	PSS	10	N117-(PEI-PSS) ₁₀
N117	PEI	PSS	10,5	N117-(PEI-PSS) _{10,5}
N212	PEI	PSS	5	N212-(PEI-PSS) ₅
N212	PEI	PSS	5,5	N212-(PEI-PSS) _{5,5}
N212	PEI	PSS	10	N212-(PEI-PSS) ₁₀
N212	PEI	PSS	10,5	N212-(PEI-PSS) _{10,5}

3.3.2.2. Çok Tabakalı Polielektrolit Filmlerin Oluşumunun ve Metanole Karşı Davranışlarının QCM-D Tekniği ile İncelenmesi

Kuvars Kristal Mikrobals-Disipasyon (QCM-D) cihazı ile gerçekleştirilen çalışmalarda, polikasyon ve polianyon çözeltileri kullanılarak çok tabakalı polielektrolit filmlerin gelişimleri ve elde edilen bu film tabakalarının metanol ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen denemelerde, pozitif yüklü polielektrolit olarak 10^{-2} M polietilen imin (PEI) çözeltisi (pH=1,8-2) kullanılırken negatif yüklü polielektrolit olarak 10^{-4} M Nafion çözeltisi (pH=2) veya 10^{-2} M poli (4-stiren sülfonik asit) (PSS) çözeltisi (pH=1,8-2) kullanılmıştır.

QCM-D analizi ile çok tabakalı polielektrolit filmlerin oluşturulmasından önce, literatürde yer alan ve grubumuzda bu konuda gerçekleştirilen çalışmalarda takip edilen prosedür kullanılarak altın kaplı QCM-D sensörünün yüzeyini temizlemek için 75°C sıcaklıktaki ultra saf su, amonyak ve hidrojen peroksit karışımında 10 dakika bekletilen sensör takiben bol su ile yıkanmıştır. Ardından azot gazı ile kurutulan sensörün UV/ozon ünitesinde 10 dakika bekletilmesi ile sensör yüzeyi negatif yüklü hale getirilmiştir. QCM-D cihazının akış modülüne yerleştirilen sensör üzerinden ultra saf su geçirilerek frekans ve disipasyon değerlerinin denge durumuna gelmesi beklenmiştir. Polielektrolit çözeltileri ve ultra saf suyun

akış modülüne iletilmesi için peristaltik pompa kullanılmış olup 5 µL akış hızında çalışılmıştır. Modüle ilk olarak 10 dakika boyunca PEI çözeltisi beslenmiş ve takiben sensör yüzeyine zayıf bir şekilde adsorplanan PEI moleküllerinin uzaklaştırılması için 5 dakika ultra saf su geçirilmiştir. Ardından yukarıda belirtilen negatif yüklü polielektrolit çözeltilerinden birisinin (Nafion veya PSS) yine 10 dakika boyunca modüle beslenmesi sonucunda bu polianiyondaki negatif yüklerin sensör yüzeyinde bulunan PEI'nın pozitif yükleri ile elektrostatik etkileşimde bulunmasıyla sensör yüzeyine adsorplanmıştır. Benzer şekilde modüle 5 dakika süre ile ultra saf su beslenmiş ve yüzeye zayıf tutunan negatif yüklü PE'lerin ve varsa diğer türlerin uzaklaşması sağlanmıştır. Bu döngü sonucunda sensör yüzeyinde bir çift tabaka elde edilmiş olup 5 çift tabaka elde edilene kadar aynı adımlar tekrar edilmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen çok tabakalı filmlerin kodları (PEI-PSS)_{5/Q} ve (PEI/Nafion)_{5/Q} olarak belirlenmiştir. (PEI-PSS)_{5/Q} ve (PEI/Nafion)_{5/Q} filmleri oluşturulurken frekans ve disipasyon değerlerinin değişimi zamana bağlı olarak incelenmiş ve bölüm 3.2.1.12'de Denklem 3.7'de verilen Sauerbrey eşitliği ile sensör yüzeyinde adsorplanan madde miktarı hesaplanmıştır.

Sensör yüzeyinde tabakalı kaplama yöntemi ile oluşturulan (PEI-PSS)_{5/Q} ve (PEI/Nafion)_{5/Q} filmlerin adsorpsiyon/desorpsiyon davranışlarını incelemek için peristaltik pompa yardımıyla önce 10 M metanol çözeltisi ardından ise ultra saf su gönderilmiş, zamana bağlı olarak frekans ve disipasyon değerlerinin değişimi incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan tabakalı polimer elektrolit yapısının metanol ile etkileşimini viskoelastik özellikleri dikkate alarak değerlendirmek amacıyla metanol besleme ve sonrasında su ile yıkama süreçlerine bağlı olarak disipasyon değişimleri takip edilmiş ve sonraki bölümlerde elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

3.4. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

3.4.1. Metal Oksit/Karbon Destek Malzemelerinin Hazırlanması

Tez kapsamında DMYH uygulamalarında anot katalizörü olarak kullanılması amacıyla metal oksit-karbon destek üzerinde Pt-Ru ikili katalizörleri hazırlanmıştır. İlk önce ticari ismi Vulcan XC 72R olan karbon siyahının modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda karbon siyahının kimyasal modifikasyonu için nitrik asit, fosforik asit, potasyum hidroksit, hidrojen peroksit çözeltileri farklı konsantrasyonlarda kullanılmış ve uygulanan işlemlerin karbon siyahının yüzey özellikleri ve elektrokimyasal testlerdeki performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalardaki bulgulara göre %5'lik HNO₃ çözeltisi ile

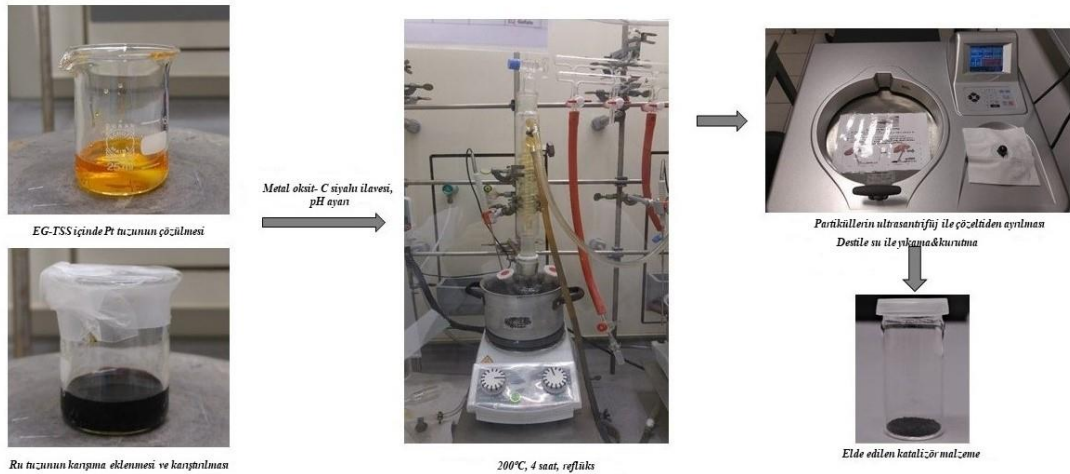
geçekleştirilen modifikasyon sayesinde sülfür esaslı safsızlıkların daha iyi azaltılabildiği, oksijen içeriğinin ve karbon yüzeyinde karboksilik asit gruplarının sayısının arttığı ve elektrokimyasal testlerde daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir [156]. Bu nedenle, tez çalışmasında kullanılacak olan karbon siyahı ve %5'lik HNO_3 çözeltisi üç boyunlu yuvarlak dipli cam reaktöre alınarak reflüks altında 120°C 'de karıştırılmıştır. Soğuduktan sonra vakum pompası yardımı ile süzülen malzeme nötr pH değerine ulaşılana kadar saf su ile yıkanmış ve takiben elde edilen ürün 60°C 'de kurutulmuştur.

Karbon siyahına uygulanan ön işlem sonrasında metal oksit-C destek malzemeleri hazırlanmıştır. Bu amaçla, seryum (III) nitrat hekza hidrat, kalay (II) klorür dihidrat, kobalt (II) nitrat hekza hidrat, nikel (II) nitrat heksahidrat, mangan (II) nitrat hekza hidrat, lantan (III) nitrat hekza hidrat, tungsten (VI) klorür ve amonyum hepta molibdat tetra hidrat bileşikleri metal başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır. Tri-sodyum sitrat dihidrat ise şelatlayıcı olarak rol almıştır. Destek malzemesindeki metal oksit oranı ağırlıkça %20 ve karbon siyahı oranı ağırlıkça %80 olacak şekilde kullanılması gereken metal başlangıç maddesi ve karbon siyahı miktarları hesaplanmıştır. Sentezleme aşamaları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

- Metal başlangıç maddesinin molce 2,5 katı kadar tri-sodyum sitrat dihidratın saf su içinde çözünmesinin ardından ön işlem yapılmış karbon siyahı ortama eklenerek yarım saat karıştırılmıştır.
- Metal başlangıç tuzu saf su içinde çözündükten sonra karbon siyahı karışımına damla damla ilave edilerek yine yarım saat karıştırılmıştır.
- Bu karışım 80°C 'lik su banyosuna alınarak önce sol, sonra jel oluşana kadar devamlı karıştırılmıştır.
- Oluşan jel yapısı vakum etüvünde 60°C 'de kurutulmuştur.
- Kurutmayı takiben 10°C dk^{-1} ısıtma hızıyla 550°C 'de azot akımı altında 3 saat tutulmuştur.
- Farklı metal başlangıç maddeleri kullanılarak yukarıda verilen adımların gerçekleştirilmesi ile sekiz farklı metal oksit-C destek malzemesi elde edilmiştir.

3.4.2. Metal Oksit/Karbon Destekli Anot Katalizörlerinin Hazırlanması

Sentezlenen metal oksit-C destek malzemeleri kullanılarak katalizörlerin hazırlanması için geleneksel etilen glikol yönteminden faydalanılmıştır [157]. Sentezlenecek katalizörlerin tümünde Pt-Ru miktarı ağırlıkça %20, destek malzemesi miktarı ise ağırlıkça %80 olarak belirlenmiştir. Pt:Ru molar oranı 1:1 olacak şekilde gerekli başlangıç maddelerinin miktarı hesaplanmıştır. (Trisodyum sitrat dihidrat): (Pt-Ru) molar oranı ise 2,5:1 olarak belirlenmiştir. Katalizör sentezi için 0,21 gram dihidrojen heksakloroplatinat (IV) hidrat, 0,1 gram rutenyum (III) klorür hidrat ve 0,62 gram trisodyum sitrat dihidrat (TSS) 20 mL etilen glikol (EG) içinde çözülmüş, ardından 0,5 gram metal oksit-karbon siyahı kompozit destek eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karışımın pH değeri 10 olana kadar ağırlıkça %10'luk KOH/EG çözeltisinden damla damla eklenmiştir. Cam reaktöre alınan karışım reflüks altında 200°C'de 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandığında reaktör buz banyosuna alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır. Ultrasontrifüj yardımıyla katı parçacıklar çözeltiden ayrılmıştır. Etilen glikol kalıntılarını uzaklaştırmak için ise saf su ile yıkanmış ve elde edilen ürün 70°C'de kurutulmuştur. Katalizör sentez adımları **Şekil 3.12**'de gösterilmiştir.



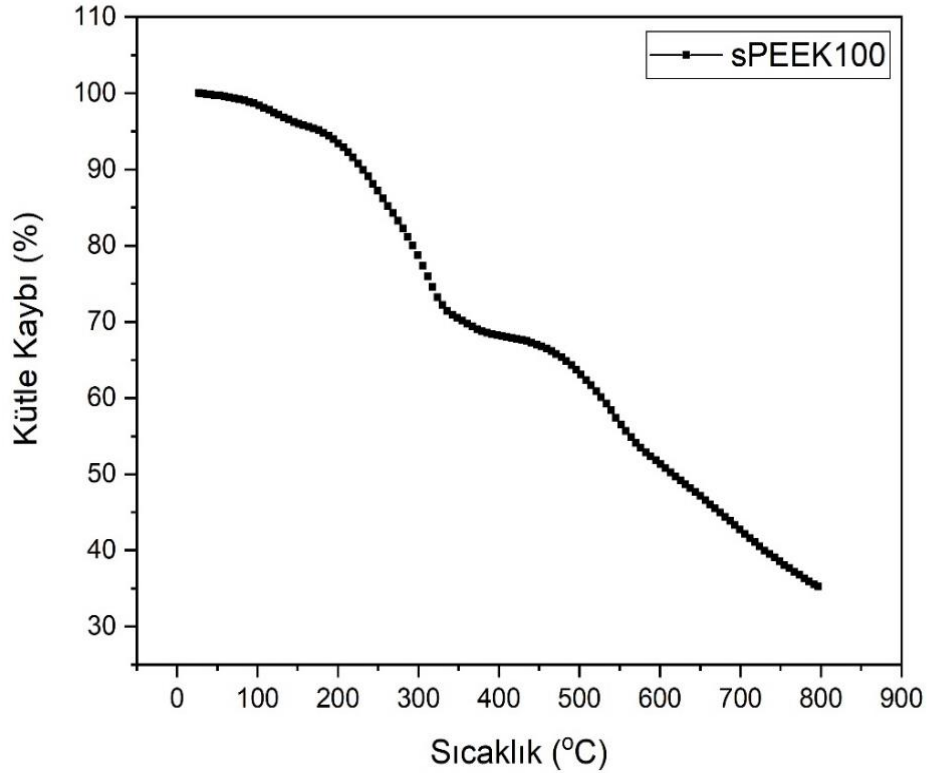
Şekil 3.12: Katalizör sentez adımları.

4. BULGULAR

4.1. SPEEK ESASLI HARMAN MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

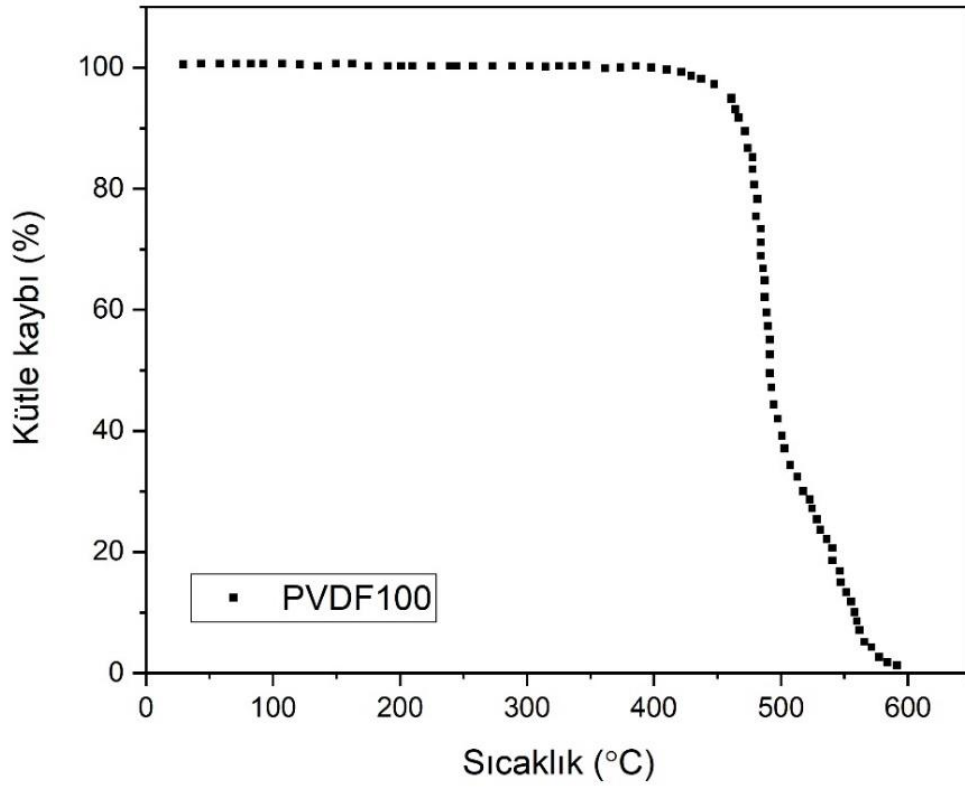
Tez kapsamında hazırlanan harman yapılı polimer elektrolit membranların ve karşılaştırma amacıyla harmanı oluşturan polimerlerden her biriyle ayrı ayrı hazırlanan membranların ısı ve oksidatif dayanımlarını incelemek amacıyla termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiş ve sıcaklığa bağlı bozunma davranışları aşağıdaki grafikler ile gösterilmiştir. sPEEK, PVDF ve TPU'dan hazırlanan membranlara ait TGA eğrileri sırasıyla **Şekil 4.1**, **Şekil 4.2** ve **Şekil 4.3**'te sunulmuştur.



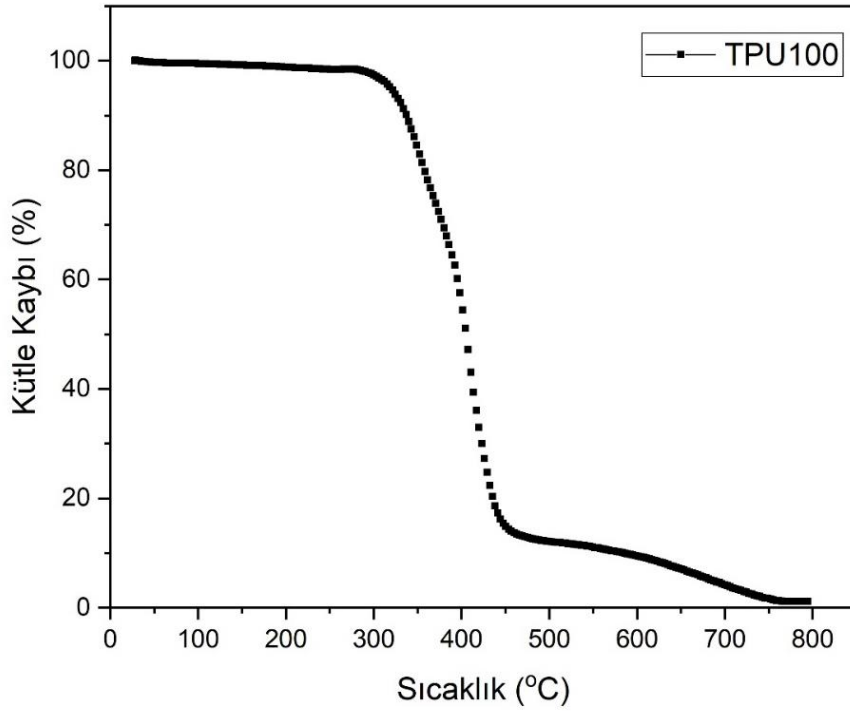
Şekil 4.1: sPEEK100 membranının TGA grafiği.

Hazırlanan sPEEK, TPU ve PVDF membranların ısı bozunma davranışları incelendiğinde sPEEK membranın üç kademedede, TPU ve PVDF'ten hazırlanan membranların ise tek kademedede bozunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sPEEK membranın ısı ve oksidatif bozunma davranışının Nafion ile benzer olduğu görülmüştür. sPEEK membranda ilk kademedede meydana gelen %1,3 ağırlık kaybı membranda adsorplanan nemin uzaklaştırılması ile ilişkilendirilmiştir. İkinci kademedede gözlenen ve 200-342°C arasında sPEEK yapısında bulunan

sülfonik asit gruplarının bozulması nedeniyle ikinci bir ağırlık kaybı (%22,6) meydana gelmiştir. 470°C'den başlayarak meydana gelen ağırlık kaybının ise sPEEK membrandaki polimer ana yapısının bozunmasına bağlı olduğu değerlendirilmiştir. PVDF membranın ısı ve oksidatif bozunma grafiğinde ise 450-500°C arasında tek kademedeki bozunma meydana gelirken, TPU membran durumunda bu sıcaklık aralığının 320-440°C arasında olduğu saptanmıştır. Diğer taraftan orijinal PVDF ve TPU'dan hazırlanan membranların analiz sonrasında herhangi bir bakiye bırakmadığı buna karşın sPEEK membranın 800°C ısıtma sonrasında yaklaşık %35'lik kalıntı meydana getirdiği belirlenmiştir. Söz konusu bakiyenin gerekçesi olarak yapıda bulunan kükürtün polimerik kükürt gibi başka formlara dönüşmüş olabileceği ve bunun da yüksek sıcaklıklarda bakiye oluşumuna neden olabileceği düşünülmektedir.



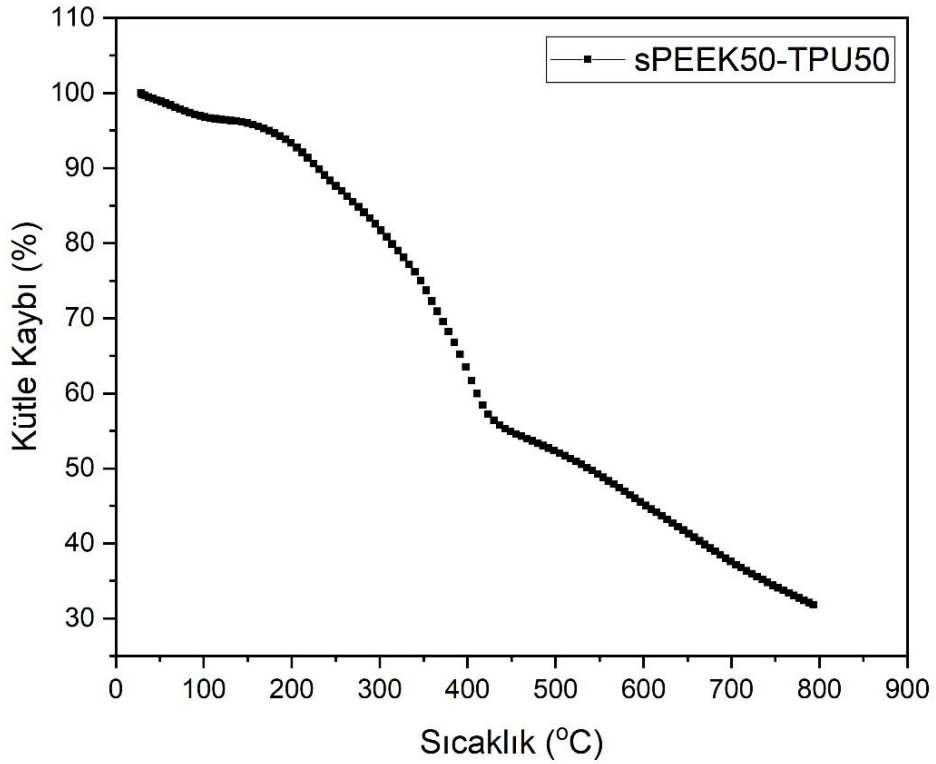
Şekil 4.2: PVDF100 membranının TGA grafiği.



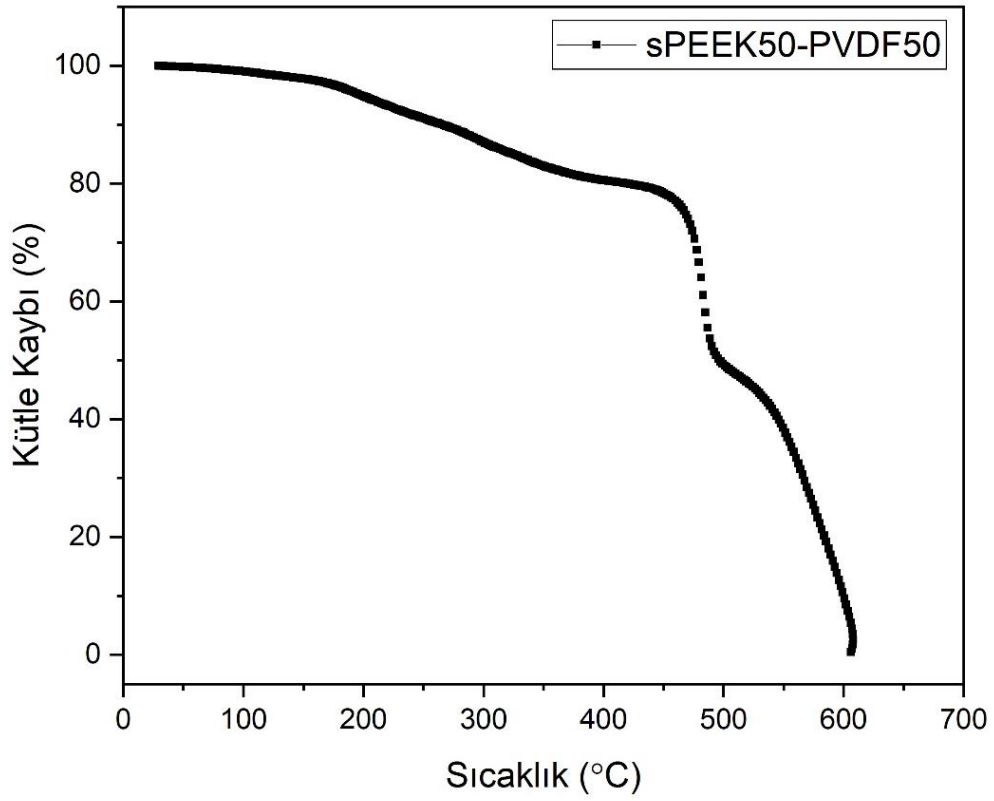
Şekil 4.3:TPU100 membranının TGA grafiği.

Harman yapılı polimer elektrolit membranların ısı ve oksidatif dayanımları incelendiğinde sPEEK-TPU ve sPEEK-PVDF membranların ısı davranışları harman kompozisyonuna bağlı olarak önemli değişiklikler göstermediğinden iki harman grubundan birer membran seçilmiş ve sPEEK50-TPU50 ve sPEEK50-PVDF50 harman membranlarının TGA grafikleri **Şekil 4.4** ve **Şekil 4.5**'te verilmiştir. Her iki harman membranda ağırlık kayıpları, sPEEK membranda olduğu gibi üç kademedeyi meydana gelmiştir. Benzer şekilde, ilk kademedeyi (25-100°C) sPEEK50-TPU50 membran kütle kaybının %3,2'sini kaybederken sPEEK50-PVDF50 membran başlangıç kütle kaybının ancak %0,6'sını kaybetmiştir. PVDF içeren harman yapılı polimer elektrolit membranın ilk kademedeki ağırlık kaybının TPU içeren harman membrana göre daha düşük olmasının PVDF'in yapısındaki C-F grupları nedeniyle görece daha hidrofobik olmasından ve dolayısıyla su absorplama kapasitesinin daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. sPEEK yapısında bulunan sülfonik asit gruplarının bozunması ile ilişkilendirilen ve ikinci kademedeyi gören kütle kaybı miktarları ise sPEEK50-TPU50 ve sPEEK50-PVDF50 membranlar için sırasıyla %37 (180-428°C) ve %19 (178-450°C) olarak belirlenmiştir. Son kademedeyi meydana gelen polimer ana zincirin bozunması sPEEK50-TPU50'de 430°C'den, sPEEK50-PVDF50'de ise 465°C'den itibaren başlamıştır. Bu iki membranın başlangıç kütle kaybının %50'sini kaybettikleri sıcaklık değerlerinin sPEEK50-TPU50 için 535°C, sPEEK50-PVDF50 için 496°C olduğu görülmüştür.

Analiz sıcaklığı 600°C'ye ulaştığında sPEEK50-PDVF50 membrana ait bir kalıntı kalmazken, sPEEK50-TPU50 membranın 800°C'de başlangıç kütesinin %30 kadarını hala koruduğu tespit edilmiştir. İlginç olarak sPEEK50-TPU50 membranın ısıl ve oksidatif bozunma davranışının sadece sPEEK'ten hazırlanan elektrolit membrana benzer olduğu ve dahası 800°C'deki bakiye miktarlarının yaklaşık olduğu belirlenmiştir. Buna karşın, sPEEK50-PVDF50 membranın ısıl ve oksidatif bozunma davranışının harmanı oluşturan her iki polimerin de ısıl davranışlarına benzediği değerlendirilmekle birlikte 800°C'de sonrasında herhangi bir bakiye kalmadığı gözlenmiştir. Özellikle TGA analizi sonrasında kalıntı bırakma özelliği arasındaki farklılığın harman yapıdaki polimerlerin birbiri ile karışabilirliğinden kaynaklandığı değerlendirilmiş olup sPEEK-PVDF'ten hazırlanan polimer elektrolit membranların homojen bir morfoloji göstermedikleri diğer bir ifade ile iyi bir karışım sergilemedikleri tespit edilmiştir.



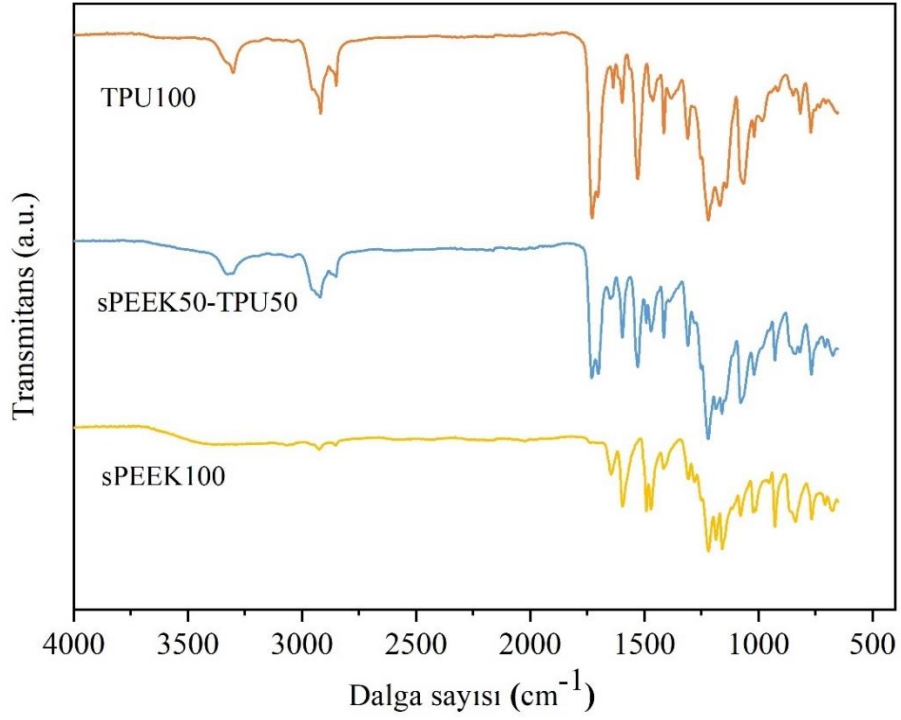
Şekil 4.4: sPEEK50-TPU50 membranın TGA grafiği.



Şekil 4.5: sPEEK50-PVDF50 membranının TGA grafiği.

4.1.2. FTIR Sonuçları

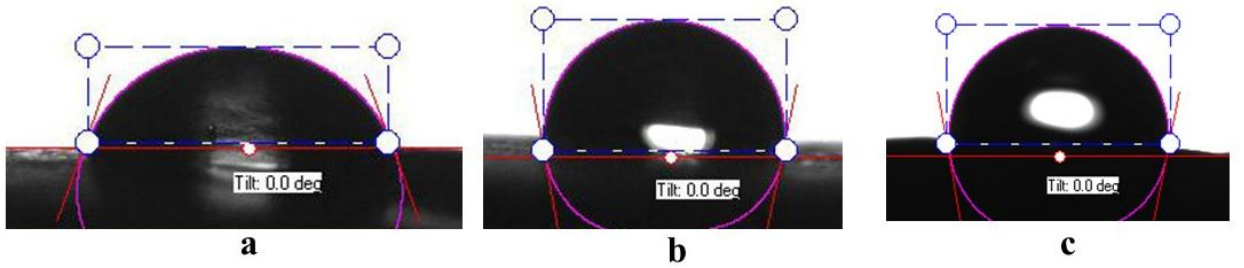
Tez kapsamında hazırlanan harman yapılı polimer elektrolit membranların kimyasal yapılarını ve harman yapıların olası etkileşimlerini karakterize etmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6’da sPEEK, TPU ve sPEEK50-TPU50 membranının FTIR grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre; TPU’nun karakteristik pikleri olan, 1230 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} ’de görülen ve sırasıyla C-N⁺ ve C-H gerilmesine karşılık gelen piklere ek olarak 3300 cm^{-1} ve 1570 cm^{-1} ’de N-H gerilmesine ait bazı pikler görülmektedir. Diğer taraftan, sPEEK’in 1230 , 1082 ve 1027 cm^{-1} ’deki absorpsiyon bantları O=S=O’daki simetrik ve asimetrik kükürt-oksijen titreşimine atfedilmektedir. Ayrıca 690 cm^{-1} ’de görülen pik -SO₃⁻ (S-O) gruplarının varlığını doğrulamaktadır. 1650 cm^{-1} ’deki C=O (karbonil) bandının şiddeti harman yapılı membranda azalmış olup gözlenen tüm pikler sülfonik asit gruplarının PEEK yapısına başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir. sPEEK50-TPU50 membranının FTIR analizinden görüleceği üzere yukarıda belirtilen hem sPEEK hem TPU’ya ait piklerin yer aldığı saptanmıştır. Bu sonuç sPEEK ile TPU arasındaki harman yapısının karışabilir olduğu ve iyi bir harman yapısı meydana getirdiği şeklinde değerlendirilmiştir. [158–162].



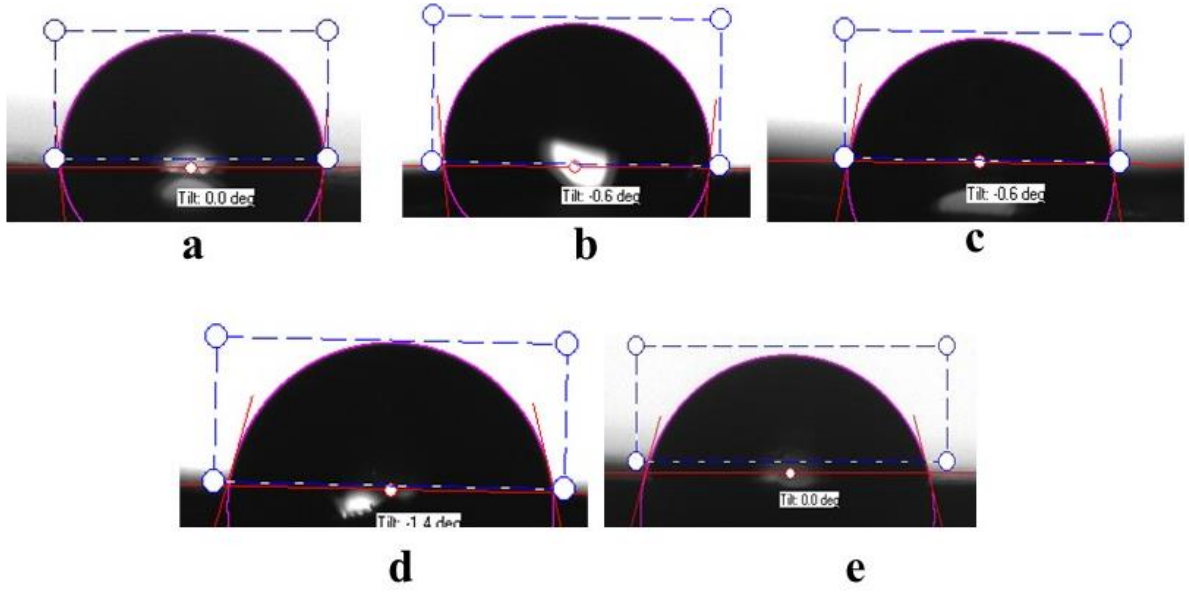
Şekil 4.6: Saf TPU, saf sPEEK ve sPEEK50-TPU50 membranlara ait FTIR spektrumları.

4.1.3. Temas Açısı Sonuçları

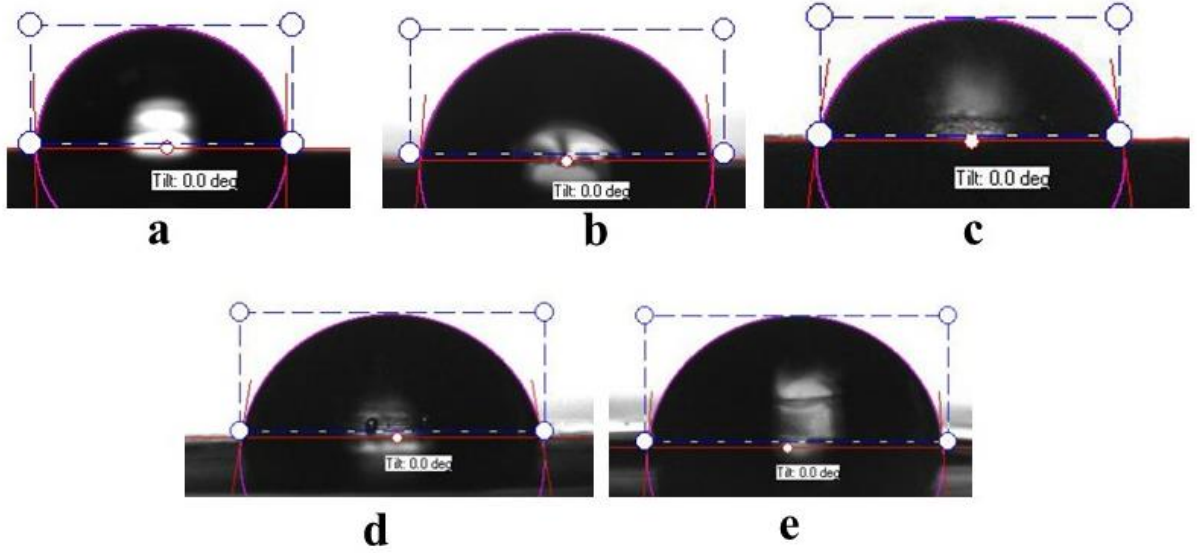
Tez kapsamında hazırlanan harman yapılı membranların hidrofilik özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen su temas açısı ölçümleri her bir membran örneği için en az üç defa tekrar edilmiştir. Ölçüm sırasında membran yüzeyine düşen su damlalarının görüntüleri elde edilmiş ve örneklerle ait ortalama temas açısı değerleri hesaplanmıştır. İlgili görüntü ve sayısal değerler **Şekil 4.7-4.9** ve **Tablo 4.1**'de sunulmuştur.



Şekil 4.7: a) sPEEK100, b) TPU100 ve c) PVDF100 membranın temas açısı görüntüleri.



Şekil 4.8: a) sPEEK25-PVDF75, b) sPEEK30-PVDF70, c) sPEEK40-PVDF60, d) sPEEK45-PVDF55 ve e) sPEEK50-PVDF50 membranların temas açısı görüntüleri.



Şekil 4.9: a) sPEEK20-TPU80, b) sPEEK40-TPU60, c) sPEEK50-TPU50, d) sPEEK60-TPU40 ve e) sPEEK80-TPU20 membranların temas açısı görüntüleri.

Tablo 4.1: sPEEK esaslı harman yapılı polimer elektrolit membranların ortalama su temas açısı değerleri.

Membran	Ortalama Temas Açısı Değeri (Θ_{ort})
sPEEK100	72,4
PVDF100	100,8
TPU100	100,7
sPEEK80-TPU20	80,3
sPEEK60-TPU40	80
sPEEK50-TPU50	81,8
sPEEK40-TPU60	83,3
sPEEK20-TPU80	90,5
sPEEK50-PVDF50	73,4
sPEEK45-PVDF55	75,2
sPEEK40-PVDF60	79,8
sPEEK30-PVDF70	94,6
sPEEK25-PVDF75	94,8

PEEK, 88° temas açısı değerine sahip olup hidrofobik karakterde bir malzeme olsa da [163] sülfonasyon işlemi sonrasında su temas açısı değeri 72,4° olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, polimer ana zincirine hidrofilik sülfonik asit gruplarının ($-\text{SO}_3\text{H}$) eklenmesi ile ilişkilendirilmektedir. Harman yapılı membranlardaki polimerlerden biri olan TPU'dan hazırlanan polimer elektrolit membran için bulunan 100,7°'lik ortalama su temas açısı değeri bu membranın hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. sPEEK-TPU harman membranlarda su temas açısı değerleri genel olarak membran bileşimindeki TPU oranının artması ile yükselmiş ve bu membranlar için su temas açısı değerleri 80°-90,5° arasında değişmiştir. sPEEK-TPU membran serisi içerisinde, hacimce %60 ve %80 sPEEK içeren harman membranların su temas açılarının neredeyse aynı olması bu membranların kimyasal bileşimlerinden ziyade yüzey morfolojilerinin birbirine benzer olduğunu düşündürmektedir. Tez kapsamında hazırlanan sPEEK-TPU harman membranların su temas açısı değerlerinin

genel olarak 90°'den düşük olması nedeniyle hidrofilitelerinin (su severliklerinin) geliştiği tespit edilmiştir.

sPEEK ve PVDF kullanılarak hazırlanan diğer membran serisinde ise ortalama temas açısı değerlerinin 75,2°-94,6° arasında değiştiği belirlenmiştir. TPU ile hazırlanan harman membranlara benzer olarak harman kompozisyonunda PVDF miktarının artması ile su temas açısı değerleri yükselmiş ve PVDF miktarı %70 olduğunda su temas açısı değeri hidrofobik olarak kabul edilen 94,6° değerine ulaşmıştır. Buna karşın, %55 ve %60 oranında PVDF içeren harman yapılı polimer elektrolit membranların sırasıyla 75,2° ve 79,8° olan ortalama su temas açısı değerleri söz konusu malzemelerin hidrofilik karakter gösterdiği şeklinde kabul edilmiştir. Daha yüksek miktarda sPEEK içeren harman polimer elektrolit membranların daha düşük su temas açısı değerlerine sahip olması ise sülfonik asit gruplarının hidrofilik özellikte olması ile ilişkilendirilmiştir.

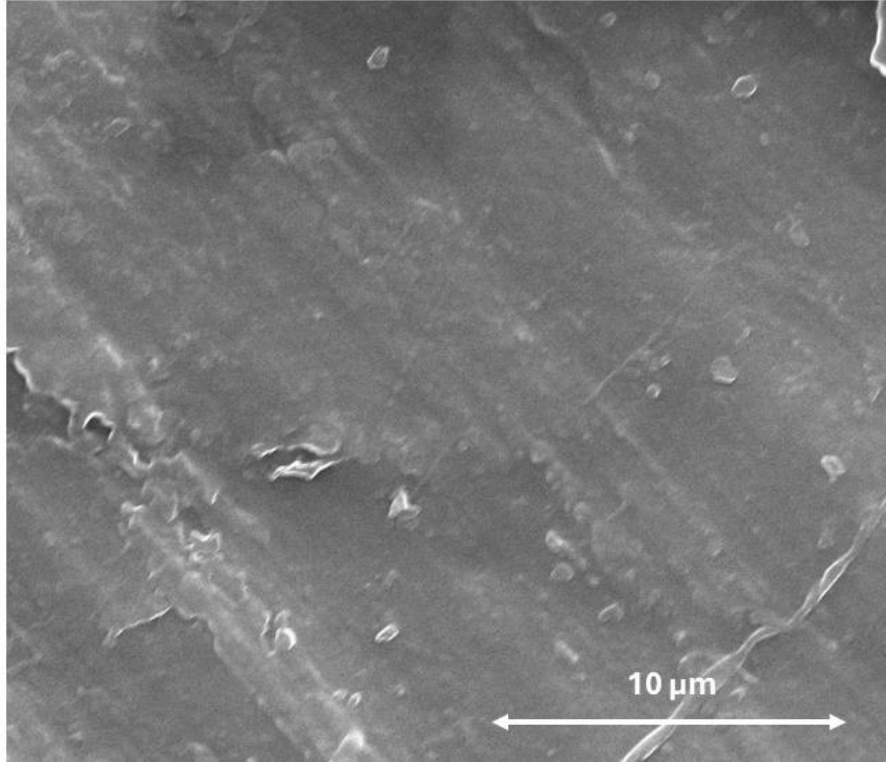
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

Tezde hazırlanan harman yapılı polimer elektrolit membranların yüzey morfolojisini ve polimerlerin birbiri içerisindeki dağılımını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiş ve sPEEK, TPU, PVDF ve harman yapıdaki membranların yüzey görüntüleri **Şekil 4.10-4.14** arasında farklı büyütme oranları ile verilmiştir.

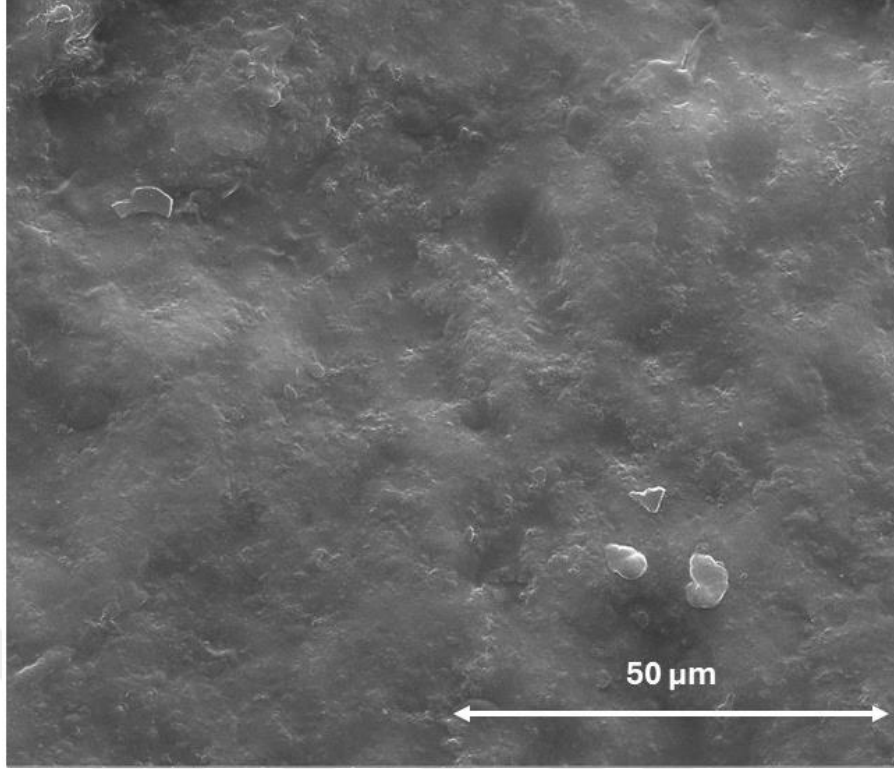
Tez kapsamında hazırlanan membranların daha esnek olmasını sağlamak amacıyla harman yapısında TPU veya PVDF polimerleri kullanılmıştır. sPEEK100 membranın hem PEEK yapısının sert omurgası hem de sülfonasyon reaksiyonu sonucunda harman yapılı polimer elektrolit membranlara göre daha sert ve kırılkan yapıda olması beklenmiştir. sPEEK100 membranın **Şekil 4.10**'da yer alan görüntüsü incelendiğinde yüzeyinde görülen bazı bozuklukların bu beklenti ile uyumlu olduğu düşünülmektedir. Buna karşın TPU ve PVDF membranların taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden bu membranların yüzeylerinin yoğun ve homojen yapılı olduğu ve herhangi bir kusur içermediği gözlenmiştir.

sPEEK-TPU harman membranlarının yüzey morfolojilerinin pürüzsüz olduğu ve belirgin bir faz ayrımının olmadığı saptanmıştır. Ancak sPEEK ve PVDF'in harmanlanması ile hazırlanan membranların yüzeyleri incelendiğinde, %30'un üstünde sPEEK içeren membranlarda iki farklı faz olduğu belirgin bir biçimde belirlenmiştir. %30 sPEEK içeren harman yapılı polimer elektrolit membranda faz ayrımı gözle görülme bile taramalı elektron mikroskobu görüntüsünde benzer faz ayrımının olduğu tespit edilmiştir. Görüntülerde bir ana

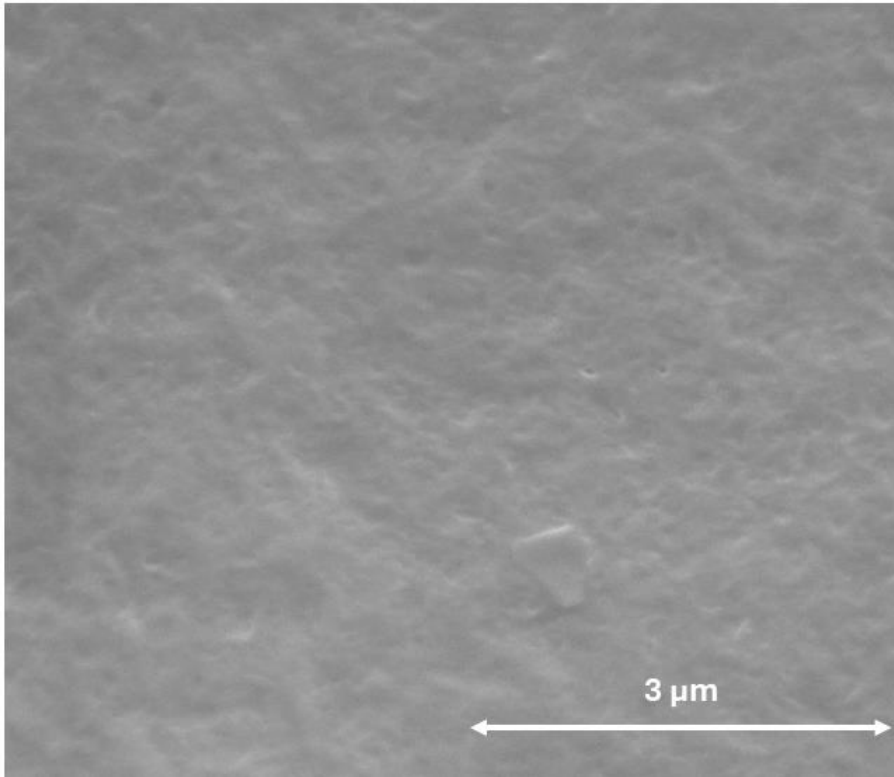
faz içerisinde homojen olarak küre şeklinde dağılmış ikinci bir faz yer almakta olup harman yapısında sPEEK miktarının artması ile bu küre şeklindeki oluşumların daha belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu durumun muhtemelen hidrofobik fazda hidrofilik kısımlardan oluşan bazı kümelerin meydana gelmesinden veya bunun tersinden kaynaklandığı düşünülmektedir. sPEEK50-PVDF50 membrana SEM analizi ile eş zamanlı olarak uygulanan Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) analizi oluşan bu fazların içeriği hakkında bilgi sağlamıştır. Küre şeklinde ve daha koyu renkte olan fazın kükürt bakımından zengin olduğu, diğer fazın ise yüksek miktarda flor içerdiği görülmüştür. Buna göre küre şeklindeki fazın sPEEK, diğer fazın ise PVDF ağırlıklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



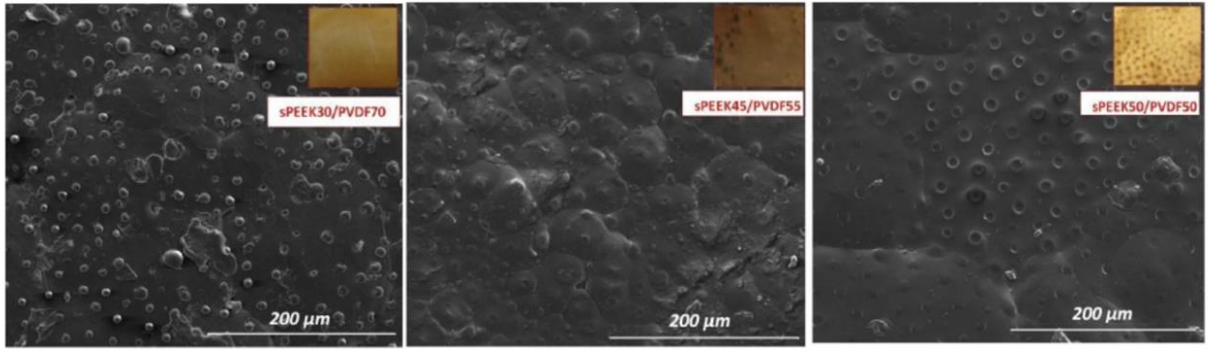
Şekil 4.10: sPEEK100 membranın 10.000x büyütülmüş SEM görüntüsü.



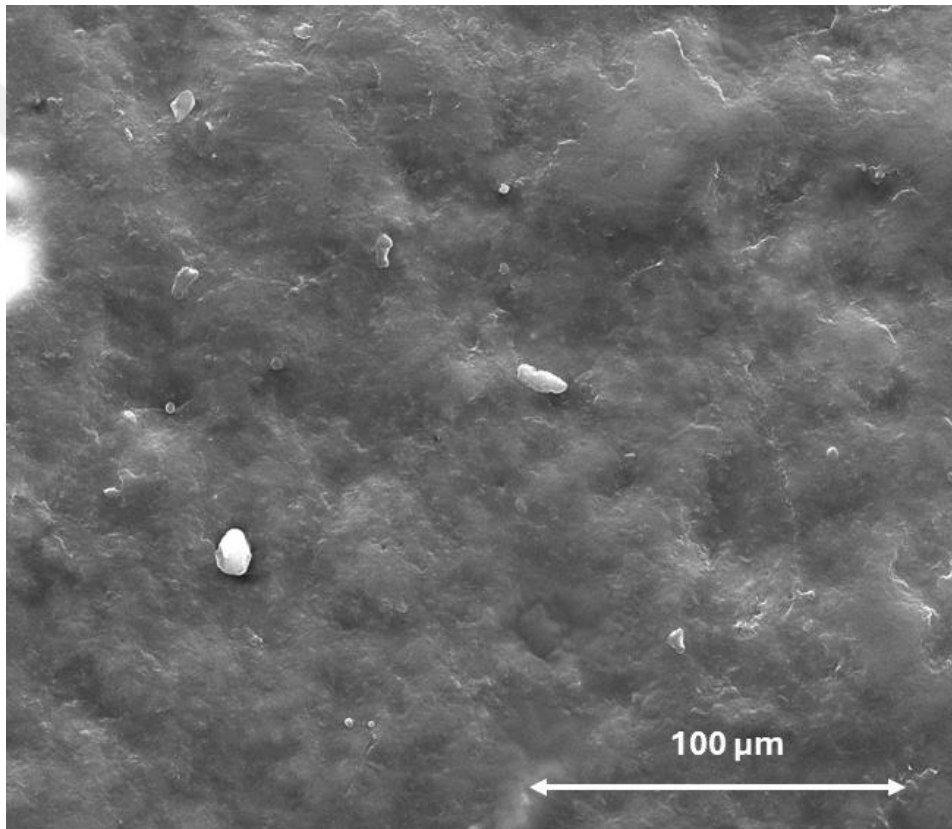
Şekil 4.11: TPU100 membranın 2500x büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.12: PVDF100 membranın 40.000x büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.13: sPEEK30-PVDF70, sPEEK45-PVDF55 ve sPEEK50-PVDF50 membranların 600x büyütülmüş SEM görüntüleri.

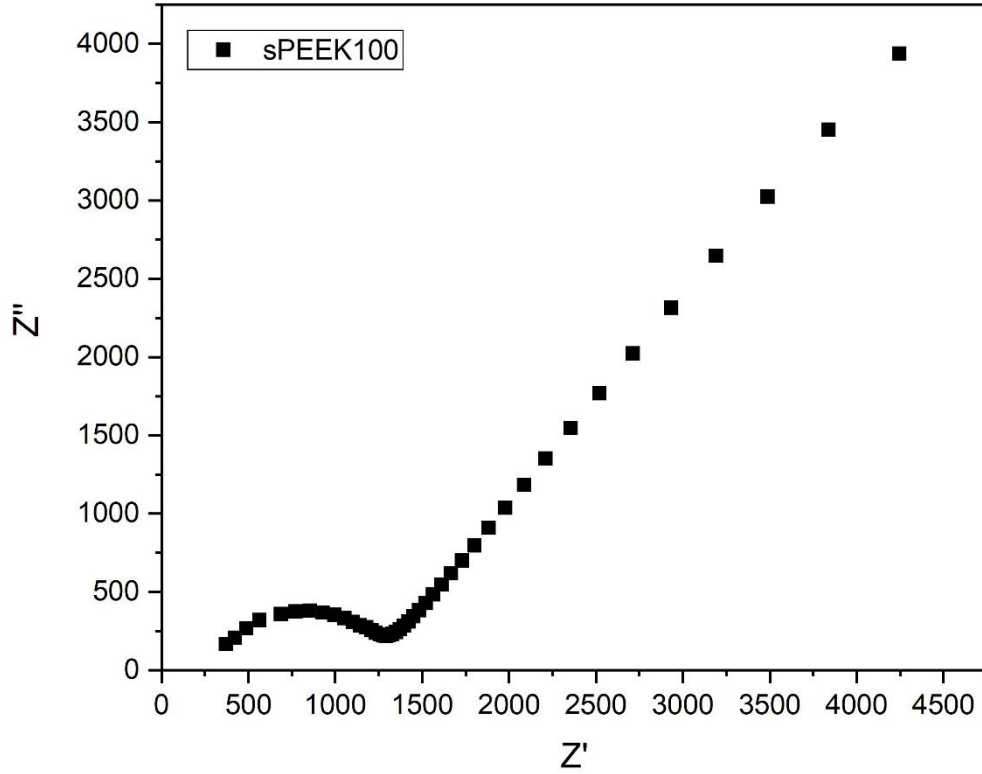


Şekil 4.14: sPEEK50-TPU50 membranının 1000x büyütülmüş SEM görüntüsü.

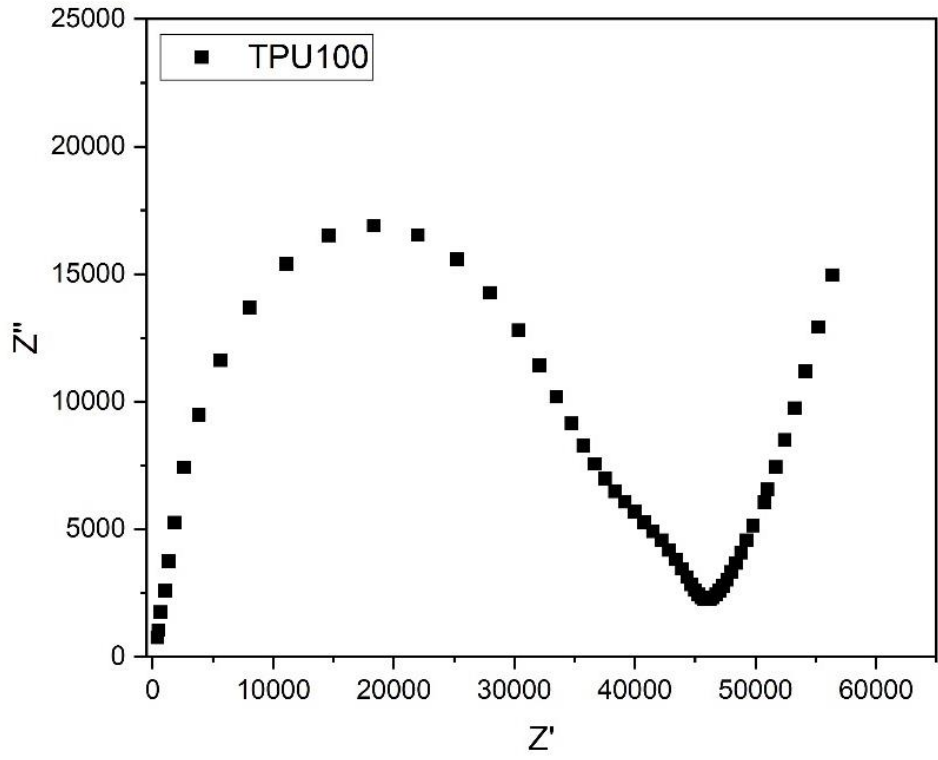
4.1.5. Empedans Analizi Sonuçları

Tezde hazırlanan harman yapılı polimer elektrolit membranlara ait önemli bir özellik olan proton iletkenliğinin belirlenmesi için empedans analizleri gerçekleştirilmiş ve membranlara ait Nyquist eğrileri **Şekil 4.15-4.19**'da verilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar **Tablo 4.2**'de detaylı olarak sunulmuştur. Membranlara ait Nyquist eğrilerinin yüksek kesim noktaları yardımıyla membranların direnç değerleri tespit edilmiştir. sPEEK100 membran 1405,4 ohm empedans değerine sahip olup proton iletkenlik değeri $13,2 \text{ mS cm}^{-1}$ olarak

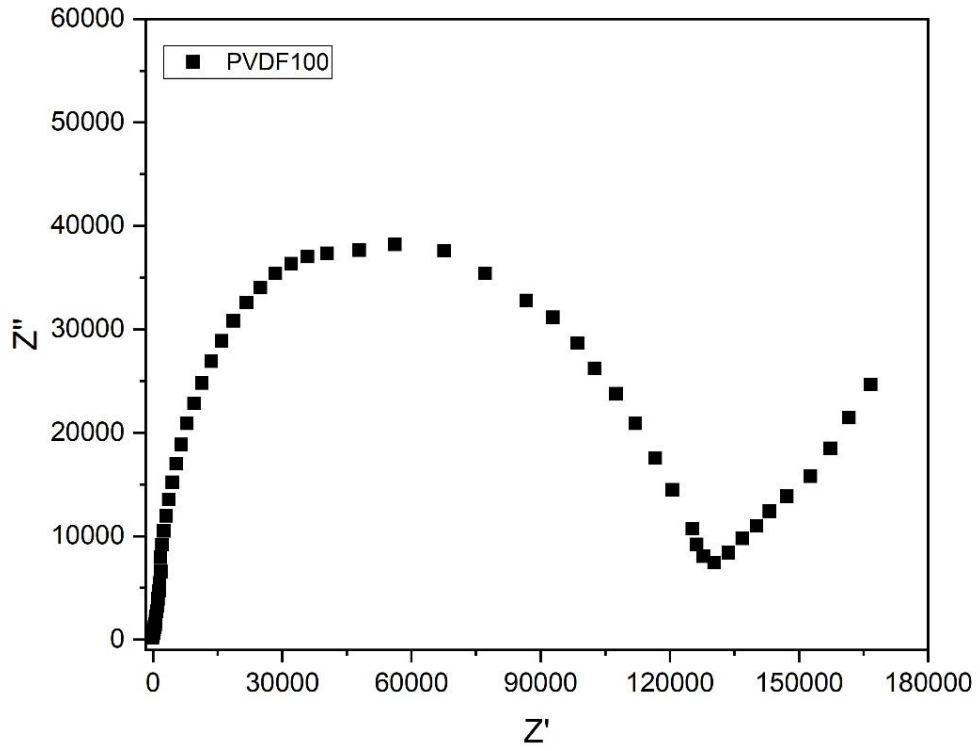
hesaplanmıştır. Proton iletimini sağlayacak gruplar içermeyen TPU100 ve PVDF100 membranların direnç değerlerinin yüksek olduğu ve bu nedenle çok daha düşük proton iletkenlik değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Yapısında bulunan sülfonik asit grupları sayesinde proton iletiminin daha kolay gerçekleştiği sPEEK100 membranın proton iletkenliği, TPU membranın proton iletkenliğinin yaklaşık 16 katıdır. Harman yapıli polimer membranların hazırlanmasında TPU, proton iletimine katkı sağlamamasına rağmen esnek ve kolay şekillendirilebilir aynı zamanda boyutsal kararlılığa sahip harman yapıli polimer elektrolit membranların hazırlanması amacıyla kullanılmıştır. sPEEK'teki sülfonik asit grupları ile proton iletkenliği sağlanırken TPU'nun membranlara mekanik dayanıklılık sağlaması hedeflenmiştir.



Şekil 4.15: sPEEK100 membrana ait Nyquist eğrisi.

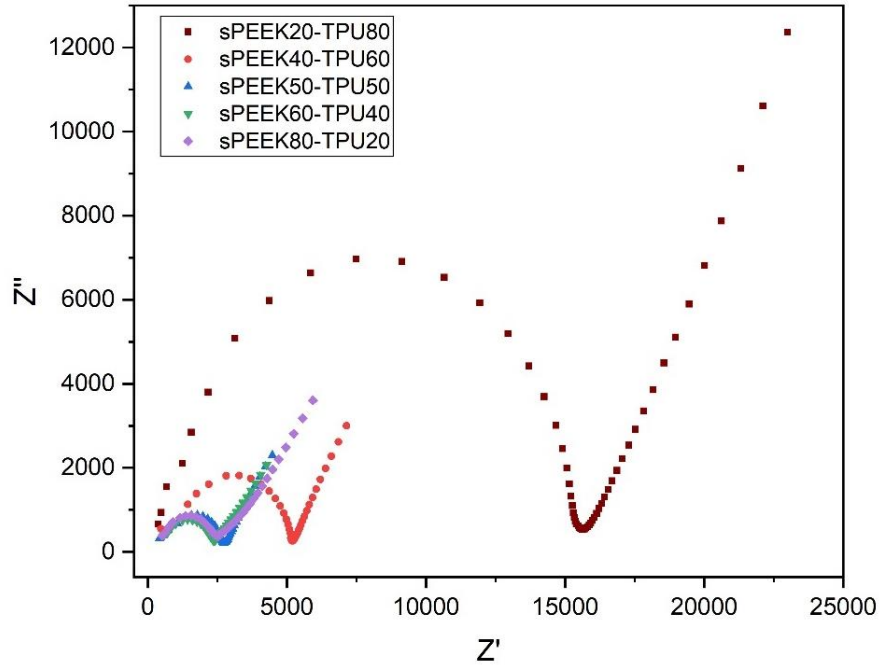


Şekil 4.16:TPU100 membrana ait Nyquist eğrisi.

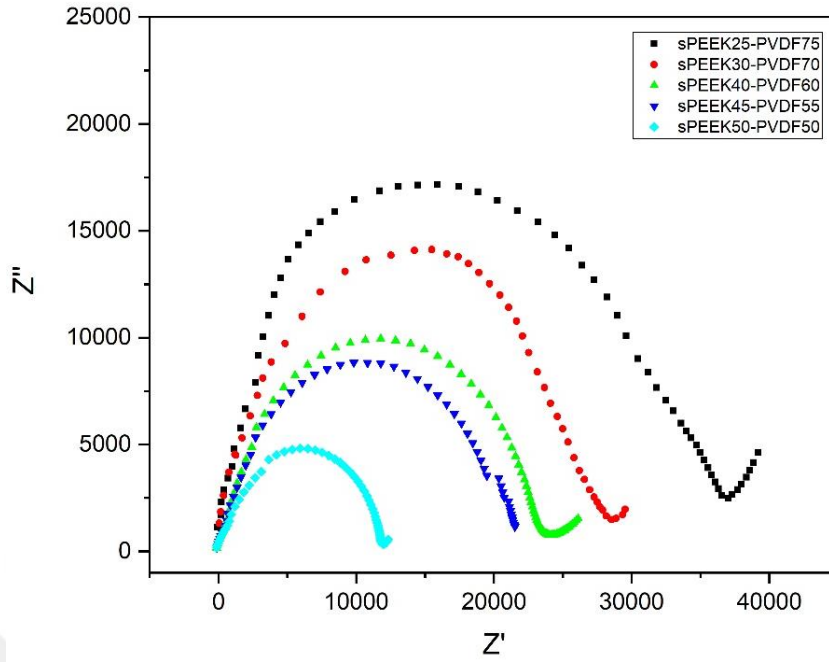


Şekil 4.17:PVDF100 membrana ait Nyquist eğrisi.

Harman yapılı sPEEK-TPU polimer elektrolit membranların **Şekil 4.18**'de verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde bu membranların direnç değerlerinin 2532,6 ohm-15453 ohm arasında değiştiği görülmüştür. TPU'nun proton iletkenliğinin düşük olması ve harman yapıdaki membranlarda daha az miktarda sPEEK bulunması nedeniyle sPEEK-TPU membranların proton iletkenlik değerleri sPEEK100'e göre beklenildiği üzere daha düşük bulunmuştur. Harman yapılı membran serisinde proton iletkenlik değerleri 2,1-10,3 mS cm⁻¹ arasında olup en yüksek değer sPEEK80-TPU20 membrana (10,3 mS cm⁻¹) ait olduğu saptanmıştır. sPEEK-TPU membranların proton iletkenlik değerleri ticari olarak bulunan ve en çok tercih edilen Nafion ile karşılaştırıldığında mukayese edilebilir seviyede olduğu değerlendirilmiş olup bilimsel literatürde Nafion 117 ticari membranı için bu değer 10⁻² S cm⁻¹ olduğunu raporlayan çok sayıda çalışma bulunmaktadır [89,164,165].



Şekil 4.18: Farklı harman oranlarına sahip sPEEK-TPU membranlara ait Nyquist eğrileri.



Şekil 4.19: Farklı harman oranlarına sahip SPEEK-PVDF membranlara ait Nyquist eğrileri.

sPEEK'in PVDF ile harmanlanması ile elde edilen membranların Nyquist eğrileri **Şekil 4.19**'da verilmiş olup diğer harman membranlara benzer şekilde proton iletkenlik değerlerinin harman bileşimindeki artan sPEEK miktarı ile arttığı belirlenmiştir. sPEEK-PVDF harman membranlarda elde edilen en yüksek proton iletkenlik değeri $2,24 \text{ mS cm}^{-1}$ olup sPEEK50-PVDF50 membrana aittir. Proton iletkenliğinin harmandaki sPEEK miktarı ile artması sülfonik asit gruplarının artması ile ilişkili olup beklenen bir durumdur. Ayrıca, hidrofilik karakterde olan bu gruplar membranların su absorplama kabiliyetini de artırarak membran aracılığıyla proton iletiminin daha kolay gerçekleşmesine katkıda bulunmaktadır. Yapısında TPU veya PVDF bulunan harman yapıları polimer elektrolit membranların su içerisindeki proton iletkenlikleri karşılaştırılacak olursa TPU içeren harman yapısının PVDF içerene göre daha yüksek iyonik iletkenlik, diğer bir ifadeyle daha düşük direnç gösterdiği saptanmıştır. Her ne kadar bu iki harman yapıları PEM'in proton iletkenlikleri bağlamında Nafion ticari membranı ile kıyaslanabilir özellikleri olsa da tez kapsamında sPEEK-TPU yapıları membranlar sPEEK-PVDF membranlara göre öne çıkmıştır. Bunun başlıca sebebi sPEEK-TPU'dan hazırlanan membranların görece daha yüksek proton iletkenliğinin yanı sıra sPEEK-PVDF'ten hazırlanan harman yapısının karışılabilirliğinin az olması dolayısıyla membran boyunca karakteristik özelliklerin her noktada aynı olmaması şeklindedir.

Tablo 4.2: sPEEK, PVDF ve TPU membranlar ile sPEEK esaslı harman yapılı polimer elektrolit membranların direnç ve proton iletkenlik değerleri.

Membran	Empedans (ohm)	Proton iletkenliği* (mS cm ⁻¹)
sPEEK100	1405,4	13,2
PVDF100	140.810	0,2
TPU100	51.401	0,84
sPEEK80-TPU20	2532,8	10,3
sPEEK60-TPU40	2636,2	9,5
sPEEK50-TPU50	2828,4	8,9
sPEEK40-TPU60	5271,1	4,7
sPEEK20-TPU80	15.453J	2,1
sPEEK50-PVDF50	11.145	2,24
sPEEK45-PVDF55	20.365	1,23
sPEEK40-PVDF60	21.784	1,14
sPEEK30-PVDF70	30.200	0,8
sPEEK25-PVDF75	41.815	0,6

* Proton iletkenlikleri oda sıcaklığında, iki nokta yöntemi ile ölçülmüştür.

4.1.6. Metanol Geçirgenliği Analiz Sonuçları

DMYH uygulamalarında kullanılan membranlarda yüksek proton iletkenliğine ek olarak metanol difüzyon hızının düşük olması tercih edilmektedir. Yüksek proton iletkenliği nedeniyle yaygın olarak tercih edilen Nafion membran, metanole olan ilgisi ve yüksek etkileşimi nedeniyle metanol bariyer özelliği iyi olmayıp geliştirilmesi gereken problemler arasında yer almaktadır. Bu sebeple tez kapsamında esnek, işlenebilir ve boyutsal kararlılığa sahip harman yapılı membranlar hazırlanmasında proton iletkenliğini önemli ölçüde etkilemeksizin metanol geçişine karşı bariyer etki oluşturması için sPEEK'in hidrofobik malzemeler ile harmanlanmasının etkili olabileceği düşünülmüştür. Bu kapsamda bir tarafında ultra saf su, diğer tarafında sulu metanol çözeltisi olan difüzyon hücresi kullanılarak membran aracılığıyla su tarafına transfer olan metanol konsantrasyonu zamana bağlı olarak takip edilmiş ve bölüm 3.2.1.4' te anlatıldığı şekilde Eşitlik 3.2 kullanılarak hazırlanan membranların metanol geçirgenlikleri cm² s⁻¹ cinsinden hesaplanmıştır. Buna göre; sPEEK100 membranın

metanol geçirgenlik değeri $2,23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ iken sPEEK-PVDF harman membranlarda sPEEK oranı %30 olduğunda membran bileşiminde daha yüksek miktarda PVDF bulunması nedeniyle membranın metanol geçirgenlik değeri önemli oranda azalmış ve $6,53 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. sPEEK30-PVDF 70 membranında metanol bariyer özelliğinin sPEEK100'e göre belirgin oranda iyileşmesinin (35 kat) ana nedenlerinin polimer harmanlardan çözeltiden dökme yöntemi ile membran oluşturulması, diğer bir ifadeyle elde edilen membranın yoğun ve gözeneksiz yapıda olması ve PVDF yapısındaki elektronegativitesi oldukça yüksek olan C-F bağlarının yer alması nedeniyle yüzey enerjisinin düşük olması ile metanole ilgisinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Harman yapılı PEM'ler arasında diğer bir seri olan sPEEK-TPU harman membranların da metanol geçirgenlikleri tespit edilmiş ve sPEEK40-TPU60 membranın metanol geçirgenlik değerinin $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olduğu saptanmıştır. Membran boyunca metanol geçiş hızında gözlenen bu değer literatüre ve tez kapsamında hazırlanan diğer harman yapılı PEM'lere göre oldukça dikkat çekici olup sPEEK100 membranın metanol geçirgenlik değerinin yaklaşık 10^5 kat düşürüldüğünü göstermektedir. Bu harman yapılı membran kombinasyonunda hacimce %40 oranında hidrofilik ve polar gruplara sahip sPEEK bulunsada metanol bariyer özelliğinin son derece gelişmiş olması TPU yapısının varlığı ve dahası TPU'nun kristalin yapısı nedeniyle daha düzenli ve boşluksuz membran yapılı olmasıyla açıklanmaktadır. Tez kapsamında hazırlanan PEM'lerin bazılarının üstün metanol bariyer özelliğine karşın bazı ürünlerde de hedeflenen düşük metanol geçirgenliği değerlerine ulaşamamış veya hazırlanan membranlar diyaliz hücresinde test edilememiştir. sPEEK-PVDF membranlarda %40 ve üzeri, sPEEK-TPU membranlarda ise %50 ve üzeri sPEEK içeren membranların analiz sırasında kullanılan 10 M metanol çözeltisi ile temas ettiğinde boyutsal kararlılıklarının azaldığı görülmüştür. Analiz sırasında meydana gelen bu durum nedeniyle ilgili membranların metanol geçirgenlik değerleri tespit edilememiştir. sPEEK miktarı nispeten daha yüksek olan membranlarda görülen bu durumun sülfonasyon derecesi ve/veya hidrofilik grupların fazlalığı ile ilgili olduğu düşünülmekle birlikte analiz sırasında kullanılan metanol çözeltisi konsantrasyonunun yüksek olması ile de ilişkilendirilmiştir. Buna ek olarak, hazırlanan her iki harman membran grubunda sPEEK oranı en düşük olan sPEEK25-PVDF75 ve sPEEK20-TPU80 membranlar metanol geçirgenlik analizleri sırasında delinmiştir. Kısmi olarak mekanik bütünlüklerini kaybeden bu membranların diğer harman yapılı membranlara göre kalınlıklarının daha düşük olması nedeniyle bu durum meydana gelmiştir. Metanol geçirgenlik testi uygulanabilen membranlar için hesaplanan metanol geçirgenlik değerlerinin harman bileşimine bağlı olarak 10^{-8} - 10^{-11} mertebesinde olduğu ve Nafion membranlar için

literatürde genel olarak verilen mertebeden (10^{-7}) daha düşük olduğu görülmüştür [88,89,166,167]. Bu sonuçlara göre sPEEK kullanılarak hazırlanan harman yapıdaki membranların metanol geçişine karşı daha güçlü bir bariyer etki gösterdiği tespit edilmekle birlikte mekanik bütünlüğün korunabilmesi için optimum harman bileşiminin belirlenmesi ve membran kalınlığının uygun şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir.

4.1.7. İyon Değiştirme Kapasitesi, Sülfonasyon Derecesi ve Su Absorpsiyonu Analiz Sonuçları

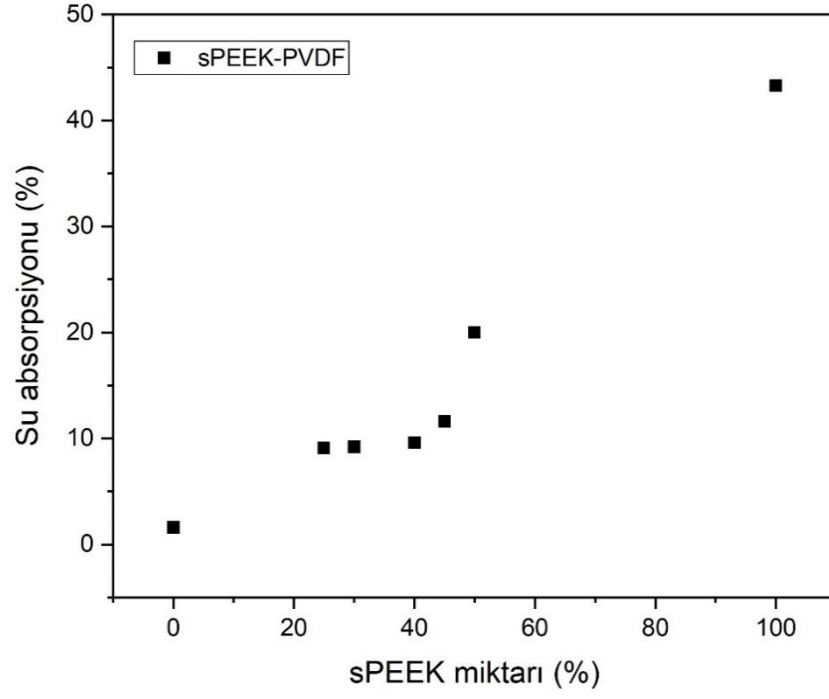
Tez kapsamında hazırlanan PEM'lerin yapısında daha fazla iyonik grup bulunması membranın iyon değiştirme kapasitesini artırarak membranın proton iletkenliğine katkıda bulunmakta ve bu sayede membranın yakıt hücresinde sergilediği performansı iyileştirmektedir. İyonik grup miktarının sahip olduğu bu önemden dolayı tez kapsamında hazırlanan membranların iyon değiştirme kapasiteleri (IDK) buna bağlı olarak sülfonasyon dereceleri (SD) ile benzer koşullarda su absorplama kapasiteleri tespit edilmiştir.

PEEK polimerinin sülfolanması ile elde edilen ve harman membranları hazırlarken başlangıç maddesi olarak kullanılan toz haldeki sPEEK'in iyon değiştirme kapasitesinin $2,4 \text{ mek g}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Bu sonuç ile tez kapsamında gerçekleştirilen sülfonasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve sentezlenen bu polimerin IDK'sinin yüksek olduğu gözlenmektedir. İyon değiştirme kapasitesi ve bölüm 3.2.1.9'da verilen Eşitlik 3.4 kullanılarak toz haldeki sPEEK'in sülfonasyon derecesi hesaplanmış ve %93,8 olarak tespit edilmiştir. Sülfonasyon derecesi yüksek olan bu polimerin proton iletimi için gerekli sülfonik asit gruplarına sahip olduğu ve artan sülfonik asit gruplarına bağlı olarak sert ve gevrek hale geldiği tespit edilmiştir. Toz halindeki sPEEK'in ağırlıkça %10'luk çözeltisi ile çözeltiden dökme yöntemi kullanılarak hazırlanan film yapısındaki sPEEK100 membranın iyon değiştirme kapasitesi ve sülfonasyon derecesi sırası ile 1 mek g^{-1} ve %32,5 olarak bulunmuştur. sPEEK'in fiziksel durumuna (toz veya membran) bağlı olarak IDK ve SD değerlerinin önemli oranda değiştiği görülmekte olup bu durumun film oluşumu sırasında kullanılan çözücünün polimer zincirlerini tekrar düzenlemesi/yönlendirmesi ve gram ürün başına iyonik grup miktarlarının değişmesi ile açıklanabilir. Bu sonuçtan bağımsız olarak membran yapısındaki sPEEK'in IDK değerinin ticari Nafion ürünlerle benzerlik göstermesi (yaklaşık $0,9 \text{ mek g}^{-1}$) tez kapsamında hazırlanan sPEEK'in ve sPEEK esaslı harmanların IDK bakımından Nafion ile kıyaslanabilir seviyede olduğunu göstermiştir. sPEEK-TPU harman yapıları PEM'lerin IDK değerleri $0,1-0,9 \text{ mek g}^{-1}$ arasında olup SD değerleri ise %3,2-29,7 arasında değişmektedir. Tez

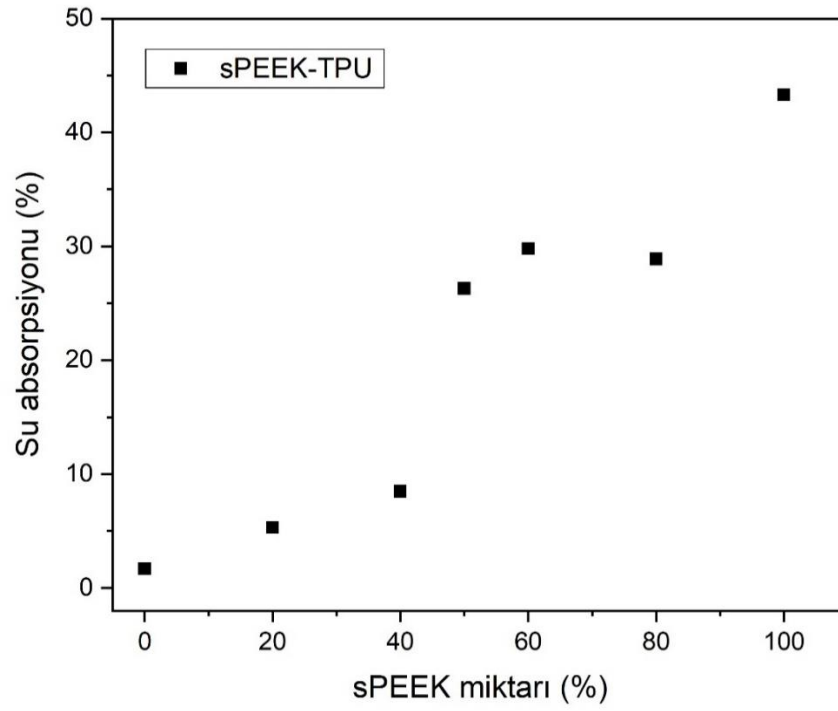
çalışmasında hazırlanan diğer membran serisinde, harmandaki sPEEK ve PVDF oranına göre bu değerler değişmekle birlikte IDK'leri 0,64-0,72 mek g⁻¹, SD değerlerinin ise %19,7-22,4 arasında olduğu bulunmuştur.

Yüksek proton iletkenliği için polimer elektrolit membranların IDK'lerinin yanı sıra su absorplama yeteneklerinin de belirlenen hedef aralıkta olması önem taşımaktadır. Bu kapsamda, yüksek proton iletiminden sorumlu iyonik grupların yer alması gerek IDK'yi gerekse de membranların su absorplama kapasitesini etkilemektedir. Yukarıda ifade edildiği şekilde sPEEK, TPU ve PVDF membranlar ile harman yapıdaki diğer membranlar hidrofilik/hidrofobik olmalarına ve yapısında bulunan gruplara bağlı olarak farklı miktarlarda su absorplamaktadırlar. sPEEK, TPU ve PVDF membranlardan iyon değiştirme kapasitesi daha yüksek olan sPEEK100 membranın su absorplama kapasitesi %43,3 iken TPU100 ve PVDF100 membranlar için bu değerler sırasıyla %1,7 ve %1,6 olarak bulunmuştur. Su absorplama değerleri arasındaki bu keskin farkın polimerlerin yapısından kaynaklandığı açık olup iyonlaşabilen gruplara sahip olan sPEEK'in su absorplama değerinin yapısında herhangi bir iyonlaşabilir grup bulunmayan TPU ve PVDF'e göre üstün olmasına neden olduğu değerlendirilmiştir. Bu membranlara ait su absorplama değerleri, bölüm 4.1.5'te **Tablo 4.2**'de verilen aynı membranlara ait proton iletkenliği değerleri ile de uyumludur. Harman yapılı polimer elektrolit membranlarda su absorpsiyonunun harman bileşimindeki sPEEK miktarı ile değişimi **Şekil 4.20** ve **Şekil 4.21**'de verilmiş olup harman yapıdaki hacimce sPEEK miktarı ile su absorpsiyonu arasında lineer bir davranıştan bahsetmek yerine genel trend olarak artan % sPEEK miktarına bağlı olarak su absorpsiyonu değerlerinin yükseldiği sonucuna ulaşılmışının daha uygun bir açıklama olacağı düşünülmektedir.

Harman yapılı PEM'lerin su absorpsiyonu değerlerinin sadece sPEEK ve PVDF/TPU'dan hazırlanan membranlara ait olan değerlerin arasında olduğu saptanmıştır. sPEEK miktarı düşük olan sPEEK-PVDF membranlarda su absorpsiyonu değerleri yaklaşık %10 civarında iken harmandaki sPEEK oranı %50'ye ulaştığında membranın su absorpsiyonu değeri %20'ye çıkmıştır. Aynı zamanda bu membran, tüm sPEEK-PVDF membranları içinde proton iletkenliğinin en yüksek olduğu membrandır.



Şekil 4.20: sPEEK-PVDF harman membranlarda su absorpsiyonunun sPEEK miktarına göre değişimi.



Şekil 4.21: sPEEK-TPU harman membranlarda su absorpsiyonunun sPEEK miktarına göre değişimi.

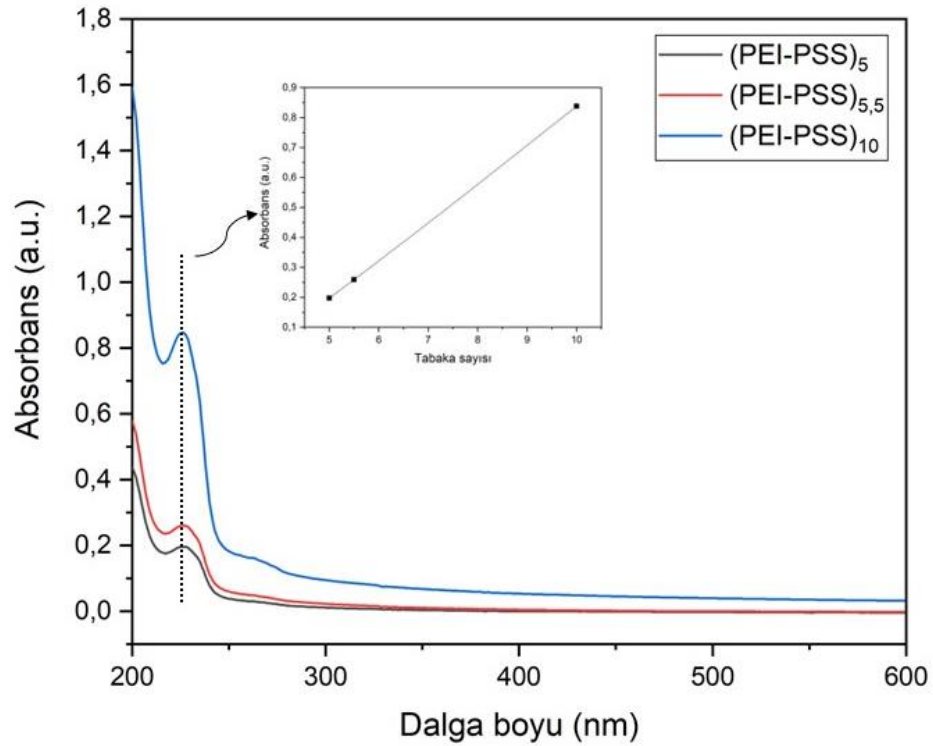
sPEEK miktarı %20-80 arasında değişen sPEEK-TPU harman membranlarda da su absorpsiyonu değerlerinin saf sPEEK ve saf TPU membranlara ait değerler arasında yer aldığı görülmüştür. sPEEK-TPU harman membranlarda su absorpsiyonu değerleri %5,3-29,8 arasında değişmiştir. sPEEK-PVDF membranlarda en yüksek su absorpsiyonu değeri %20 iken sPEEK-TPU membranlarda artan sPEEK miktarına bağlı olarak daha yüksek su absorpsiyonu değerlerine ulaşılmıştır.

4.2. ÇOK TABAKALI MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.2.1. Nafion Esaslı Çok Tabakalı Kompozit Membranların Karakterizasyonu

Tez kapsamında bir önceki bölümde anlatılan harman yapıları polimer elektrolit membranlara ek olarak hem karşılaştırma yapabilmek hem de ticari ürünün DMYH uygulamasında en önemli problemlerinden biri olan metanol geçişinin engellenebilmesi amacıyla çok tabakalı kaplama yöntemi ile modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda polikasyon çözeltisi olarak 10^{-2} M PEI çözeltisi, polianyon olarak ise 10^{-2} M PSS çözeltisi kullanılmış olup 100 mm/dk daldırma hızı ile membran desteklerin polielektrolit çözeltilerine sırası ile daldırılması ile farklı tabaka sayılarında (5/5,5/10/10,5) kaplama yapılmıştır. Nafion esaslı bu tabakalı membranlar elde edilmeden önce yukarıda açıklanan ve detayları Bölüm 3.3.2’de verilen kaplama prosedürü ilk önce UV cam üzerine uygulanmış ve çok tabaka gelişiminin takibi için UV-Vis analizi gerçekleştirilmiştir. Çok tabakalı kaplama büyümesinin (gelişmesinin) incelenmesi amacıyla kullanılan UV-Vis Spektroskopisinde absorbans verebilen PSS özellikle tercih edilmiştir. Literatürden ve daha önce grubumuzda yapılan çalışmalardan da bilindiği üzere PSS yaklaşık 228 nm’de absorbans vermekte olup tabaka gelişimine bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişimler takip edilerek elde edilen UV-Vis grafiği **Şekil 4.22**’de sunulmuştur.



Şekil 4.22: Tabaka sayısına bağlı olarak absorpsiyon değerlerinin değişimi.

Şekil 4.22’de tabaka sayısından bağımsız olarak tüm örneklerin yaklaşık 228 nm dalga boyunda bir absorbans piki verdiği görülmektedir. Kaplama sırasında kullanılan katyonik elektrolit PEI olup tarama yapılan 190-600 nm bölgesinde bir absorbans pikine sahip değildir. 228 nm’nin PSS için karakteristik bir dalga boyu olması ve PEI’nın absorbans pikinin bulunmaması nedenleriyle bu pikte meydana gelen artış PSS miktarının arttığı şeklinde yorumlanmaktadır. Sonuç olarak, UV-Spektrofotometre analizi ile PEI ve PSS polielektrolitlerinin daldırma yöntemi ile beklenildiği üzere kendiliğinden tabaka oluşturabildikleri tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak N117 ve N212 destek membranları üzerinde aynı koşullarda tabakalar oluşturularak Nafion esaslı kompozit membranlar hazırlanmıştır. 5,5 tabakalı diğer bir ifadeyle en dış katmanında PEI bulunan kompozit membranın absorbans değerinin 5 tabakalı başka bir ifadeyle en üstte PSS bulunan kompozit membrana göre daha yüksek olmasının her iki membranın da birbirinden bağımsız olarak hazırlanması ve bu süreçte çok tabakalı yapıya tutunan PSS miktarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu noktada en sağlıklı değerlendirmenin 5 ve 10 çift tabakalı Nafion esaslı tabakalı kompozit membranların absorbans değerlerinin karşılaştırılması ile elde edileceği açık olup tabaka gelişiminin PSS yüklemesine bağlı olarak lineer biçimde arttığı değerlendirilmiştir. Ayrıca bu sonucun ardından elde edilen Nafion esaslı çok tabakalı

kompozit membranların hidrofiliteleri, su absorplama kapasiteleri, proton iletkenlikleri ve metanol geçirgenlikleri incelenmiştir.

Kimyasal olarak aynı yapıda olan ancak film kalınlıkları farklı olan N117 ve N212 destek membranları üzerine PE çözeltileri ile yapılan modifikasyona bağlı olarak temas açılarının nasıl değiştiği incelenmiş ve ölçülen temas açısı değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. N212 membran üzerine 5 çift tabaka PEI-PSS kaplaması yapıldığında temas açısı 43,5 olarak bulunmuştur. Kaplama sayısı 5,5 iken yüzeyde PEI tabakası olmasına bağlı olarak temas açısı değeri bir miktar artmış olmakla birlikte elde edilen her iki membranın da hidrofilik özellikler gösterdiği saptanmıştır. 10 çift tabaka PEI-PSS kaplanmış örneğin su temas açısı değeri 46,1° iken 10,5 tabaka kaplama yapılan örneğin su temas açısı değerinin 75,5° olduğu tespit edilmiştir. Su temas açısı değerinin tabaka sayısının 10'dan 10,5'a yükselmesinden ve en üst katmanda PEI varlığından ziyade yüzey topografisine bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. PE çözeltileri kullanılarak farklı tabaka sayılarında kaplanan N117 membranların temas açısı analizleri gerçekleştirilmeye çalışılmış ancak N117 membranın gerek suya karşı olan yüksek affinitesi gerekse N212'ye göre daha gözenekli yapısı nedenleriyle sağlıklı ve tekrarlanabilir ölçümler alınamamıştır. Benzer sonuçlar literatürde ve gerçekleştirilen çalışmalarda raporlandığından elde edilen sonuçların bunlarla uyumlu olduğu değerlendirilmiştir [168].

Hazırlanan Nafion esaslı tabakalı kompozit membranların su absorpsiyon değerleri **Tablo 4.3'**te gösterilmiş olup 5-10,5 tabaka PEI-PSS ile kaplanan N212 membranların % su absorpsiyonlarının 0,25-0,41 arasında olduğu hesaplanmış ve bu değer N212 membranın su absorplama kapasitesi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre; N212 membran için su absorpsiyon değeri yaklaşık %5 civarında olup diğer Nafion ürünlerine göre oldukça düşük bu değer ilgili membranın çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmasına bağlı olarak oldukça yoğun ve gözeneksiz olmasından kaynaklandığı bilinmektedir [169]. Tez kapsamında hazırlanan N212 esaslı tabakalı kompozit membranların su absorpsiyon değerlerinin orijinal N212'ye göre belirgin biçimde düşük olmasının zaten yoğun ve gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu bildirilen N212 üzerinde çok tabakalı yine oldukça yoğun ek katman oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın, ticari olarak yaygın kullanılan N117 esaslı tabakalı kompozit membranların % su alma kapasiteleri 20,5-23,1 arasında değişmektedir. 5 ve 10 çift tabakalı kompozit membranların su absorpsiyonları değerlendirildiğinde sırası ile %20,7 ve %20,5 olarak bulunmuştur. Oldukça düşük bir farklılık da olsa bu durumun çok tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde meydana gelen katman kalınlığının artışından kaynaklandığı ve bu durumun

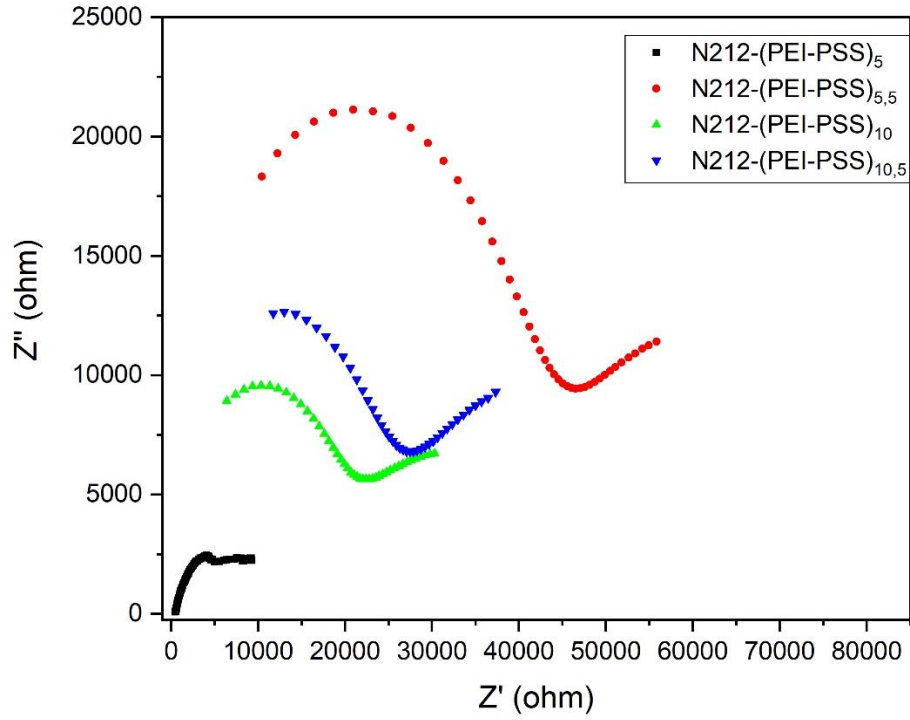
PEI üst tabakaya sahip filmlerde de gözlendiği belirlenmiştir. Bu sonuçlarda dikkat çekici bir fark, en dış katmanında PEI içeren kompozit membranların su absorpsiyonu değerinin %23,1 olarak en yüksek olmasıdır. Bu durumun da oldukça yüksek yük yoğunluğuna sahip PEI'nin en dış tabakada yer alması ve su ile olası etkileşiminin daha iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.3: Nafion esaslı tabakalı membranlara ait temas açısı, su absorpsiyonu, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği değerleri.

Membran	θ (°)	Su Absorpsiyonu (%)	σ (mS cm ⁻¹)	P_M (cm ² s ⁻¹)	Φ (S s cm ⁻³)
N212-(PEI-PSS) ₅	43,5	0,26	7,91	-	*
N212-(PEI-PSS) _{5,5}	60,3	0,41	1,27	-	*
N212-(PEI-PSS) ₁₀	46,1	0,25	2,41	-	*
N212-(PEI-PSS) _{10,5}	75,5	0,26	2,18	-	*
N117-(PEI-PSS) ₅	-	20,7	0,35	8,43x10 ⁻⁷	415
N117-(PEI-PSS) _{5,5}	-	23,1	1,62	9,24 x10 ⁻⁷	1753
N117-(PEI-PSS) ₁₀	-	20,5	2,01	9,15 x10 ⁻⁷	2196
N117-(PEI-PSS) _{10,5}	-	22,3	1,38	7,94 x10 ⁻⁷	1738

*N212 esaslı tabakalı kompozit membranların düşük metanol geçirgenliklerine bağlı olarak seçimlilik değerleri belirlenememiştir.

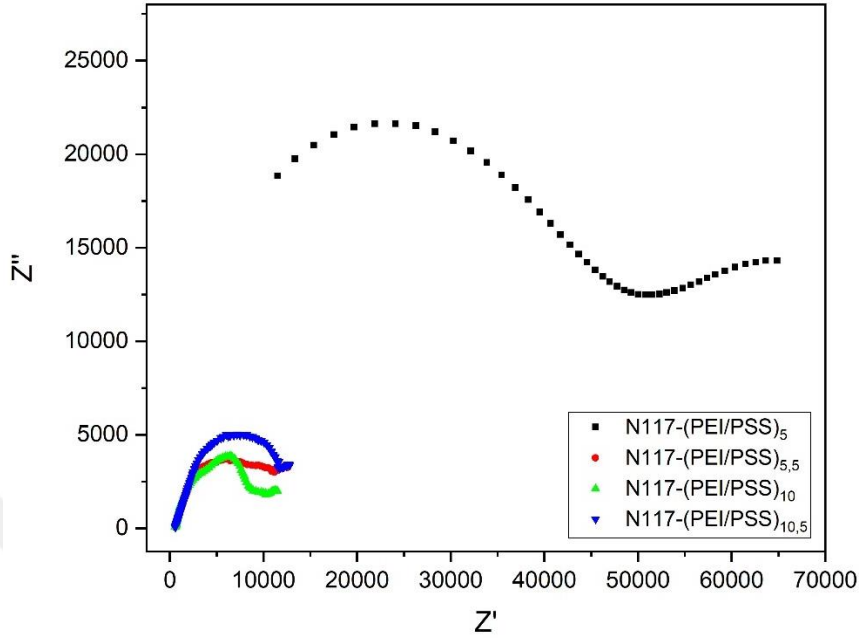
N212 esaslı bu membranların **Şekil 4.23**'te verilen Nyquist eğrilerinden bulunan direnç değerleri ve Denklem 3.1'in kullanılması ile proton iletkenlikleri 1,27-7,91 mS cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. N212 esaslı tabakalı kompozit membranlar arasında en yüksek proton iletkenliği değerini 5 çift tabakalı PEI-PSS'den hazırlanan kompozit membranın verdiği belirlenmiş olup tabaka sayısının artışına bağlı olarak bu değerlerin düşerek genel olarak 2 mS cm⁻¹ civarında olduğu saptanmıştır. Tabaka sayısının yükselmesine bağlı olarak kompozit membranın iyonik iletkenliğinin düşüş göstermesi beklenen bir durum olup [89] bu sonucun orijinal N212 üzerinde katmanlı film yapısından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Bununla birlikte üst katman olarak yüksek yoğunluklu PEI bulunan membranlarda bu durumun iyon iletimine olumlu bir etkisinin olmadığı ve iyi proton transferi sağladığı bilinen sülfonik asit gruplarının üst tabakada yer aldığı kompozit membran versiyonlarının kısmen de olsa daha üstün sonuçlar verdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.23: Farklı çift tabaka sayılarında hazırlanan N212-(PEI-PSS) membranların Nyquist eğrileri.

Şekil 4.24'te N117 esaslı kompozit membranlar için verilen Nyquist eğrilerinden elde edilen direnç değerleri kullanılarak hesaplanan proton iletkenlik değerleri N212 esaslı tabakalı membranlara göre daha düşük olup $0,35\text{--}2,01\text{ mS cm}^{-1}$ arasında değişmiştir. Bu kompozit membranlarda da iletkenlik değerlerinin mS seviyesinde olduğu dikkate alındığında oldukça benzer sonuçlar elde edildiği değerlendirilmekle birlikte N117 üzerinde 10 çift tabakalı PEI-PSS'den hazırlanan kompozit membranın en yüksek iyon iletkenliğini gösterdiği ($2,01\text{ mS cm}^{-1}$) belirlenmiştir. N212 esaslı tabakalı kompozit membranlara benzer şekilde en dış katmanda PSS bulunmasının proton iletkenliğine olumlu etkisinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özetle, tez kapsamında hazırlanan kompozit membranlarda N212 orijinal membranı üzerinde tabakalı geliştirme yapmanın proton iletkenliği açısından literatür ile kıyas edilebilir ve diğer orijinal membran olan N117'ye göre daha üstün sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, literatürde PEMYH uygulamaları için kullanılan ve özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenen ticari membran ve desteklerin çok tabakalı modifikasyonu ile hazırlanan kompozit membranların proton iletkenliklerinde düşüş belli bir oranda kabul edilebilir olup özellikle DMYH uygulamaları için metanol bariyer özelliğinin önemli oranda geliştirilmesi ile uygulama açısından avantaj sağlanması beklenmektedir. Bu sebeple, Nafion esaslı tabakalı kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin orijinal membrana göre düşük kalması kabul

edilebilir bir durum olup takip eden kısımda anlatılacağı üzere metanol geçirgenlikleri irdelenerek membran seçicilik değeri üzerinden karşılaştırılması gerekmektedir.



Şekil 4.24: Farklı çift tabaka sayılarında hazırlanan N117-(PEI-PSS) membranların Nyquist eğrileri.

DMYH uygulamaları için ticari polimerik membranların en büyük handikapı, yakıt olarak kullanılan metanole olan yüksek ilgileri nedeniyle şişmeleri ve hatta boyutsal kararlılıklarını kaybetmeleri nedeniyle anottan katoda yüksek metanol geçişine engel olamamalarıdır. Bu sebeple metanol geçişini engellemek üzere tez kapsamında çeşitli yaklaşımların kullanıldığı belirtilmişti. Bu yaklaşımlar içerisinde DMYH uygulamaları için öne çıkan ticari membran ve desteklerin çok tabakalı olarak kaplanması ve kompozit yapılı ürünlerin hazırlanmasıdır. Tez kapsamında gerek N212 gerekse N117 orijinal membranlarının PEI-PSS kullanılarak tabakalı kaplaması gerçekleştirilmiş ve hazırlanan bu ürünlerin karakterizasyonu kapsamında metanol geçirgenlikleri bölüm 3.2.1.4'te anlatıldığı şekilde belirlenmiştir. Buna göre Tablo 4.3'ten de görüleceği üzere orijinal N212 membranın çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmasına bağlı olarak gözeneksiz ve yoğun olması nedeniyle bu ticari membran üzerinde geliştirilen tabakalı kompozit yapının metanol geçirgenliğinin tez kapsamında kullanılan metanol geçirgenlik düzeneğinde ölçümü mümkün olmamıştır. Bölüm 3.2.1.4'te sunulduğu şekilde bir difüzyon hücresinde gerçekleştirilen metanol geçirgenliği ölçümlerinin metanol çözeltisinin yer aldığı taraftan saf suyun yer aldığı tarafa geçişinin belirlenen ölçüm süresinde tayin edilebilecek miktarda olmaması sebebiyle

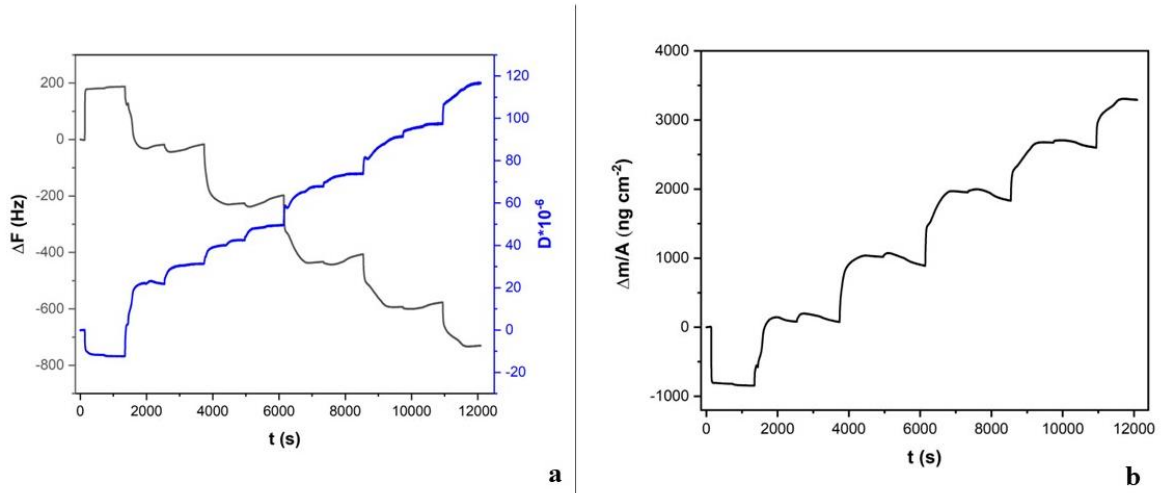
gerekli hesap gerçekleştirilemeyerek metanol geçirgenlik değerleri bulunamamıştır. Bu durum, aslında N212 esaslı tabakalı kompozit membranların metanol geçirgenlik değerlerinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, N117 esaslı tabakalı kompozit membranların hemen hemen tamamının metanol geçirgenlik değerlerinin 10^{-7} seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Birbirine yakın metanol geçirgenlik değerleri arasında 10 çift tabakalı kompozit membranın $9,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olduğu ve tüm N117 esaslı kompozit membranlar için orijinal N117 membrana göre metanol bariyer özelliğinin geliştirildiği tespit edilmiştir [88,89,166,167,170].

4.2.2. Polielektrolit İnce Filmlerin Kuvars Kristal Mikrobals-Disipasyon (QCM-D) Analiz Sonuçları

QCM-D tekniği kullanılarak gerçekleştirilen analizde DMYH’lerde yakıt olarak kullanılan metanolün kompozit polimer elektrolit membran yapısı içerisine difüzyonu ile birikmesi (sorpsiyonu) ve bu birikim esnasında çok tabakalı yapının viskoelastik özelliklerinin değişimleri belirlenmiştir. Ayrıca yine bu analiz sonucunda metanolün çok tabaka yapısı içerisine difüzyonu ile olası şişme-büzülme davranışının araştırılması da gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, tez kapsamında QCM-D cihazı ile detayları bölüm 3.5’te verilen prosedüre göre oluşturulan (PEI-PSS)_{5/Q} ve (PEI-Nafion)_{5/Q} çok tabakalı polielektrolit filmlere ait sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.2.2.1. (PEI-PSS)_{5/Q} Çok Tabakalı Filme Ait Sonuçlar

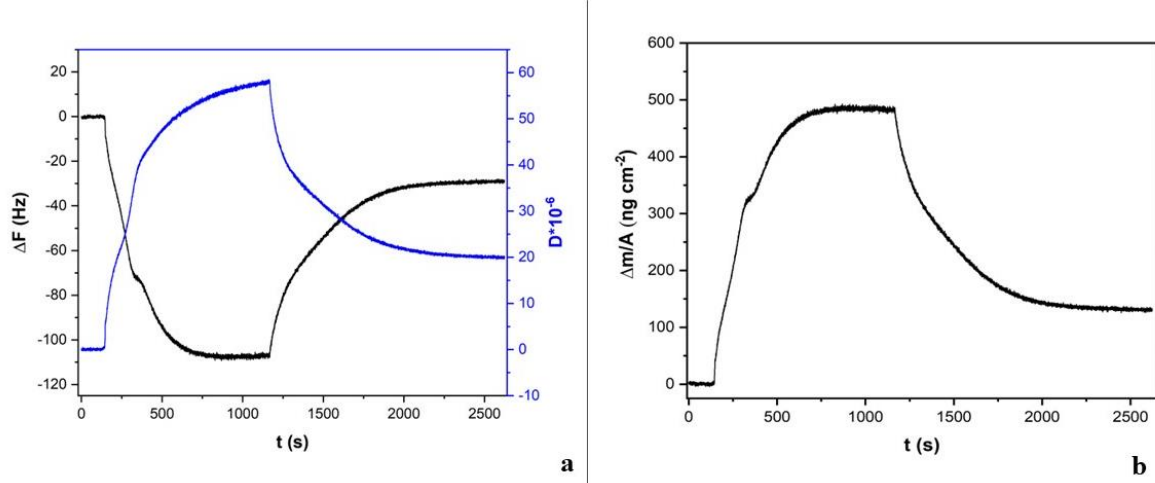
(PEI-PSS)_{5/Q} filminin oluşumu sırasında frekans, disipasyon değerlerinin ve sensör yüzeyine birim alan başına adsorplanan madde miktarının değişimi **Şekil 4.25**’te verilmiştir. PEI ve PSS arasındaki elektrostatik etkileşim ile sensör yüzeyinde polielektrolitlerin adsorplanmasına bağlı olarak frekans değerlerinin azaldığı diğer bir ifadeyle yüzeyde biriken kütlenin arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte literatürden ve daha önceki çalışmalardan da bilindiği üzere tabaka sayısının artışına ve kullanılan polielektrolit türlerine bağlı olarak disipasyon değerlerinde genel olarak bir artış trendi olduğu görülmüştür. 5 çift tabaka kaplama sonrasında frekans -730 Hz değerine ulaşırken disipasyon değerinin 117×10^{-6} olduğu saptanmıştır. Frekans ve disipasyon değerlerindeki değişime ek olarak **Şekil 4.25 (b)**’de Sauerbrey denklemi kullanılarak 5 çift tabakalı PEI-PSS’in sensör yüzeyinde adsorplanan kütlesi 3300 ng cm^{-2} olarak tespit edilmiştir. Literatürde bu konudaki çalışmalar dikkate alındığında yüzeye adsorbe olan kütle miktarının yüksek olduğu ve yıkama sonrasında dahi disipasyon değerinin 117×10^{-6} olması çok tabakalı yapının esnek olduğunu göstermiştir [171–173].



Şekil 4.25: QCM-D cihazı ile (PEI-PSS)₅/Q film gelişiminin zamana bağlı olarak a) frekans, disipasyon ve b) adsorplanan madde miktarı ile takibi.

QCM-D tekniği ile (PEI-PSS)₅/Q filminin hazırlanmasından sonra oluşturulan bu filmin metanol ile etkileşiminin ve bunun yapının viskoelastik özelliklerinde meydana getirdiği değişikliklerin incelenmesi amacıyla analize devam edilmiştir. Bu kapsamda, çok tabakalı filmin hazırlanmasından sonra QCM-D analizi yeniden başlatılarak 10 M metanol ve su sırası ile geçirilmiş, tabakaların kararlılığı incelenmiş frekans, disipasyon değerlerinin ve yüzeydeki madde miktarının değişimi **Şekil 4.26**'da sunulmuştur. Sensör yüzeyinden metanol çözeltisi geçişi ile frekans değerlerinin azalmaya başladığı ve yaklaşık 15 dakika sonunda denge durumuna gelerek yaklaşık -106 Hz değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, frekans değerlerindeki bu azalmaya karşın disipasyon değerlerinin artarak 58×10^{-6} değerine ulaştığı belirlenmiştir. Metanol besleme sürecinde frekans ve disipasyon değerlerinde gözlenen bu değişimler, film tabakasında herhangi bir yapısal bozunma meydana gelmediği ve (PEI-PSS)₅/Q film tabakasının yaklaşık 485 ng cm^{-2} metanol çözeltisini adsorpladığı tespit edilmiştir. Metanol beslemesini takiben sensörden ultra saf su geçirildiğinde frekans değerinin -28 Hz olarak değiştiği, disipasyon değerinin ise azaldığı ve 20×10^{-6} olduğu saptanmıştır. Su geçişi ile sensör yüzeyinde biriken metanol çözeltisinin yapıdan kısmen de olsa uzaklaştığı ancak bir miktar (99 ng cm^{-2}) kütlenin yapıda tutuklandığı değerlendirilmiştir. Burada önemli bir konu QCM-D analizlerinde kütle değişimlerinin hidrate (sulu) ortamda olduğu dikkate alındığında söz konusu kütle artışının su ile yıkama sonrasında yapıya tutunmuş olan sudan kaynaklanma olasılığı da bulunmaktadır. Ancak net olarak bu sonuçlar, metanol beslemesi sırasında ve sonrasında çok tabakalı film yapısında herhangi bir yapısal bozunma meydana gelmediğini ve hem metanol

varlığında hem de su ile yıkansa dahi 10×10^{-6} değerinin üzerindeki disipasyon sonuçlarının oluşan film tabakasının esnek olduğunu göstermektedir [171–173].

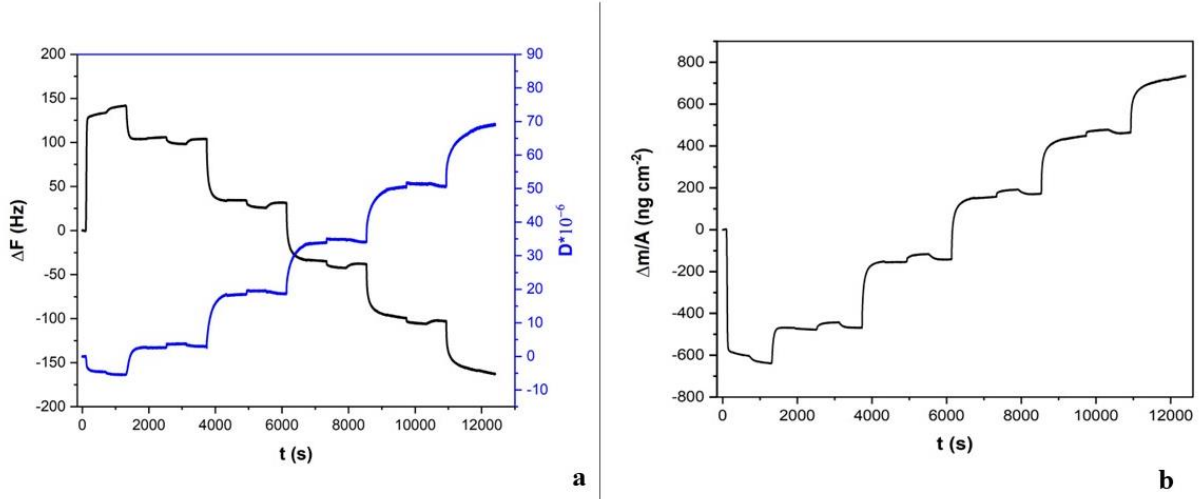


Şekil 4.26: (PEI-PSS)₅-Q film tabakasının metanol ve suya karşı kararlılığının incelenmesi.

4.2.2.2. (PEI-Nafion)₅/Q Çok Tabakalı Filme Ait Sonuçlar

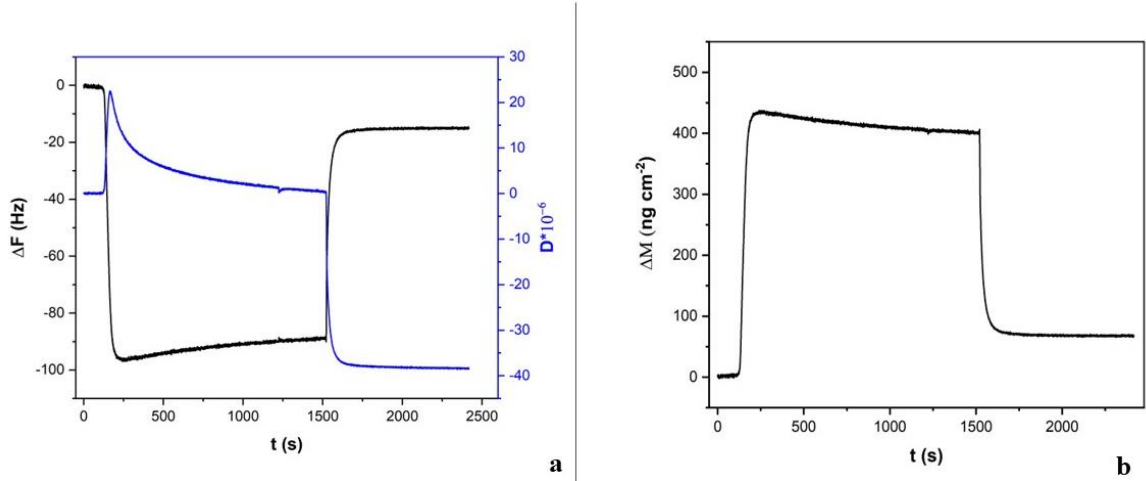
(PEI-Nafion)₅/Q film tabakasının gelişimi QCM-D cihazı ile takip edilmiş olup film oluşumu sırasında frekans, disipasyon ve sensör yüzeyinde adsorplanan madde miktarının değişimini gösteren grafikler Şekil 4.27’de verilmiştir. Sensör yüzeyine sırası ile transfer edilen PEI ve Nafion moleküllerinin elektrostatik etkileşimde bulunarak yüzeyde adsorplandığı frekans ve disipasyon değerlerinin değişiminden anlaşılmakta olup artan tabaka sayısı ile frekans değerlerinin azalarak -160 Hz’e kadar düştüğü, disipasyon değerinin ise artarak 69×10^{-6} ’ya ulaştığı belirlenmiştir. İlgili frekans değeri kullanılarak ampirik formülden 5 çift tabaka kaplama sonunda sensör yüzeyinde adsorplanan madde miktarının 733 ng cm^{-2} olduğu Şekil 4.54 (b)’den tespit edilmiş olup bu değişim sensör yüzeyinde film tabakasının başarılı bir şekilde oluştuğunu sergilemektedir. Bölüm 4.5.1’de elde edilen (PEI-PSS)₅/Q filme göre (PEI-Nafion)₅/Q filmde adsorplanan madde miktarı daha düşük olup bu durum kullanılan Nafion çözeltisinin düşük konsantrasyonuna atfedilebilir. Bu çalışmalarda Nafion çözeltisinin konsantrasyonu 10^{-4} M olarak özellikle tercih edilmiş olup kullanılan pozitif yüklü polielektrolite benzer şekilde 10^{-2} M olacak şekilde kullanıldığında frekans değerlerinin -2000 Hz üzerine çıktığı ve adsorbe olan kütle miktarının yaklaşık 9000 ng cm^{-2} olduğu belirlenmiştir. Ancak QCM-D tekniğinde frekans değişiminin 1000 Hz üzerinde olması durumunda tekrarlanabilir sonuçlar elde edilemediğinden anlamlı bulunmamaktadır. Bu sebeple tez

kapsamında gerçekleştirilen çok tabakalı film hazırlama çalışmalarında Nafion konsantrasyonu 10^{-4} M olarak revize edilmiş ve bu şekilde çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.27: QCM-D cihazı ile (PEI-Nafion)_{5-Q} film gelişiminin zamana bağlı olarak a) frekans, disipasyon ve b) adsorplanan madde miktarı ile takibi.

QCM-D cihazı ile sensör yüzeyinde elde edilen (PEI-Nafion)_{5-Q} film tabakasının metanol çözeltisine karşı davranışlarının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen denemede elde edilen grafikler **Şekil 4.28**'de verilmiştir. (PEI-Nafion)_{5-Q} film tabakasından 10 M metanol çözeltisi geçişi ile frekans değeri keskin bir düşüşle -95 Hz olmuş devam eden metanol çözeltisi geçişi ile -89 Hz değerinde dengeye gelerek sabit kalmıştır. Metanol çözeltisi geçişi ile frekans değerlerinde gözlenen bu azalmaya karşın disipasyon değerleri başlangıçta hızlı bir yükseliş ile 22×10^{-6} olurken devam eden metanol geçişi ile azalarak $0,88 \times 10^{-6}$ değerinde sabitlenmiştir. Metanol çözeltisinin geçişi ile (PEI-Nafion)_{5-Q} film tabakasında yapısal herhangi bir bozunma meydana gelmediği ve sensör yüzeyinde film tabakası tarafından 400 ng cm^{-2} olmak üzere metanol çözeltisinin adsorplandığı belirlenmiştir. Çok tabakalı film yapısının metanol çözeltisi ile muamelesinin ardından ultra saf su geçirildiğinde frekans değerinin -14 Hz değerine ulaştığı, disipasyon değerinin ise -38×10^{-6} 'ya düştüğü saptanmıştır. Su geçişi ile frekans ve disipasyon değerlerinde gözlenen değişimlerden sensör yüzeyinden bir miktar metanolün uzaklaştığı görülmekle birlikte sensör yüzeyindeki (PEI-Nafion)_{5-Q} bozunması gibi bir durum gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.28: (PEI-Nafion)_{5-Q} film tabakasının metanol ve suya karşı kararlılığının incelenmesi.

4.3. HARMAN YAPILI VE NAFION ESASLI ÇOK TABAKALI KOMPOZİT MEMBRANLARIN SEÇİCİLİK SONUÇLARI

DMYH'lerin elektrolit kısmında kullanılacak olan membranlarda bulunması gereken en önemli iki özellik yüksek proton iletkenliği ve düşük metanol geçirgenliğidir. Hedeflenen kriterleri sağlamak için uygulanan yaklaşıma bağlı olarak proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği artma/azalma/aynı kalma eğilimlerinden birine sahip olabilmektedir. Bu nedenle, membranların yakıt hücrede uygulanabilirliğini değerlendirebilmek için “seçicilik” olarak adlandırılan ve proton iletkenliği/metanol geçirgenliği oranı ile hesaplanan bir değerden faydalanılmaktadır [174,175]. Tez çalışmasında hazırlanan tüm membranların (harman yapılı polimer elektrolit membranlar ve çok tabakalı kompozit membranlar) proton iletkenlikleri ve ölçülebilir durumuna bağlı olarak metanol geçirgenliklerinin belirlenmesinin ardından membran seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Tez kapsamında birinci yaklaşıma göre hazırlanan sPEEK 100 ve harman yapılı PEM'lerden sPEEK30-PVDF70 ve sPEEK40-TPU60 membranlar için seçicilik değerleri sırasıyla 5919, 12251 ve $4,7 \times 10^8$ S s cm⁻³ olarak hesaplanmıştır. Bu harman yapılı membranların seçicilik değerinin SPEEK100'e göre büyük oranda ve belirgin şekilde yüksek olmasının DMYH uygulamaları için oldukça ümit verici olduğu sonucuna varılmıştır. Bahsedilen harman yapılı PEM'lerde farklı kompozisyonlarda sPEEK, PVDF ve TPU kullanımları denenmiş olsa da artan sPEEK veya PVDF kullanımlarına bağlı olarak hazırlanan membranların metanol geçirgenlik denemeleri sırasında delinme, boyutsal kararlılıkta değişim ve faz ayrımına bağlı olarak heterojen bir yapı gibi problemler meydana gelmiştir. Bu sebeple, yukarıda verilen membranlar içerisinde sPEEK40-TPU60

membran en iyi sonuca sahip olduğu belirlenmiş olup literatür ile karşılaştırıldığında rekabet edebilir hatta daha üstün olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

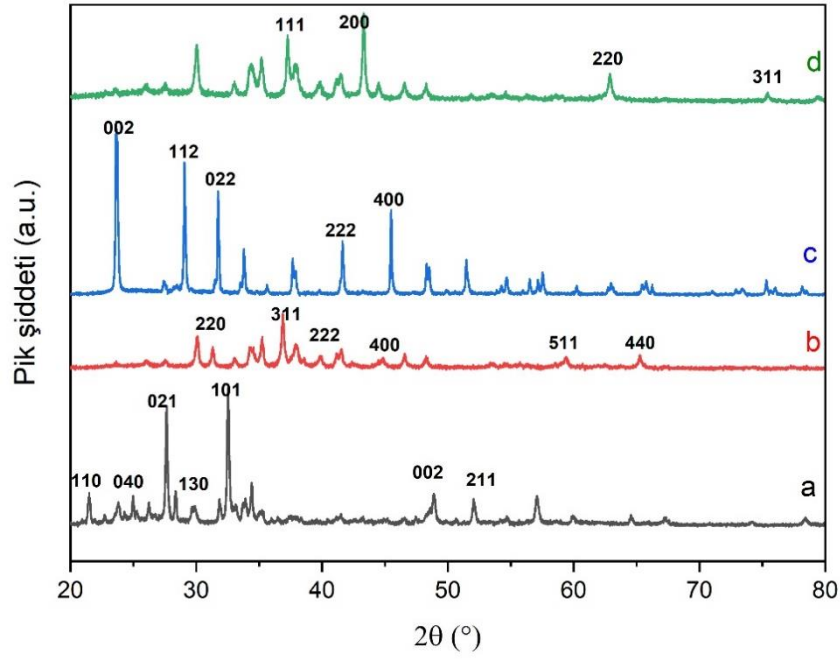
Tezde kullanılan ikinci yaklaşıma göre hazırlanan 5-10,5 tabaka PEI-PSS ile kaplanmış N117 membranlar için seçicilik değerleri $415-2196 \text{ S s cm}^{-3}$ arasında değişmekte olup en yüksek değer 10 tabaka PEI-PSS ile kaplanan N117 membrana aittir. N117 esaslı çok tabakalı kompozit membranın seçicilik değerinin harman yapıları polimerik membranlara göre düşük olmasının ana nedeni N117 gibi gözenekli ve oldukça hidrofilik bir destek üzerinde geliştirilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Yukarıda ifade edildiği şekilde çözeltiden dökme yöntemi ile gözeneksiz ve yoğun bir şekilde hazırlanan membranların metanol geçirgenliklerinin oldukça düşük olması beklenen ve gözlenen bir durum olup tezde hazırlanan harman yapıları ürünlerde de bu sonuç doğrulanmıştır. Benzer şekilde N212 esaslı tabakalı kompozit membranların metanol geçirgenlik değerlerinin oldukça düşük olması da (tez kapsamında belirlenememiş) bu değerlendirmeyi desteklemektedir. Özetle, DMYH uygulamaları için membran seçicilik değerleri dikkate alındığında sPEEK40-TPU60 ve N212 esaslı tabakalı kompozit membranların daha ümit verici sonuçlar gösterdiği değerlendirilmiştir.

4.4. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

DMYH anot katalizörü olarak kullanılmak üzere farklı metal oksit-karbon destek malzemeleri üzerinde etilen glikol yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-Ru ikili katalizörlerinin özelliklerini incelemek amacıyla XRD analizleri ve elektrokimyasal testler (döngüsel voltametri ve kronoamperometri) gerçekleştirilmiştir.

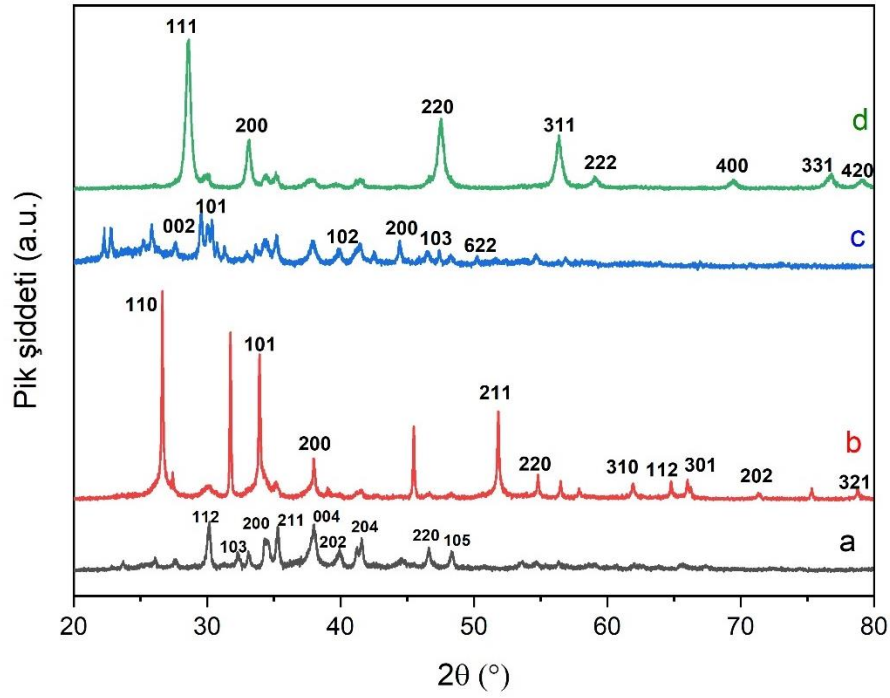
4.4.1. XRD Analizi Sonuçları

İki aşamada gerçekleştirilen katalizör sentezinde ilk olarak metal oksit-C destek malzemeleri sentezlenmiş, takiben bu destek malzemeleri ile Pt ve Ru başlangıç maddelerinin reaksiyonu sonucunda katalizörler elde edilmiştir. Hazırlanan metal oksit-C destek malzemeleri ve katalizörlere XRD analizleri uygulanarak ilgili kırınım grafikleri Şekil 4.29-4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.29: a) $\text{MoO}_3\text{-C}$, b) Co_3O_4 , c) $\text{WO}_3\text{-C}$ ve d) NiO-C destek malzemelerine ait XRD kırınım grafikleri.

Şekil 4.29 ve **Şekil 4.30**'daki XRD grafiklerinde $\text{MoO}_3\text{-C}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}$, $\text{WO}_3\text{-C}$ NiO-C , $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-C}$ $\text{SnO}_2\text{-C}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-C}$ ve $\text{CeO}_2\text{-C}$ yapılarında bulunan metal oksit bileşiklerine ait karakteristik pikler ve bunlara karşılık gelen Miller indisleri yer almaktadır. Destek malzemelerindeki metal oksit bileşiklerine ait piklerin konumları literatürde yer alan aynı bileşiklerin XRD sonuçları ile de karşılaştırılmış ve sonuçların benzer olduğu görülmüştür [176–193]. Destek malzemelerine ait XRD bulgularına göre sol-jel yöntemi ile metal oksit yapılarının başarıyla sentezlendiği ve kalsinasyon işleminin yeterli olduğu belirlenmiştir.



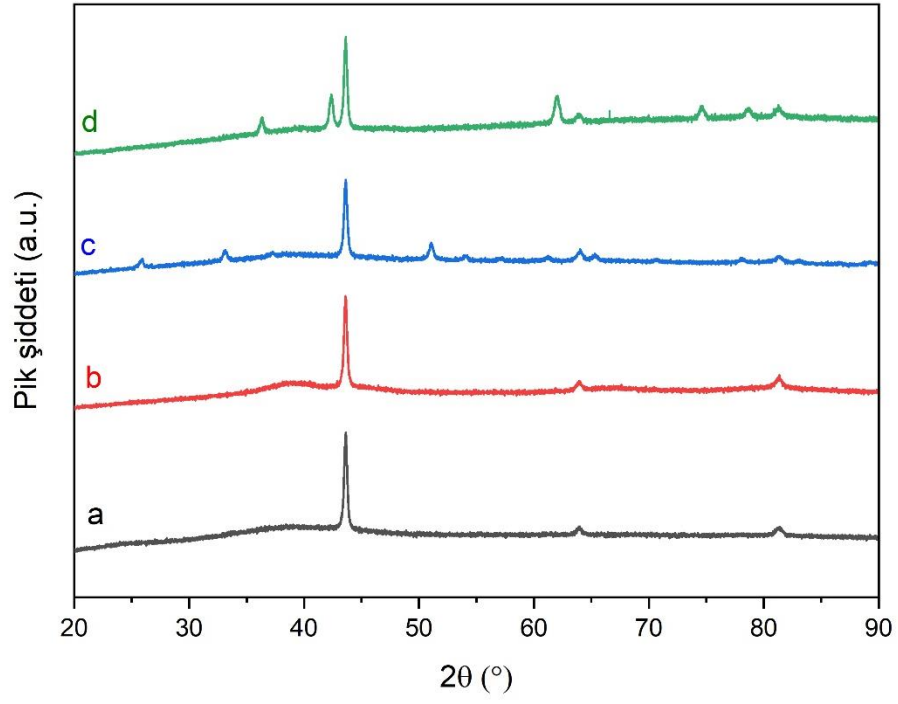
Şekil 4.30: a) $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-C}$, b) SnO_2 , c) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-C}$ ve d) $\text{CeO}_2\text{-C}$ destek malzemelerine ait XRD kırınım grafikleri.

Metal oksit-C destek malzemelerinin XRD kırınım pikleri ve Bölüm 3.2.2.1’de verilen Denklem 3.7’deki Scherer eşitliğinden yararlanılarak kristalit boyutları hesaplanmış ve **Tablo 4.4**’te nm cinsinden verilmiştir. Metal oksit çeşidine bağlı olarak kristalit boyutlarının 20-69 nm arasında değiştiği görülmektedir. Destek malzemelerinin kristalit boyutları katalizörlerde yüzey alanı, aktivite, elektrokimyasal dayanıklılık gibi özellikleri etkileyebilmektedir. Daha küçük kristalit boyutu daha yüksek yüzey alanı sağlayarak Pt ve Ru parçacıklarının daha iyi dağılmasına destek olurken bu sayede katalizörün aktivitesi de artmaktadır. Büyük kristalit boyutlarında ise düşük yüzey alanı ve azalan aktif site sayısına bağlı olarak düşük aktivite görülmektedir. Ancak çok küçük kristalitlerin çalışma koşullarına bağlı olarak sinterleme veya aglomerasyon eğilimlerinin olması, katalizörün mekanik dayanıklılığı bakımından dezavantajlara neden olabilmektedir [194–196].

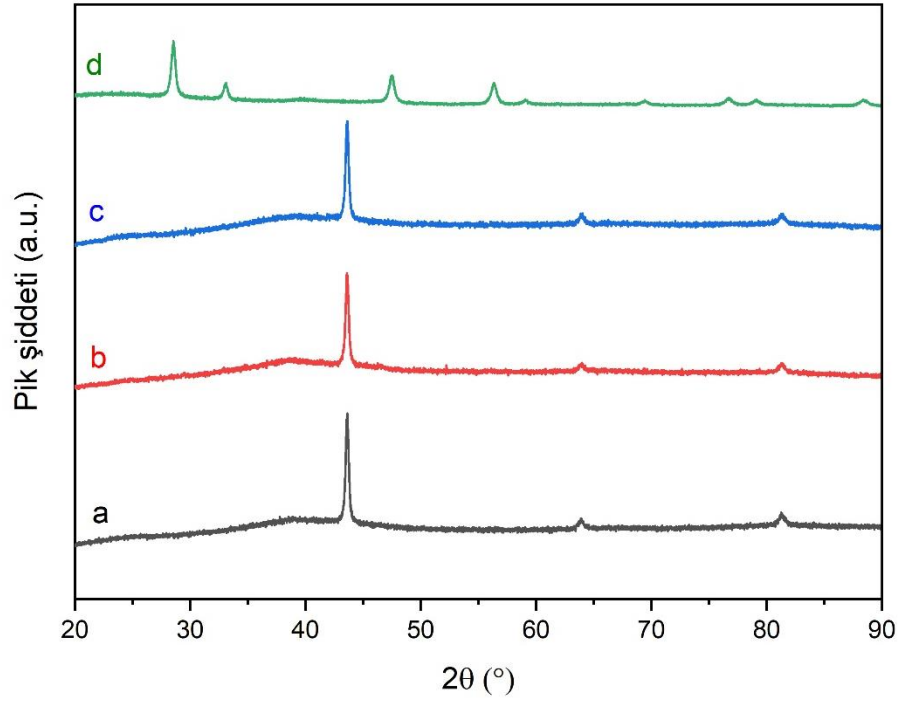
Tablo 4.4: Destek malzemelerinin kristalit boyutları.

Katalizör desteği	Kristalit boyutu (nm)
CeO ₂ -C	20,7
Co ₃ O ₄ -C	42,4
La ₂ O ₃ -C	27,7
MoO ₃ -C	46,7
NiO-C	43,2
SnO ₂ -C	68,8
WO ₃ -C	41
Mn ₃ O ₄ -C	29,8

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de ise hazırlanan metal oksit-C destekli PtRu katalizörlerine ait XRD grafikleri yer almaktadır. Literatüre göre Pt metalinin karakteristik XRD pikleri 39,8° (111), 46,2° (200), 67,5° (220), 81,3° (311) ve 86° (222)’de ve Ru metalinin karakteristik XRD pikleri ise 38,4° (100), 42,2° (002), 44° (101), 58,3° (102) ve 69° (110)’de görülmektedir [197]. Alaşım durumunda, pikler alaşımdaki elementlerin bireysel pozisyonlarına yakın olmakla birlikte konumları ve genişlikleri değişkenlik gösterebilmektedir. PtRu alaşımı için karakteristik XRD pikleri genellikle Pt’nin yüzey merkezli kübik (fcc) yapısındaki piklerine yakın ancak biraz kaymış pozisyonlarda gözlenmektedir. PtRu/CeO₂-C hariç tez kapsamında hazırlanan diğer katalizörlerin tümünün XRD grafiklerinde ~43,5°, 64,3° ve 81,3°’lik 2θ değerlerinde piklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Gözlenen bu piklerin PtRu alaşımına ait olduğu değerlendirilmektedir. PtRu/CeO₂-C katalizörde ise Pt/Ru’ya ait bir pik gözlenmemiş olup oluşan pikler CeO₂ ‘nin karakteristik pikleri olarak değerlendirilmiştir. Literatürde CeO₂ destekli Pt katalizörlerin hazırlandığı bir çalışmada da katalizörlere uygulanan XRD analizinde Pt’den kaynaklanan bir pikin gözlenmediği tespit edilmiş olup ilgili çalışmada bu durumla ilgili bir açıklama sunulmamıştır [198]. Metal oksit-C destekli PtRu katalizörlerin XRD verileri ve Scherer denklemi kullanılarak katalizörlerin parçacık boyutları hesaplanmış ve metal oksit türüne bağlı olarak 1,9-6,9 nm arasında olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.31: a) PtRu/MoO₃-C, b) PtRu/Co₃O₄, c) PtRu/WO₃-C ve d) PtRu/NiO-C katalizörlerine ait XRD kırınım grafikleri.



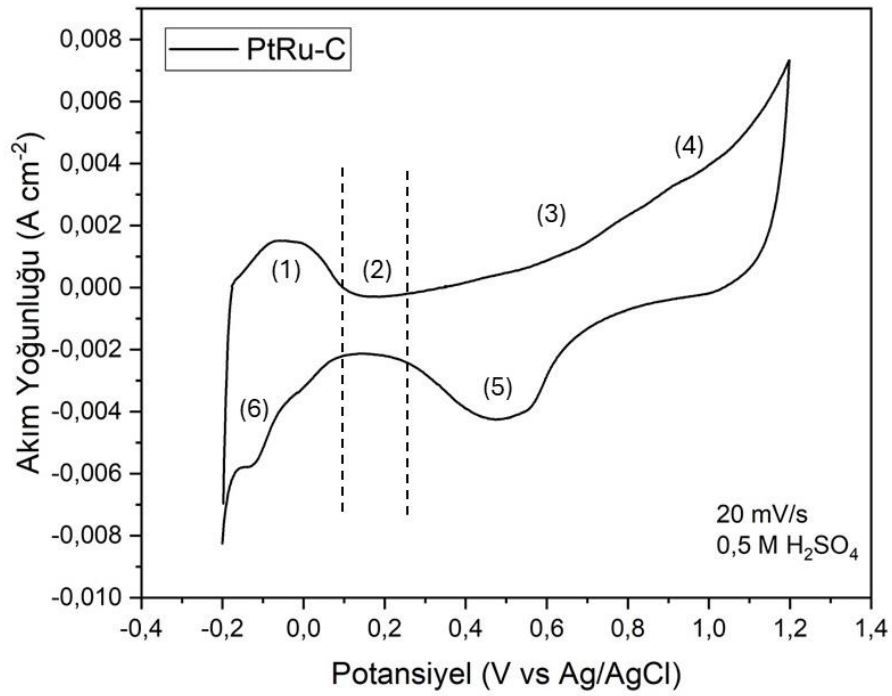
Şekil 4.32: a) PtRu/Mn₃O₄-C, b) PtRu/SnO₂, c) PtRu/La₂O₃-C ve d) PtRu/CeO₂-C katalizörlerine ait XRD kırınım grafikleri.

4.4.2. Döngüsel Voltametri Analizi Sonuçları

Tez çalışmasında hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal özelliklerini tespit etmek amacıyla geometrik alanı $0,19625 \text{ cm}^2$ olan camı karbon elektrot yüzeyine katalizör mürekkebinden $50 \mu\text{L}$ damlatılarak kurutulmuştur. Elektrot yüzeyinde bulunan Pt miktarı $32,5 \mu\text{g}$, Ru miktarı ise $17,5 \mu\text{g}$ 'dır.

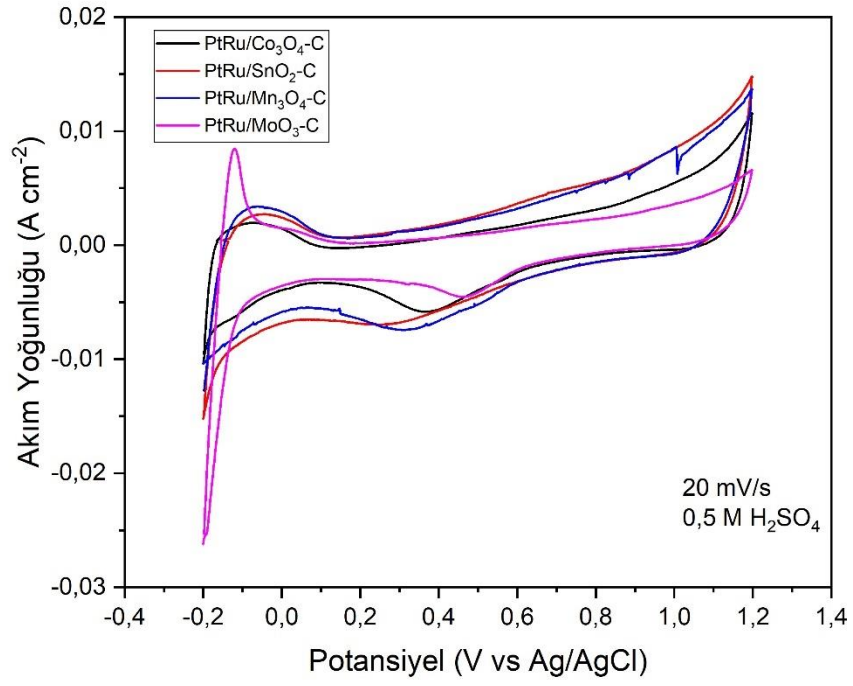
4.4.2.1. H_2SO_4 Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Döngüsel Voltametri Analizi Sonuçları

Katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanlarını tespit etmek amacıyla $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içinde 20 mV s^{-1} tarama hızı ile gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerinde elde edilen grafikler **Şekil 4.33- 4.35**'te verilmiştir. PtRu/C katalizörün döngüsel voltametri analizinden elde edilen grafik **Şekil 4.33**'te gösterilmiş olup eğri üzerinde çeşitli bölgeler tanımlanmıştır. Ölçümün gerçekleştirildiği ortamda redoks aktif türler bulunmadığı için gözlemlenen akım-potansiyel davranışı katalizör yüzeyinde hidrojen ve oksijen tabakalarının (ad-layer) oluşması ve yok olması ile tanımlanmaktadır. Figürde "1"den "6"ya kadar numaralandırılmış bölgeler katalizör yüzeyinde meydana gelen farklı prosesleri tanımlamak için kullanılmıştır. Pozitif yönlü taramada oluşan ve "1" ile gösterilen bölge katalizör yüzeyine adsorplanan hidrojenin desorpsiyonunu temsil eder ve bu bölgenin integralinin alınmasıyla elde edilen yük $Q_{\text{H-des}}$ ile gösterilir. Eğride yaklaşık $0,1-0,3 \text{ V}$ arasına karşılık gelen ve "2" ile temsil edilen bölge çift tabaka olarak adlandırılır. (3) ve (4) ile gösterilen kısımlar anodik kısım olarak tarif edilmektedir ve bu bölgede katalizör yüzeyinde OH ve O oluşumunun meydana geldiği reaksiyonların gerçekleştiğini gösterir. "4" numaralı bölgeden sonra oksijen gazı oluşumu baskın hale gelir ve hemen ters yönde tarama meydana gelir. Negatif yönlü taramada olduğu görülen ve "5" numara ile gösterilen bölgede oksit tabakasının indirgenmesi gerçekleşir. Katodik taramada "6" ile gösterilen bölgede ise protonların indirgenmesiyle hidrojen atomlarının adsorpsiyonu meydana gelir ve bu bölgenin integralinin alınmasıyla elde edilen yük $Q_{\text{H-ads}}$ ile gösterilir [199].

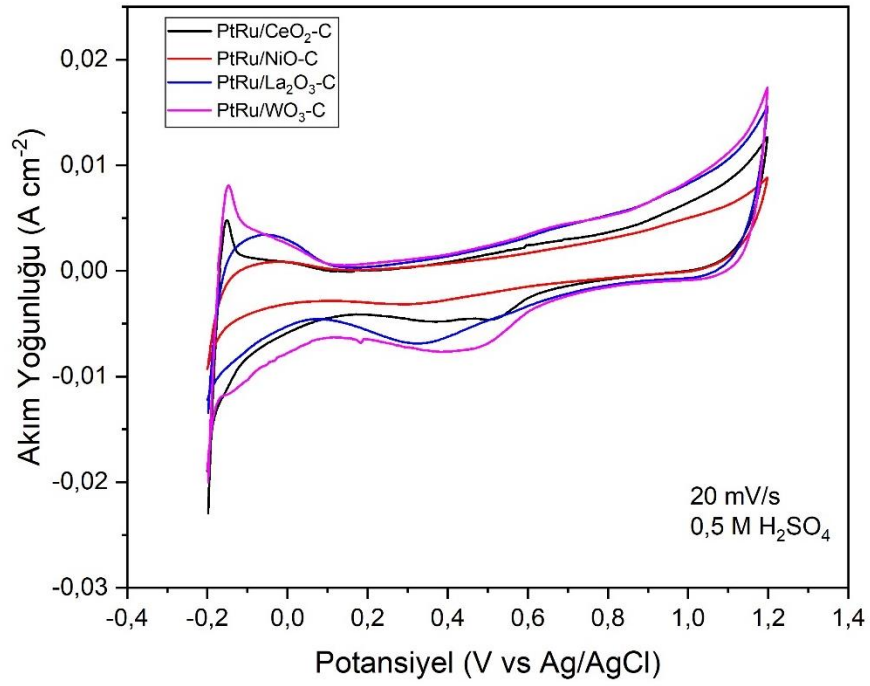


Şekil 4.33: PtRu/C katalizörün 20 mV s^{-1} tarama hızında ve $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 'te gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizine ait grafik.

$0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içinde katalizörlerin akım-potansiyel davranışını açıklamak için PtRu-C katalizörüne ait voltametri eğrisi örnek olarak kullanılmış olup diğer katalizörler için elde edilen eğriler **Şekil 4.34** ve **Şekil 4.35**'te gösterilmiştir. Metal oksit-karbon destekli PtRu katalizörlere ait voltametri eğrileri ve bu eğrilerdeki bölgelerin PtRu/C ile benzer olduğu görülmektedir. Elde edilen eğrilerde (1) numaraya karşılık gelen bölgelerin alanları, Echem Analyst yazılımından yararlanılarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu değerler aynı zamanda hidrojen desorpsiyon bölgesindeki $Q_{\text{H-des}}$ değerlerine karşılık gelmekte olup tez kapsamında sentezlenen katalizörler için $0,64\text{-}3,80 \text{ mC}$ arasında değişiklik göstermiştir. Her katalizör için bulunan $Q_{\text{H-des}}$ değerleri ve bölüm 3.2.2.2'de verilen Denklem 3.8 kullanılarak katalizörlerin elektrokimyasal yüzey aktif alanları (EAYA) hesaplanmış ve **Tablo 4.5**'te verilmiştir.



Şekil 4.34: PtRu/Co₃O₄-C, PtRu/SnO₂-C, PtRu/Mn₃O₄-C ve PtRu/MoO₃-C katalizörlerin 20 mV s⁻¹ tarama hızında ve 0,5 M H₂SO₄'te gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizine ait grafikler.



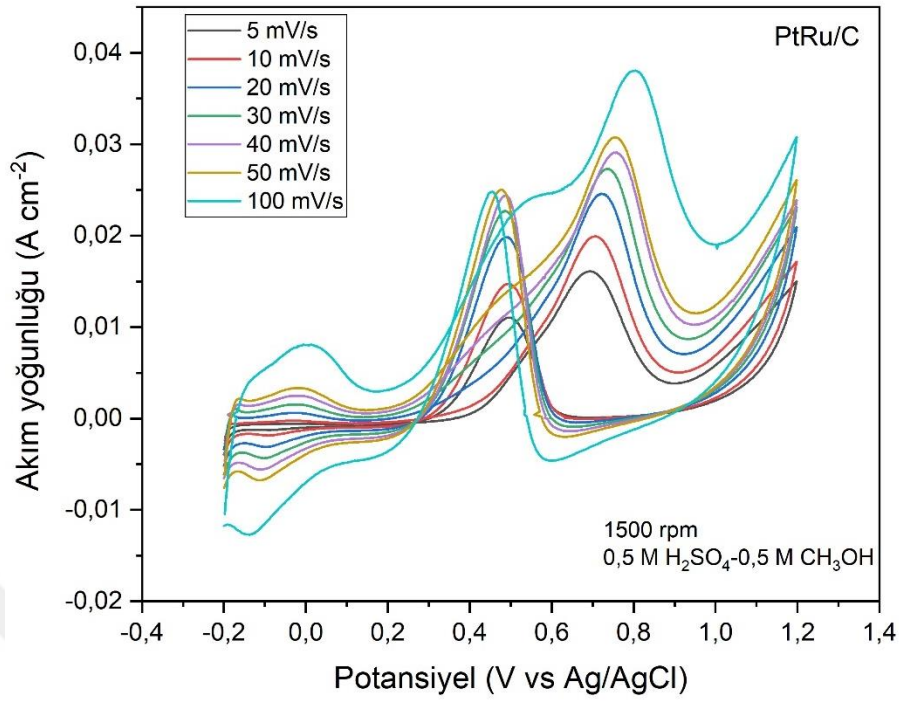
Şekil 4.35: PtRu/CeO₂-C, PtRu/NiO, PtRu/La₂O₃-C ve PtRu/WO₃-C katalizörlerin 20 mV s⁻¹ tarama hızında ve 0,5 M H₂SO₄'te gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizine ait grafikler.

Tablo 4.5: Katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları.

Katalizör	EAYA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
PtRu/C	55,7
PtRu/Co ₃ O ₄ -C	34,1
PtRu/SnO ₂ -C	13,1
PtRu/Mn ₃ O ₄ -C	44,6
PtRu/MoO ₃ -C	48,9
PtRu/CeO ₂ -C	18,8
PtRu/NiO-C	9,4
PtRu/La ₂ O ₃ -C	28,8
PtRu/WO ₃ -C	57,6

4.4.2.2. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Döngüsel Voltametri Analizi Sonuçları

Metanol elektro-oksidasyonunu karakterize etmek için ise katalizörlerin 0,5 M metanol içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde ve 5-100 mV s^{-1} arasında değişen tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait eğriler **Şekil 4.36-4.44** arasında verilmektedir. Elde edilen eğrilerde her katalizör için tarama hızına bağlı olarak farklı potansiyel değerlerinde olmakla birlikte hem pozitif hem de negatif yöndeki taramada piklerin olduğu gözlemlenmiştir. Pozitif tarama yönünde yaklaşık 0,7-0,8 V arasında oluşan pik metanol oksidasyonuna ait olup bu pikin akımı I_i karşılık gelen potansiyel değeri ise V_i ile temsil edilmektedir. Negatif tarama yönünde yaklaşık 0,4-0,5 V arasında görülen pik ise indirgenme reaksiyonuna ait olup pikin akımı I_g ve karşılık geldiği potansiyel V_g ile sembolleri ile temsil edilmektedir. Her katalizöre ait bu değerler farklı tarama hızları için tespit edilmiş olup ayrıca katalizörlerin I_i/I_g oranları hesaplanmıştır. I_i/I_g oranının katalizörün karbonlu türlerin birikmesine karşı olan toleransını gösterdiği ve bu oranın yükselmesi ile metanolün karbondioksite oksidasyonunun daha iyi gerçekleştiği ve katalizör yüzeyinde daha az karbonlu türün biriktiği bildirilmektedir. Ayrıca anodik bölgede yaklaşık 0,7 V potansiyelde pik veren eğrinin altındaki alanın integrali alınarak bu bölgedeki yük (Q_i) mC cinsinden bulunmuştur. **Şekil 4.36-4.44**'te yer alan voltametri eğrilerinden yararlanılarak her katalizör için bu değerlerin tümü bulunmuş ve **Tablo 4.6- 4.14**'te verilmiştir.

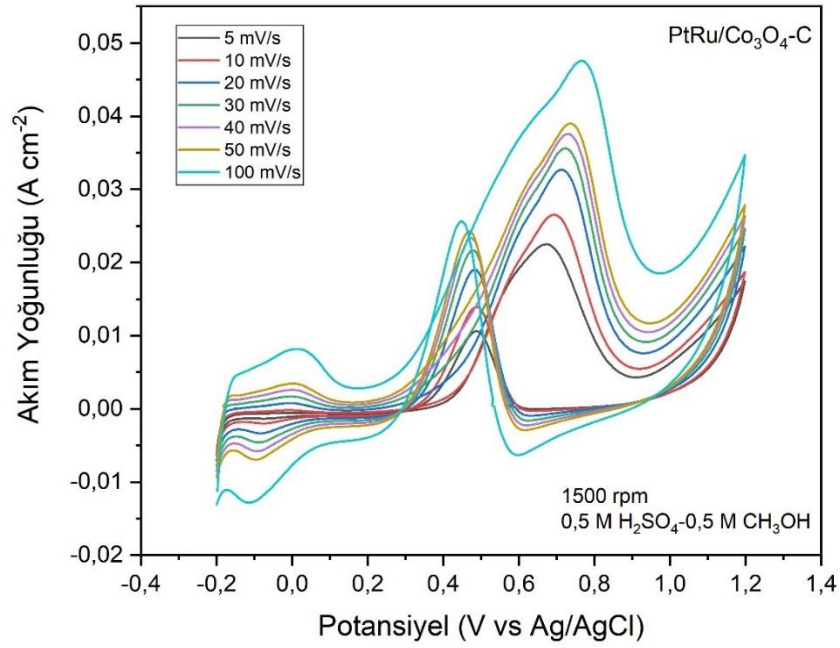


Şekil 4.36: PtRu/C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

Şekil 4.36’da PtRu/C’ye ait voltametri eğrilerinden tarama hızına bağlı olarak katalizörün maksimum akım yoğunluğunun 16-38 mA cm⁻² arasında değiştiği görülmektedir. Tespit edilen bu maksimum akım yoğunluğu değerlerinin karşılık geldiği potansiyel değerleri ise 0,69-0,8 V olarak belirlenmiştir. Katalizörün hesaplanan I_i/I_g oranları tarama hızına bağlı olarak küçük değişiklikler gösterdiği ve 1,19-1,53 aralığında olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.6: PtRu/C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I_i (mA)	V_i (V)	I_g (mA)	V_g (V)	I_i/I_g	Q_i (mC)
5	3,16	0,69	2,17	0,49	1,46	126
10	3,91	0,71	2,89	0,50	1,35	71,7
20	4,83	0,72	3,90	0,49	1,24	43,8
30	5,36	0,74	4,46	0,49	1,20	34,9
40	5,71	0,75	4,79	0,49	1,19	28,9
50	6,04	0,75	4,92	0,48	1,23	22,4
100	7,47	0,8	4,87	0,46	1,53	13,8

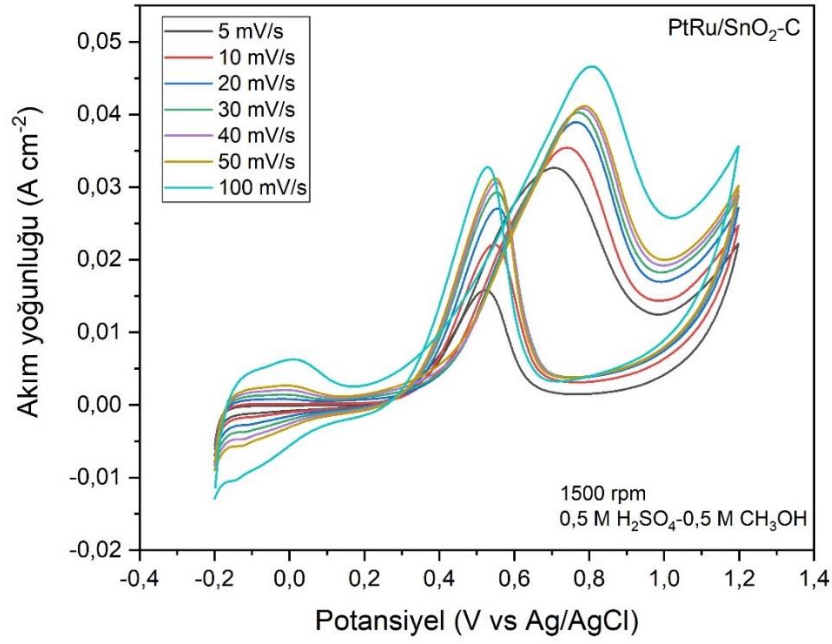


Şekil 4.37: PtRu/Co₃O₄-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

Şekil 4.37’de PtRu/Co₃O₄-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarındaki voltametri eğrilerinden katalizörün maksimum akım yoğunluğu değerlerinin PtRu/C katalizöre göre daha yüksek olduğu ve tarama hızına bağlı olarak 22,5-47,6 mA cm⁻² aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Bu maksimum akım yoğunluklarına karşılık gelen potansiyel değerlerinin PtRu/C katalizöre göre bir miktar azaldığı belirlenirken ve I_i/I_g oranlarının ise iyileştiği görülmüştür.

Tablo 4.7: PtRu/Co₃O₄-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I _i (mA)	V _i (V)	I _g (mA)	V _g (V)	I _i /I _g	Q _i (mC)
5	4,41	0,67	2,08	0,49	2,12	194,3
10	5,21	0,69	2,73	0,49	1,91	107,9
20	6,42	0,71	3,74	0,48	1,72	66,9
30	6,99	0,72	4,25	0,48	1,64	50,9
40	7,38	0,73	4,58	0,48	1,61	40,75
50	7,65	0,73	4,76	0,47	1,61	34,7
100	9,34	0,76	5,03	0,45	1,86	22,7

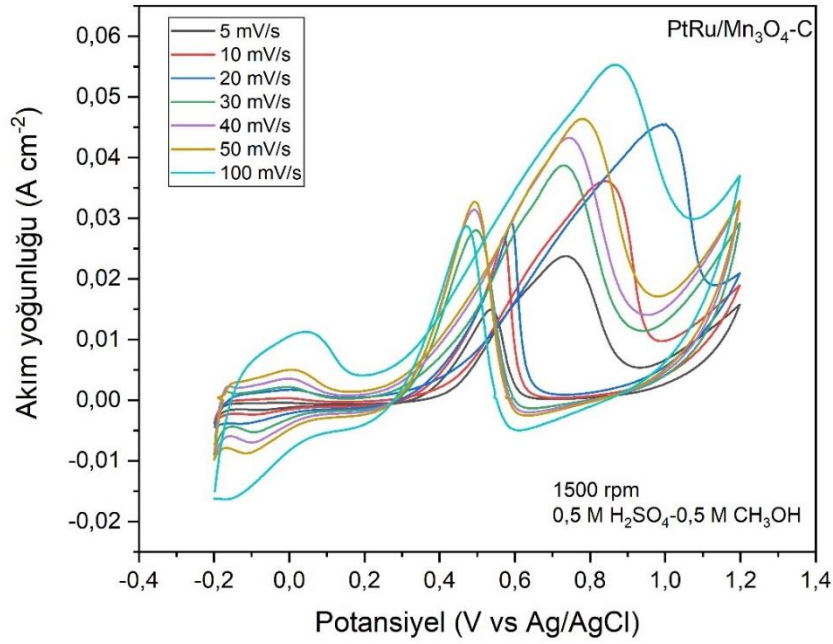


Şekil 4.38: PtRu/SnO₂-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

PtRu/SnO₂-C katalizör için **Şekil 4.38**'de verilen voltametri eğrilerinden akım yoğunluklarının 32,7-46,6 mA cm⁻² arasında değiştiği tespit edilmiştir. Aynı tarama hızlarında PtRu/C'den elde edilen akım yoğunlukları ile karşılaştırıldığında PtRu/SnO₂-C katalizörün daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmekle birlikte SnO₂ ilavesinin metanol oksidasyonu reaksiyonunda olumlu bir etkisinin olduğu değerlendirilmektedir.

Tablo 4.8: PtRu/SnO₂-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I _i (mA)	V _i (V)	I _g (mA)	V _g (V)	I _i /I _g	Q _i (mC)
5	6,41	0,71	3,1	0,52	2,07	323,4
10	6,95	0,74	4,34	0,54	1,60	156,3
20	7,65	0,76	5,31	0,55	1,44	78,2
30	7,90	0,77	5,74	0,55	1,38	51,5
40	8,02	0,78	6	0,56	1,34	37,8
50	8,08	0,78	6,12	0,55	1,32	29,1
100	9,15	0,8	6,43	0,53	1,42	16,5

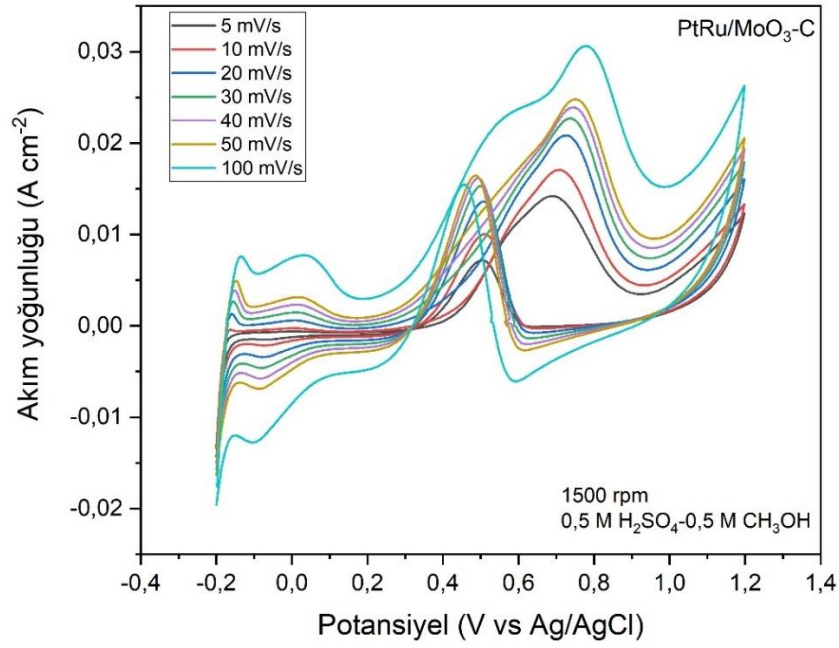


Şekil 4.39: PtRu/Mn₃O₄-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

PtRu/Mn₃O₄-C katalizörün **Şekil 4.39**'da verilen voltametri eğrileri incelenmiş ve 23,7-55,3 mA cm⁻² arasında olduğu gözlenen maksimum akım yoğunluklarına karşılık gelen potansiyel değerlerinin 0,73-1 V arasında değişen daha yüksek değerlere kaymış olduğu tespit edilmiştir. PtRu/C katalizöre göre I_i/I_g değerlerinde önemli bir değişiklik olmamakla birlikte elde edilen maksimum akım yoğunluklarının PtRu/C katalizöre göre yaklaşık %45 kadar arttığı belirlenmiştir.

Tablo 4.9: PtRu/ Mn₃O₄-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I _i (mA)	V _i (V)	I _g (mA)	V _g (V)	I _i /I _g	Q _i (mC)
5	4,66	0,73	2,93	0,54	1,59	203,8
10	7,09	0,84	5,28	0,57	1,34	165,4
20	8,94	1	5,73	0,59	1,56	106
30	7,60	0,73	5,50	0,50	1,38	54,8
40	8,50	0,74	6,16	0,49	1,38	46,7
50	9,10	0,77	6,42	0,49	1,42	40,9
100	10,85	0,87	5,27	0,47	2,06	25,6

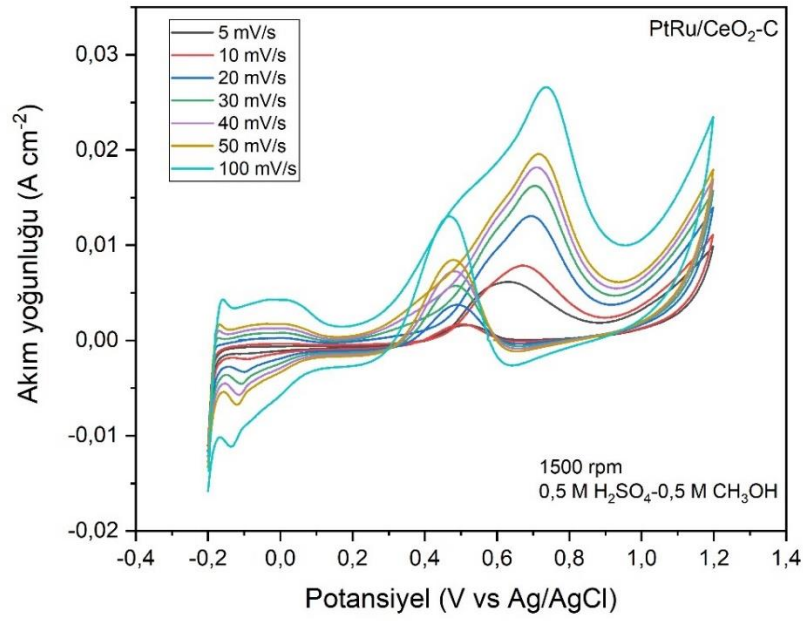


Şekil 4.40: PtRu/MoO₃-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

Şekil 4.40'ta bulunan voltametri eğrilerinde PtRu/MoO₃-C katalizörünün 0,69-0,78 V potansiyel aralığında görülen maksimum akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızına bağlı olarak artış gösterdiği ve 14,2-30,6 mA cm⁻² arasında olduğu tespit edilmiştir. I_i/I_g değerlerinin 1,48-1,98 arasında olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.10: PtRu/MoO₃-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I _i (mA)	V _i (V)	I _g (mA)	V _g (V)	I _i /I _g	Q _i (mC)
5	2,79	0,69	1,41	0,50	1,98	125
10	3,35	0,71	1,97	0,51	1,70	70,6
20	4,09	0,72	2,67	0,51	1,53	41,6
30	4,46	0,74	3	0,50	1,49	31,8
40	4,69	0,75	3,16	0,49	1,48	26,2
50	4,87	0,75	3,22	0,49	1,51	22,1
100	6,01	0,78	3,04	0,46	1,98	13,9

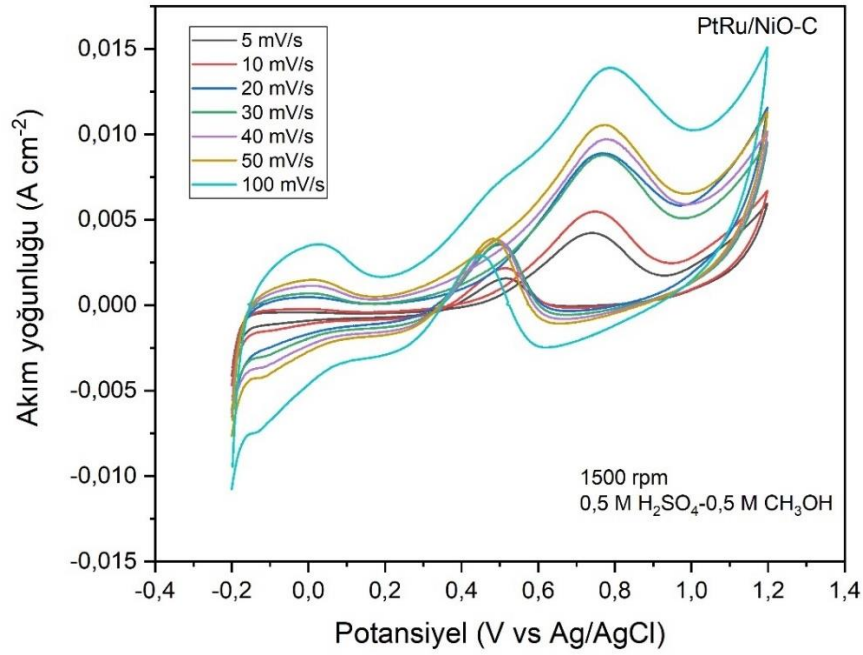


Şekil 4.41: PtRu/CeO₂-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

PtRu/CeO₂-C katalizörünün **Şekil 4.41**'de verilen voltametri eğrilerinde maksimum akım yoğunluklarının tarama hızına bağlı olarak değişmekle birlikte PtRu/C'ye göre daha düşük potansiyel değerlerinde elde edildiği görülmüştür. Katalizöre ait maksimum akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızı ile arttığı ve 6,2-26,6 mA cm⁻² arasında olduğu tespit edilmiştir. PtRu/C katalizöre göre PtRu/CeO₂-C'nin maksimum akım yoğunluğu değerlerinde büyük bir değişiklik meydana gelmediği ancak I_i/I_g oranlarının tarama hızına göre değişmekle birlikte PtRu/C'ye ait değerlerin 1,3 ila 3 katına çıktığı belirlenmiştir.

Tablo 4.11: PtRu/CeO₂-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I _i (mA)	V _i (V)	I _g (mA)	V _g (V)	I _i /I _g	Q _i (mC)
5	1,21	0,63	0,32	0,52	3,80	51,8
10	1,55	0,67	0,34	0,50	4,61	29,1
20	2,56	0,69	0,74	0,49	3,48	24,8
30	3,19	0,70	1,13	0,49	2,82	18,3
40	3,57	0,71	1,42	0,48	2,5	18,8
50	3,84	0,71	1,65	0,48	2,32	16,7
100	5,22	0,74	2,56	0,47	2,04	11,7

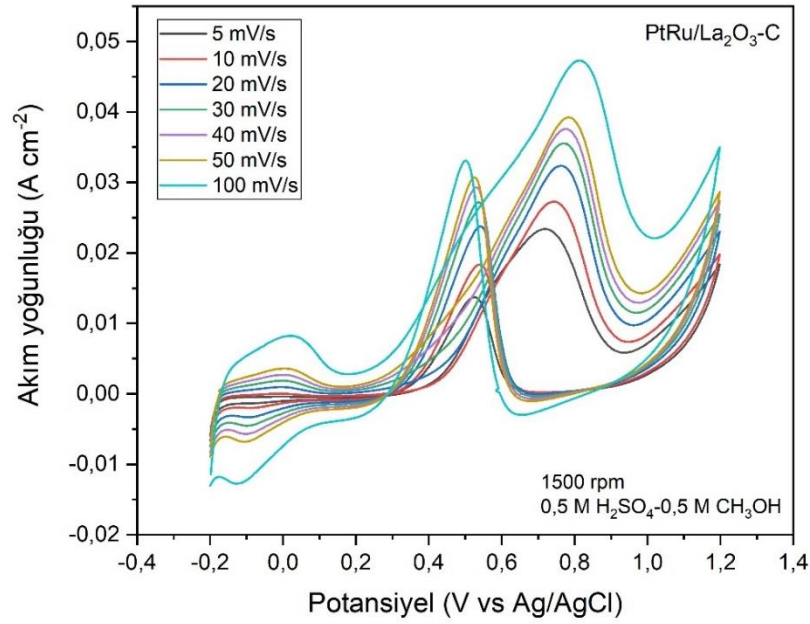


Şekil 4.42: PtRu/NiO-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

PtRu/NiO-C katalizörünün **Şekil 4.42**'de tarama hızına bağlı olarak verilen voltametri eğrilerinden maksimum akım yoğunluğu değerlerinin 4,22-13,9 mA cm⁻² arasında değiştiği tespit edilmiş ve sentezlenen katalizörler arasında en düşük akım yoğunluğuna sahip katalizör olduğu belirlenmiştir. Buna karşın NiO varlığında katalizörün I_i/I_g değerlerinin PtRu/C'ye göre artarak 2,4-4,74 arasında değiştiği görülmüştür.

Tablo 4.12: PtRu/NiO-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I_i (mA)	V_i (V)	I_g (mA)	V_g (V)	I_i/I_g	Q_i (mC)
5	0,83	0,74	0,31	0,51	2,69	29,3
10	1,08	0,75	0,43	0,51	2,53	18,6
20	1,75	0,76	0,7	0,50	2,51	12,5
30	1,72	0,77	0,72	0,50	2,40	9
40	1,90	0,79	0,75	0,49	2,53	6,9
50	2,07	0,78	0,76	0,48	2,71	6,5
100	2,73	0,79	0,58	0,45	4,74	4,3



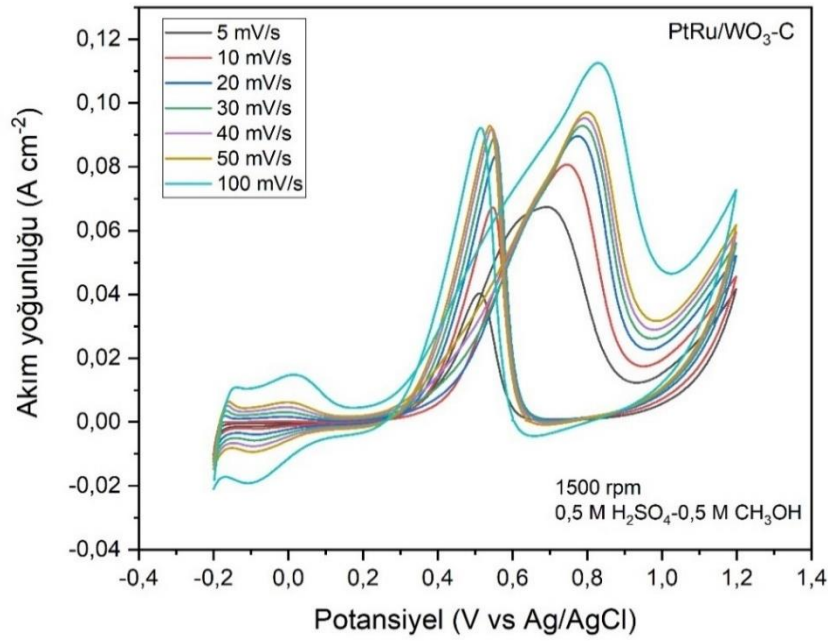
Şekil 4.43: PtRu/La₂O₃-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

Şekil 4.43'te verilen voltametri eğrilerine göre PtRu/La₂O₃-C katalizörünün 0,72-0,81 V arasındaki potansiyel değerlerinde 23,4-47,3 mA cm⁻² arasında maksimum akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. PtRu/C'ye göre daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilen bu katalizörün I_i/I_g değerleri 1,28-1,70 aralığında olup PtRu/C katalizöre ait değerler ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 4.13: PtRu/ La₂O₃-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I _i (mA)	V _i (V)	I _g (mA)	V _g (V)	I _i /I _g	Q _i (mC)
5	4,59	0,72	2,69	0,53	1,70	215,8
10	5,35	0,74	3,60	0,54	1,49	115,2
20	6,35	0,76	4,67	0,54	1,36	64
30	6,98	0,77	5,34	0,54	1,31	48,2
40	7,38	0,77	5,75	0,53	1,28	38,1
50	7,70	0,78	6,03	0,53	1,28	33,3
100	9,28	0,81	6,49	0,50	1,43	20,7

Sentezlenen katalizörler içinde maksimum akım yoğunluğu değerleri en yüksek olan PtRu/WO₃-C katalizöre ait voltametri eğrileri **Şekil 4.44**'te sunulmuştur. 5-100 mV/s tarama hızı aralığında bu katalizörün maksimum akım yoğunluğu değerlerinin 67,4-112,6 mA cm⁻² arasında olduğu tespit edilmiştir. Katalizördeki WO₃ varlığının metanol oksidasyonu reaksiyonu üzerinde etkili olduğu ve akım yoğunluğu değerlerini önemli miktarda artırdığı görülmüştür. Akım yoğunluğu değerlerinde sağlanan iyileşmeye karşın I_i/I_g değerlerinin PtRu/C katalizör ile benzer olduğu belirlenmiştir.

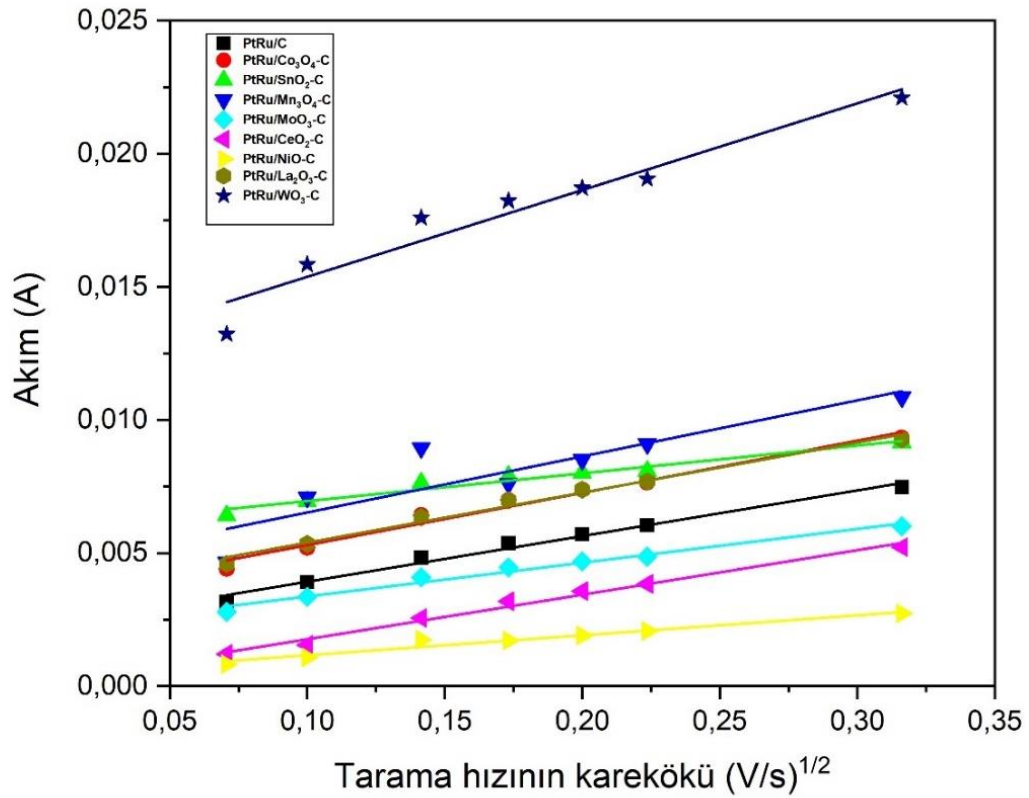


Şekil 4.44: PtRu/WO₃-C katalizörün 5-100 mV/s tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri grafikleri.

Tablo 4.14: PtRu/WO₃-C katalizörün farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerine ait sonuçlar.

Tarama hızı (mV/s)	I _i (mA)	V _i (V)	I _g (mA)	V _g (V)	I _i /I _g	Q _i (mC)
5	13,23	0,69	7,92	0,51	1,67	702,8
10	15,84	0,74	13,20	0,55	1,20	363,5
20	17,59	0,77	16,37	0,56	1,07	192
30	18,23	0,78	17,51	0,55	1,04	131,7
40	18,71	0,79	18,06	0,55	1,04	101,7
50	19,06	0,79	18,22	0,54	1,05	86,1
100	22,10	0,83	18,10	0,52	1,22	53,1

Bölüm 3.2.2.2'deki Denklem 3.9'da verilen Randles-Sevcik bağıntısına göre tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı anodik pik akım değerlerinin (i_p) değişimi tez kapsamında sentezlenen her katalizör için incelenmiş ve oluşturulan grafik **Şekil 4.45**'te verilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin akım değerleri ile tarama hızının karekökü arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmekle birlikte elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları **Tablo 4.15**'te sunulmuştur. Ayrıca Denklem 3.9 ve elde edilen doğruların eğimlerinden yararlanılarak hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri de **Tablo 4.15**'te verilmiştir.



Şekil 4.45: Sentezlenen katalizörlerin tarama hızının kareköküne göre akım değerlerinin değişiminin incelenmesi.

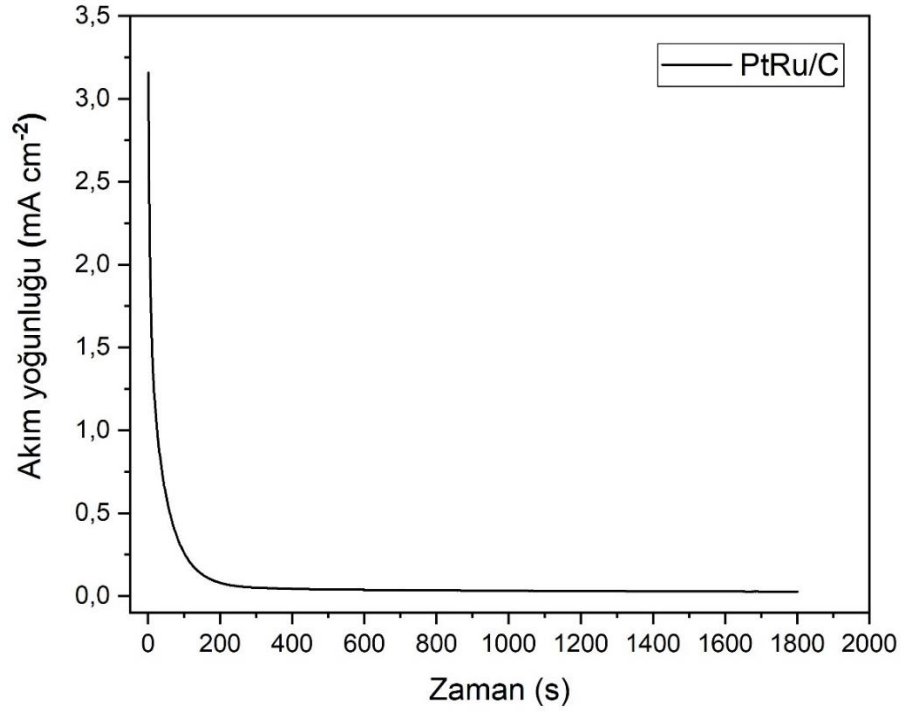
Şekil 4.45'te görüldüğü üzere sentezlenen katalizörlerin akım değerleri tarama hızının karekökü ile doğrusal bir şekilde değişmekte ve bu durum **Tablo 4.15**'te verilen denklemlerin yüksek korelasyon katsayıları ile de doğrulanmaktadır. Anodik pikin akım değerinin tarama hızının karekökü ile lineer olarak değişmesi, difüzyon kontrollü prosesin karakteristik özelliği olarak bilimsel literatürde bildirilmektedir [152,200]. Ayrıca tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin metanol difüzyon katsayılarının 10^{-9} - 10^{-10} $cm^2 s^{-1}$ mertebesinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.15: Sentezlenen katalizörlerin tarama hızı-akım ilişkisinin ifadesi ve difüzyon katsayıları.

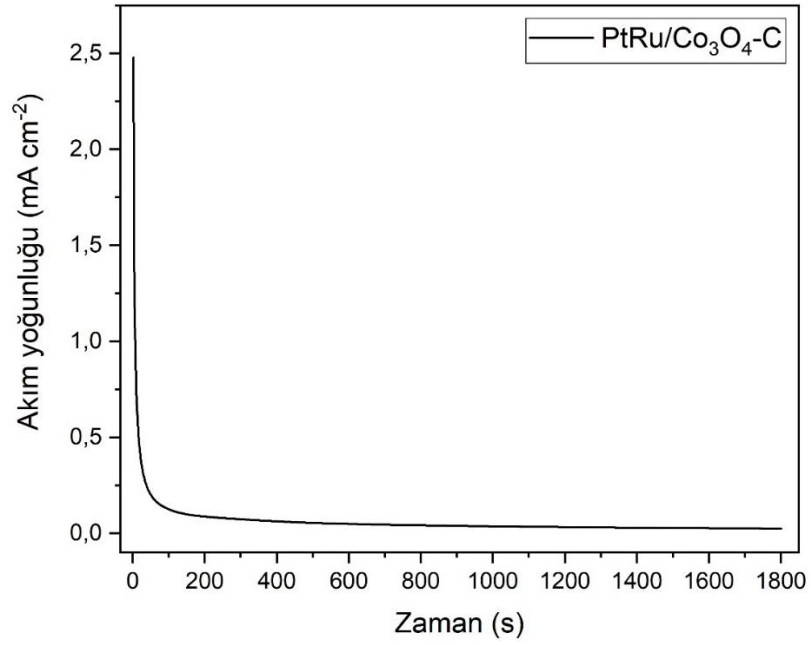
Katalizör	$v^{1/2}(x)$ ve $i_p(y)$ arasındaki ilişkiye ait denklem	Difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
PtRu/C	$y=0,0172x+0,0022$ ($r^2=0,9859$)	$1,96 \times 10^{-9}$
PtRu/ Co_3O_4 -C	$y=0,0196x+0,0033$ ($r^2=0,9795$)	$2,55 \times 10^{-9}$
PtRu/ SnO_2 -C	$y=0,0104x+0,0059$ ($r^2=0,9587$)	$7,19 \times 10^{-10}$
PtRu/ Mn_3O_4 -C	$y=0,0211x+0,0044$ ($r^2=0,7983$)	$2,96 \times 10^{-9}$
PtRu/ MoO_3 -C	$y=0,0127x+0,0021$ ($r^2=0,9811$)	$1,07 \times 10^{-9}$
PtRu/ CeO_2 -C	$y=0,0167x+0,0001$ ($r^2=0,9874$)	$1,85 \times 10^{-9}$
PtRu/NiO	$y=0,0075x+0,004$ ($r^2=0,9581$)	$3,74 \times 10^{-10}$
PtRu/ La_2O_3 -C	$y=0,0188x+0,0035$ ($r^2=0,9872$)	$2,35 \times 10^{-9}$
PtRu/ WO_3 -C	$y=0,0326x+0,0121$ ($r^2=0,9383$)	$7,06 \times 10^{-9}$

4.4.3. Krontamperometri Analizi Sonuçları

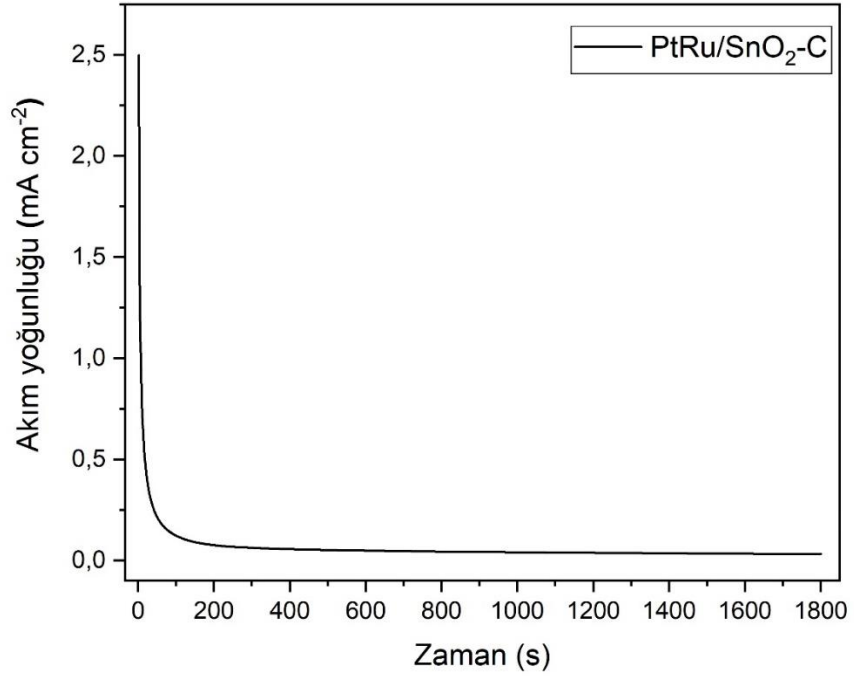
Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin metanole toleranslarını belirlemek için 0,5 M metanol içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde krontamperometri analizleri gerçekleştirilmiştir. 30 dakika boyunca 0,7 V sabit potansiyel uygulanarak yapılan bu analizlerde zamana bağlı olarak katalizörlerin akım değerlerinin değişimi takip edilmiştir. Katalizörlerin akım yoğunluğu değerleri hesaplanmış, zamana karşı grafikleri oluşturularak Şekil 4.46-4.54'te verilmiştir.



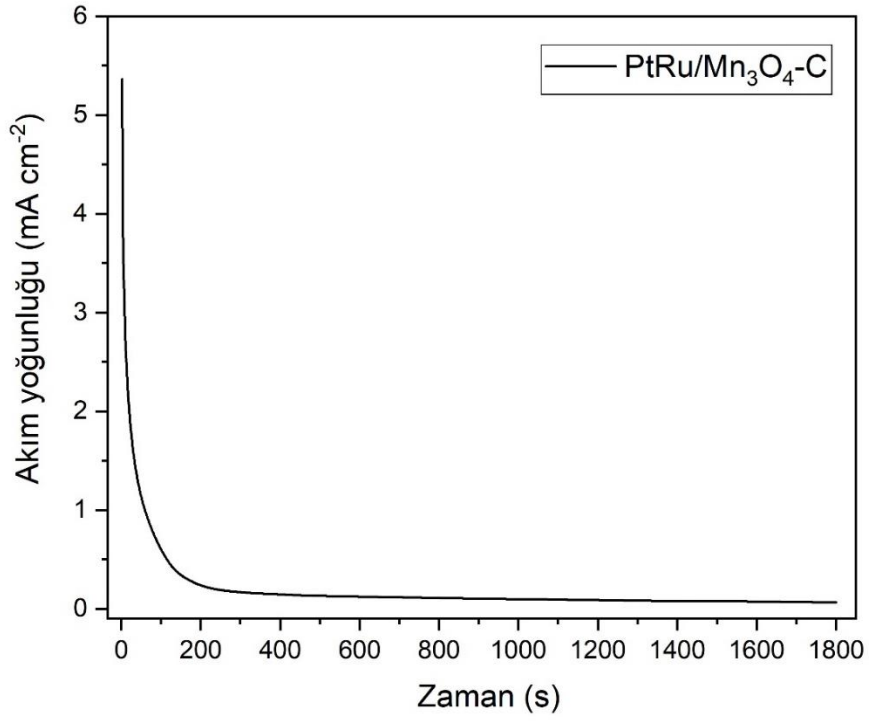
Şekil 4.46: PtRu/C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



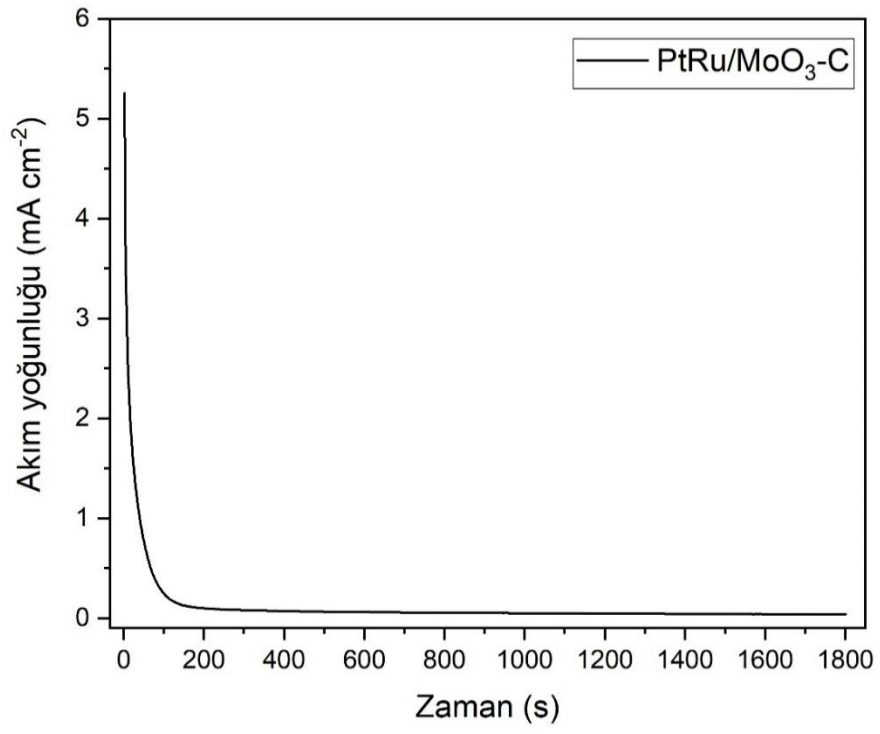
Şekil 4.47: PtRu/Co₃O₄-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



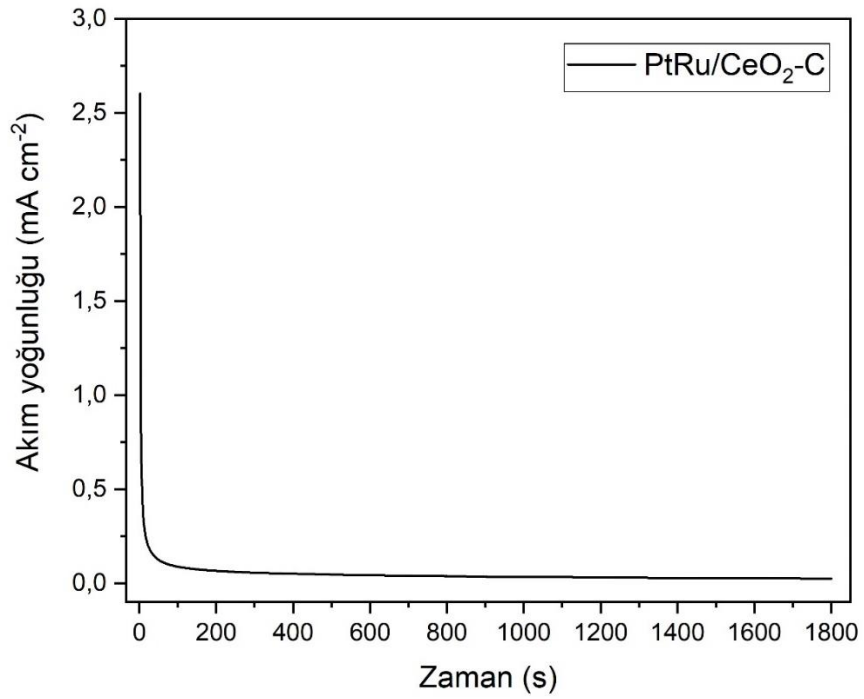
Şekil 4.48: PtRu/SnO₂-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



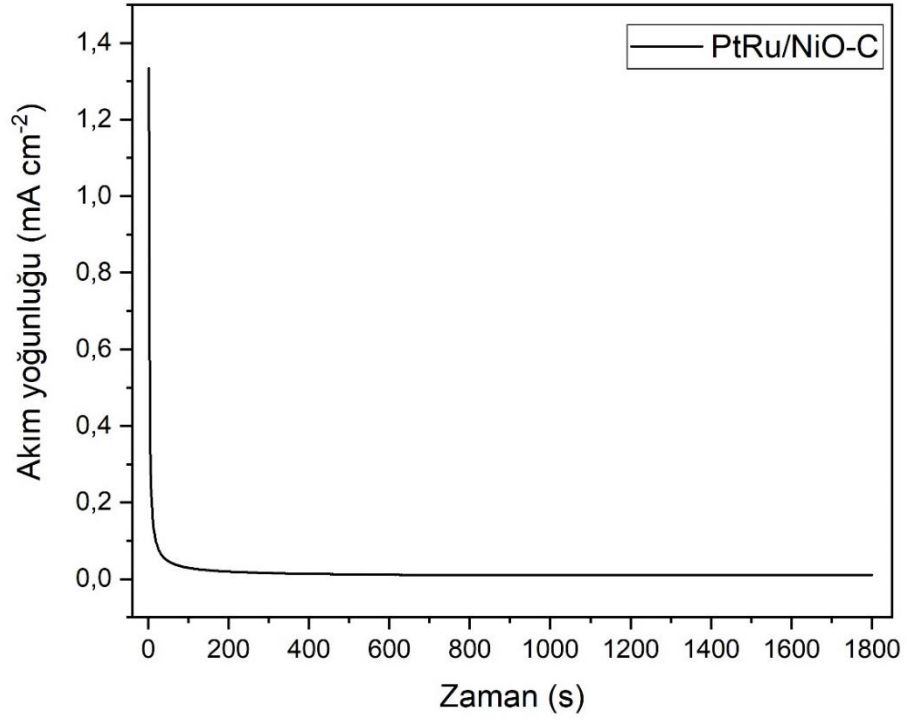
Şekil 4.49: PtRu/Mn₃O₄-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



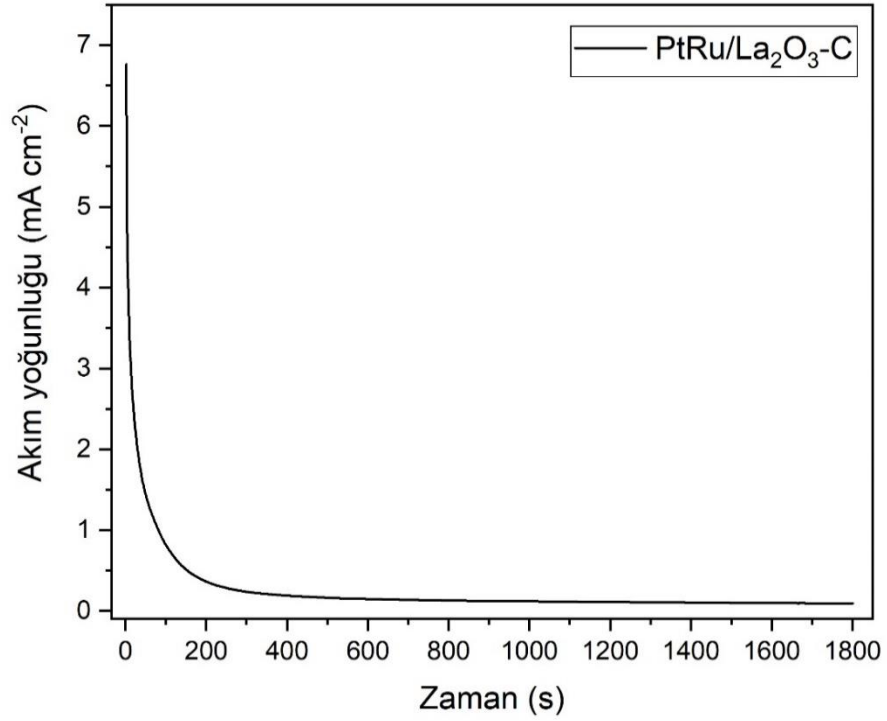
Şekil 4.50: PtRu/MoO₃-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



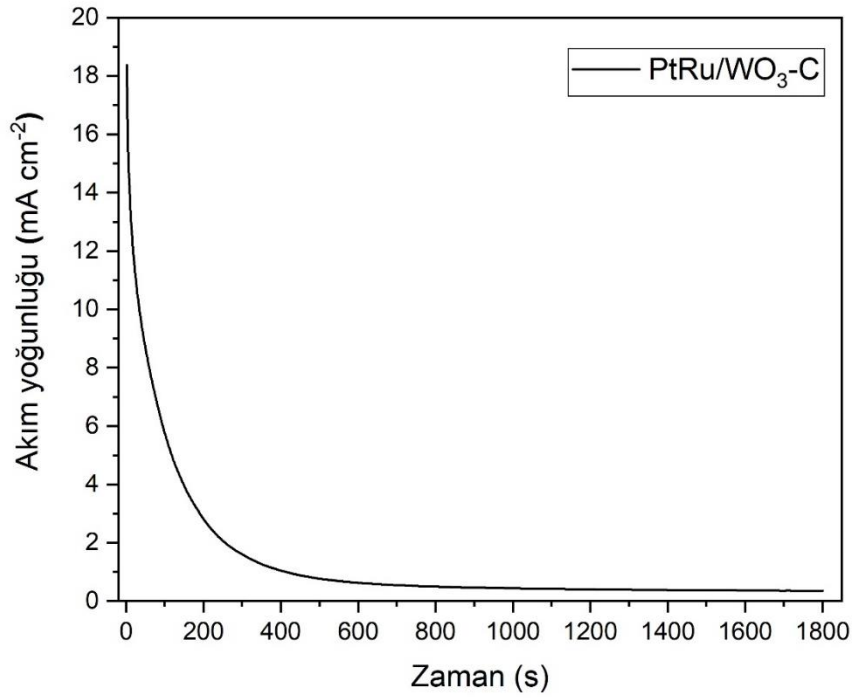
Şekil 4.51: PtRu/CeO₂-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



Şekil 4.52: PtRu/NiO-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



Şekil 4.53: PtRu/La₂O₃-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.



Şekil 4.54: PtRu/WO₃-C katalizöre ait kronoamperometri eğrisi.

Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin 0,7 V potansiyelde gerçekleştirilen kronoamperometri analizlerine ait grafiklerden de görüleceği üzere destek malzemesindeki değişime bağlı olarak katalizörlerin başlangıçtaki akım yoğunluğu değerleri de farklılık göstermektedir. Ayrıca kronoamperometri ölçümlerinin gerçekleştirilmeye başladığı anda katalizörlerin akım yoğunluğu değerlerinin daha yüksek olduğu ve zamana bağlı olarak azalan bu değerlerin bir süre sonra dengeye geldiği gözlenmektedir. PtRu/Co₃O₄-C, PtRu/SnO₂-C, PtRu/CeO₂-C ve PtRu/NiO-C katalizörlerin zaman-akım yoğunluğu eğrilerinden bu katalizörlerin akım yoğunluğu değerlerinin keskin bir şekilde düştüğü ve söz konusu olan azalmanın bu katalizörler için benzer olarak 100 saniye altında meydana geldiği saptanmıştır. Tez kapsamında hazırlanan diğer katalizörlerin akım yoğunluğu değerlerinde de azalma eğilimi olduğu görülmekte birlikte yukarıda kodları verilen dört katalizöre göre daha kararlı oldukları belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörler içinden PtRu/WO₃-C'nin başlangıçtaki akım yoğunluğu değerinin en yüksek olduğu, zamanla azalan bu değer 600 saniyede dengeye geldiği ve analiz süresi sonunda hala en yüksek akım yoğunluğu değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Kronoamperometri analiz sonucuna göre PtRu/WO₃-C katalizörünün metanol oksidasyonu sırasında meydana gelen türlere karşı toleransının yüksek olduğu, başka bir ifadeyle zehirlenme

hızının düşük olduğu değerlendirilmektedir. Döngüsel voltametri analizlerinden elde edilen bulgularla birlikte değerlendirildiğinde tez kapsamında hazırlanan diğer katalizörlere kıyasla sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle PtRu/WO₃-C katalizörü öne çıkmaktadır.



5. TARTIŞMA

Sürdürülebilir ve temiz enerji üretimi için etkili bir alternatif olarak görülen yakıt hücrelerinin geliştirilmesi kapsamında yapılan çalışmalarda hücre performansının iyileştirilmesi, üretim maliyetinin azaltılması ve kullanım alanlarının genişletilmesi hedeflenmektedir. Mevcut yakıt hücreleri içinden polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) ve PEMYH'lerin metanol ile işletilen özel bir çeşidi olan doğrudan metanol yakıt hücreleri ise taşınabilir uygulamalar için dikkat çekmektedir. Bu yakıt hücrelerinin performansını iyileştirmek ve ticarileşmesini kolaylaştırmak amacıyla yapılan çalışmaların daha çok yakıt hücresinin membran elektrot yığını (MEY) bileşenleri ile ilgili olduğu bilinmektedir. PEMYH'lerde yaygın olarak kullanılan perflorosülfonik asit grubu membranlar sınıfına ait olan ticari Nafion membranlar ve anot katalizörü olarak kullanılan Pt/C katalizörlerin DMYH uygulamaları için istenen özelliklere sahip olmaması hücre performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Yakıt hücresinin kalbi olarak nitelendirilen membranların proton iletkenliklerinin yüksek ancak metanol geçirgenliklerinin düşük olması istenirken, yakıt hücresinin bir diğer önemli bileşeni olan anot katalizörünün elektrokimyasal aktivitesinin yüksek olmasının yanı sıra metanole ve metanol oksidasyonu sırasında oluşan kimyasal yapılara karşı toleransının iyi olması beklenmektedir. Hedeflenen bu özelliklerin MEY bileşenlerine kazandırılması ile yakıt hücre performansının iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Literatürde elektrolit kısmı için yeni membranlar sentezlenerek veya mevcut membranlar çeşitli yöntemler (katkı maddeleri ilavesi, harman yapıların hazırlanması, yüzey modifikasyonları gibi) ile modifiye edilerek bu kazanımlara ulaşılmaya çalışılırken katalizör kısmı için katalizördeki Pt parçacıklarının boyut ve yapısının değiştirilmesi, Pt'nin değişik metal veya ametaller ile alaşımlanması, farklı destek malzemeli katalizörlerin sentezlenmesi gibi yöntemlere başvurulmaktadır. Gerçekleştirilen bu tez kapsamında ise membran kısmı için Nafion yüzey modifikasyonu, harmanlama yöntemi ile membran hazırlanması ve polielektrolit esaslı tabakalı film elde edilmesi tercih edilirken katalizör olarak farklı metal oksit-karbon destek malzemeleri üzerinde PtRu ikili katalizörü sentezlenmiş ve bu membranlar ile katalizörlere uygulanan analizlere ait tüm sonuçlar bulgular kısmında sunulmuştur.

5.1. HARMAN YAPILI POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR

Membran sentezinde tercih edilen birinci yaklaşım olan harman yapılı polimer elektrolit membranların hazırlanmasında, yüksek ısıl/mechanik kararlılığı ve kimyasal dayanımının yanı sıra florlanmamış hidrokarbon polimerlerin yakıt hücrelerinde yüksek performansa sahip olduğunun bildirilmesi nedeniyle aromatik bir polimer olan PEEK kullanılmıştır. Ancak hidrofobik yapısı nedeniyle yakıt hücresi uygulamalarında doğrudan kullanılamayan PEEK'in yapısına sülfonik asit grupları eklenerek hidrofilite ve iyon değiştirme kapasitesi özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Sülfonasyon süresi ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen ürün olan sPEEK'in sülfonasyon derecesinin farklılık gösterdiği bilinmekle birlikte [201,202] bu tez çalışmasında PEEK polimeri ve derişik sülfürik asit kullanılarak oda sıcaklığında 48 saat yapılan sülfonasyon reaksiyonu sonucunda oldukça yüksek sülfonasyon derecesine sahip (%93,8) sPEEK sentezlenmiştir. Harman yapılı polimer elektrolit membranların hazırlanması için sentezlenen sPEEK ile PVDF veya TPU farklı kompozisyonlarda harmanlanmış ve nihayetinde sPEEK-PVDF ve sPEEK-TPU membranlar elde edilmiştir. Bu harman membran serilerine ek olarak, harman yapılı membranlar ile karşılaştırılması amacıyla sadece sPEEK, TPU ve PVDF'ten oluşan membranlar da hazırlanmıştır.

Polimer harmanlama yaklaşımı ile elde edilen membranlara uygulanan analizlerin sonuçları bir önceki bölümde detaylı olarak verilmiştir. Membranların ısı ve oksidatif dayanıklılıklarının incelendiği termal gravimetrik analiz sonuçlarına göre harman yapısında kullanılan sPEEK, PVDF ve TPU'dan hazırlanan membranların ısı bozunma davranışlarının birbirinden farklı olduğu görülmüş, sPEEK membranın ağırlık kaybı üç kademede gerçekleşirken TPU ve PVDF membranlar tek kademede bozunmuşlardır. TPU (320-440°C) ve PVDF (450-500°C) membranlarda tek kademede ve belirtilen sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık kayıpları polimer ana yapının bozulması ile ilişkilendirilmiştir. sPEEK membranda absorplanan nemin uzaklaştırılması nedeniyle başlangıçta %1,3 civarında bir ağırlık kaybı gözlenmiş olsa da bu membranın 200°C üzerinde bozunmaya başladığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, literatürde PEEK için ağırlık kaybının 500-600°C'de başladığı bildirilmiş olup [203] tez kapsamında hazırlanan sPEEK membranın daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlaması içerdiği sülfonik asit gruplarına atfedilmiştir. PEEK daha yüksek sıcaklıklara kadar ısı kararlılığını korurken sPEEK membran, yapısında sülfonik asit gruplarının varlığı ve

membranın su absorplamasına bağlı olarak PEEK'e göre daha düşük sıcaklıkta bozunmuştur. sPEEK'in PVDF ve TPU ile farklı kompozisyonlarda harmanlanması ile elde edilen membranların ısı ve oksidatif dayanımları incelendiğinde, ağırlık kaybının sPEEK'te olduğu gibi üç aşamada gerçekleştiği ve ilk bozunmanın yine PEEK'in bozunma sıcaklığından düşük olduğu tespit edilmiştir. Sülfonik asit gruplarının daha düşük sıcaklıklarda bozulması nedeniyle gözlenen bu durum aynı zamanda sülfonik asit gruplarının başarılı bir şekilde yapıya katıldığına işaret etmektedir. Hazırlanan sPEEK esaslı harman membranları temsilen ısı bozunma grafikleri verilen sPEEK50-TPU50 ve sPEEK50-PVDF50 membranların bozunmaya başladıkları sıcaklıklar 200°C'nin üstünde olup diğer harman membranlar için de aynıdır. Bu durum, tez kapsamında hazırlanan harman yapıdaki tüm membranların DMYH çalışma sıcaklığında kararlı olduğunu ve ısı dayanımlarının DMYH gereksinimlerini karşılayacak kadar yüksek olduğunu göstermektedir. TGA sonuçlarında elde edilen bulguya ek olarak, sPEEK membran ile sPEEK esaslı harman membranın FTIR spektrumunda 1230, 1082 ve 1027 cm^{-1} 'deki O=S=O simetrik ve asimetrik kükürt-oksijen etkileşimine karşılık gelen pikler ile 690 cm^{-1} 'deki $-\text{SO}_3^-$ (S-O)'e ait pikin varlığı da sülfonasyon işleminin başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir [158–162].

Yakıt hücresi işletimi sırasında membranın proton iyonlarını anottan katoda taşımaya kolaylaştıracak su moleküllerini absorbe etmesi çok önemlidir. Bununla birlikte membranın su absorpsiyon değerinin çok fazla olması membranın şişmesine neden olup şeklini değiştirebilmektedir. Membran şeklinde meydana gelen bu değişim, membran ile elektrot arasındaki temasın kaybına yol açabilmektedir [204]. Bu nedenle membranların su absorpsiyonlarının kontrol edilmesi önem arz etmektedir. Membranlar yapısındaki fonksiyonel gruplara göre hidrofilik veya hidrofobik özellikler gösterirken su absorplama kapasiteleri ve temas açıları da değişkenlik göstermektedir. sPEEK yapısında bulunan ve hidrofilik özellik gösteren sülfonik asit gruplarının miktarını tespit etmek yapılan analiz ile sPEEK için IDK değeri 2,4 mek g^{-1} olarak bulunurken sülfonasyon derecesi ise %93,8 olarak hesaplanmıştır. sPEEK için elde edilen bu değerlerin literatürde yer alan ve sülfonasyon süresinin etkilerini inceleyen bir çalışmada sentezlenen sPEEK'e ait IDK (2,37 mek g^{-1}) ve SD (%93,8) değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir [205]. Elde edilen sPEEK'in PVDF ve TPU ile harmanlanması ile hazırlanan membranların IDK ve SD değerlerinin toz sPEEK ve sPEEK100 membrana göre daha düşük olduğu bulunmuştur. sPEEK100 membran için 1 mek g^{-1} olarak bulunan IDK değeri, harmandaki polimerin TPU veya PVDF olmasına ve miktarına bağlı

olarak azalmış ve 0,1-0,9 mek g⁻¹ arasında değişmiştir. IDK ile benzer olarak harman membranların SD'leri de sPEEK100 membrandan (%32,5) daha düşük olup %3,2-29,7 arasındadır. sPEEK'in başka bir polimer ile harmanlanması sonucunda IDK ve SD değerlerinde gözlenen bu düşüş beklenen bir durum olup yapıya PVDF veya TPU eklenmesiyle membran matrisinde birim hacim başına düşen sülfonik asit gruplarının azalması nedeniyle meydana gelmektedir [206]. Aynı sebeple hazırlanan saf membranların ve harman yapıları membranların su absorplama miktarları da farklılık göstermiştir. sPEEK100 membranın su absorpsiyon değeri %43,3 iken TPU100 ve PVDF100 membranlar için su absorpsiyonlarının oldukça düşük olduğu (sırasıyla %1,7 ve %1,6) görülmüştür. Harman membranların su absorpsiyon değerleri sPEEK100 membran ve TPU100/PVDF100 membranlar için bulunan değerler arasında olup IDK ve SD ile ilgili yapılan değerlendirmelere uygun bir eğilim göstermiştir. sPEEK-TPU ve sPEEK-PVDF membranlar için su absorpsiyonu değerlerinin %5,3-29,8 arasında değiştiği ve harman yapısında artan sPEEK miktarı ile arttığı görülmektedir.

Membranların suya olan ilgilerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen su temas açısı analizi sonuçlarına göre tez kapsamında hazırlanan sPEEK100 membranın su temas açısı değeri 72,4° olarak belirlenmiş olup bu değer PEEK su temas açısı değeri olarak literatürde verilen 88°'den düşük olması [163] sülfonasyon ile yapıya dahil edilen grupların hidrofobik karakterde olan PEEK'i daha hidrofilik yaptığı şeklinde yorumlanmaktadır. sPEEK'in TPU ve PVDF ile harmanlanması sonucunda hazırlanan membranların temas açısı değerleri harman kompozisyonuna göre değişmekle birlikte membranların genel olarak hidrofilik olduğu görülmektedir. Hidrofilik karakterleri sayesinde membranların artan su absorpsiyonuna bağlı olarak proton iletkenliklerinin de artması beklenebilir olup DMYH uygulamaları için uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan membranların yüzey morfolojilerini ve polimerlerin birbiri içindeki dağılımını incelemek amacıyla yapılan SEM analizinden PVDF ve TPU'dan hazırlanan membranların yoğun ve homojen yapıları olup herhangi bir kusur içermediği sPEEK'ten hazırlanan membranın yüzeyinde ise bazı bozuklukların görüldüğü saptanmıştır. sPEEK100 membranda görülen bu bozukluklar sert bir omurga yapısına sahip olan PEEK'in sülfonasyonu sonucunda sert ve kırılgan yapıda bir ürün elde edilmesi ile ilişkilendirilmiştir. Daha esnek yapıları elde etmek amacıyla hazırlanan sPEEK-TPU ve sPEEK-PVDF harman polimer elektrolit membranlardan sPEEK-TPU membran serisinin yüzey morfolojilerinin pürüzsüz olduğu ve belirgin bir faz ayrımının olmadığı gözlenmiştir. Buna

karşın, sPEEK-PVDF membran serisinde %30 ve üstünde sPEEK içeren membranlarda belirgin bir biçimde faz ayrımı tespit edilmiştir. İncelenen SEM görüntülerinde bir ana faz içerisinde dağılmış küre şeklinde ikinci bir faz olarak görülen bu oluşumların harmandaki artan sPEEK miktarı ile arttığı gözlenmiştir. Yapısında hacimce %50 sPEEK içeren sPEEK-PVDF membrana uygulanan EDS analizi sonucunda küre şeklindeki fazın sPEEK, diğer fazın ise PVDF ağırlıklı olduğu belirlenmiştir. Tez kapsamında hazırlanan sPEEK-PVDF membranların SEM analizinde gözlenen bu faz ayrımı, bilimsel literatürde yer alan bir çalışmada hazırlanan sPEEK-PVDF harman yapılı polimer elektrolit membranlarda da benzer şekilde gözlenmiş olup bu durum harman yapısındaki sPEEK ve PVDF'in arasındaki uyumluluk derecesinin düşük olması ile açıklanmıştır [204].

DMYH uygulaması için membranlardan beklenen iki önemli özellikten biri olan proton iletkenliğinin tespit edilmesi için sPEEK, TPU ve PVDF'ten hazırlanan membranlara ve harman yapısındaki polimer elektrolit membranlara empedans analizleri uygulanmıştır. Proton iletimini sağlayan gruplar içermeyen TPU ve PVDF membranların proton iletkenlikleri çok düşük iken (sırası ile 0,2 ve 0,84 mS cm⁻¹) yapısında bulunan sülfonik asit grupları sayesinde proton iletiminin daha kolay gerçekleştiği sPEEK100 membranın proton iletkenliği bu iki membrana göre daha yüksek olup 13,2 mS cm⁻¹'dir. sPEEK-TPU ve sPEEK-PVDF membranlarda daha az miktarda sPEEK bulunması nedeniyle harman yapılı membranların proton iletkenliklerinin daha düşük olması beklenen bir durum olup sPEEK-TPU membran serisinin proton iletkenliklerinin 2,1-10,3 mS cm⁻¹ arasında olduğu ve harmandaki sPEEK miktarının artması ile arttığı saptanmıştır. Hacimce %80 sPEEK içeren sPEEK-TPU membran en yüksek proton iletkenliğe (1,03x10⁻² S cm⁻¹) sahip membran olarak öne çıkmış olup Nafion 117 membranın proton iletkenlik değerinin 10⁻² S cm⁻¹ olduğunu raporlayan çalışmaların bulunması nedeniyle sPEEK-TPU membranların Nafion membran ile mukayese edilebilir seviyede olduğu değerlendirilmiştir. sPEEK-PVDF harman membranların proton iletkenliklerinin de diğer harman yapılı polimer elektrolit membranlara benzer şekilde harmandaki artan sPEEK miktarı ile arttığı tespit edilmiş olup bu membranların proton iletkenliklerinin sPEEK-TPU membranlardan daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu membran serisinde tespit edilen en yüksek proton iletkenliği 2,24 mS cm⁻¹ olup hacimce %50 sPEEK içeren harman membrana aittir. Tez kapsamında hazırlanan harman yapılı iki membran serisinin de Nafion ile kıyaslanabilir özellikleri olmakla birlikte sPEEK-TPU membranların proton iletkenliklerinin daha yüksek olması ve bu membranlarda faz ayrımı gözlenmemesine

bağlı olarak her noktada karakteristik özelliklerin aynı olması nedenleriyle sPEEK-TPU'dan hazırlanan membranlar sPEEK-PVDF'ten hazırlanan membranlara göre öne çıkmıştır.

DMYH membranları için hedeflenen bir özellik olan düşük metanol difüzyon hızının sağlanması için tez kapsamında hazırlanan harman membranlarda hidrofobik malzemeler olan PVDF ve TPU kullanılmıştır. Hazırlanan harman yapılı polimer elektrolit membranların metanol geçirgenliklerini tespit etmek için difüzyon hücresinde membran boyunca taşınan metanol miktarı zamana bağlı olarak takip edilmiş ve membranların metanol geçirgenlik değerleri hesaplanmıştır. Buna göre, sPEEK100 membranın metanol geçirgenlik değerinin $2,23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. sPEEK30-PVDF70 membran için belirlenen $6,53 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'lik metanol geçirgenlik değerinin sPEEK100'e ait değere göre daha düşük olması, membran hazırlanırken kullanılan çözeltiden dökme yöntemi ile yoğun yapıda membran elde edilmesine ve harman yapısında bulunan PVDF'teki yüksek elektronegativiteli C-F bağları nedeniyle metanole olan ilgisinin azalması ile ilişkilendirilmiştir. sPEEK-TPU membran serisinde hacimce %40 sPEEK içeren harman membranın metanol geçirgenlik değerinin sPEEK100 membranın metanol geçirgenlik değerine göre 10^5 kat düşürülmüş olması dikkat çekici olup metanol geçirgenliğindeki bu önemli iyileşme TPU'nun kristalin yapısı nedeniyle daha düzenli ve boşluksuz membran elde edilmesi ile açıklanmaktadır. Tez kapsamında hazırlanan harman yapılı membranların bazıları metanol geçirgenliği bakımından üstün özelliklere sahip olsa bile sPEEK-PVDF membranlarda %40 ve üzeri, sPEEK-TPU membranlarda ise %50 ve üzeri sPEEK içeren membranların analizde kullanılan 10 M metanol çözeltisi ile temas ettiğinde boyutsal kararlılıklarının azaldığı saptanmıştır. Bu durumun nispeten yüksek miktarda sPEEK içeren membranlarda görülmesi sülfonasyon derecesi ve hidrofilik grupların fazlalığı ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada da metanol geçirgenlik analizi sırasında membran bütünlüğünün bozulduğu belirtilmiş olup bunun sebebi olarak ise sülfonasyon ile PEEK'in kimyasal karakterinin değişmesi ile kristalliğin azalması, sülfonik asit gruplarının konsantrasyonuna bağlı olarak sPEEK'in fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve çözünürlüğünün farklı olması bildirilmiştir. Sülfonasyon derecesi %30'dan yüksek olan sPEEK'in dimetil formamid, dimetil sülfoksit, N-metil pirolidonda, %70'e ulaştığında metanolde ve %100 olduğunda sıcak suda bile çözünbildiği raporlanmıştır [207]. Harman yapısında kullanılmak üzere tez kapsamında sentezlenen sPEEK'in %93,8 olan sülfonasyon derecesi metanol geçirgenlik analizleri sırasında meydana gelen boyutsal kararlılığın azalmasına neden olarak gösterilebilir. Harman membranlar içerisinde sPEEK25-

PVDF75 ve sPEEK20-TPU80 ise diğer harman yapıları membranlara göre daha düşük olan kalınlıkları nedeniyle ölçüm sırasında delinmiştir. Metanol geçirgenlik analizi uygulanabilen harman membranların metanol geçirgenliklerinin sPEEK100 membrandan daha düşük ve harman kompozisyonuna göre değişmekle birlikte 10^{-8} - 10^{-11} mertebesinde olması hidrofobik polimerler ile harmanlama yaklaşımının metanole karşı bariyer etki gösterme bakımından olumlu katkısının olduğunu göstermektedir. Ancak harman membran hazırlanırken optimum harman bileşiminin belirlenmesi ve membran kalınlığının kontrol edilmesinin gerekli olduğu tespit edilmiştir.

5.2. ÇOK TABAKALI KOMPOZİT MEMBRANLAR

Membran çalışmalarında ikinci yaklaşım olarak çok tabakalı membranlar hazırlanarak özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda, Nafion esaslı çok tabakalı kompozit membranların yanı sıra QCM-D tekniği ile polielektrolit ince filmler elde edilmiştir. Ticari Nafion 117 ve Nafion 212 membranların yüzeyinde farklı sayılarda PEI-PSS çift tabakalarının kaplanması ile oluşturulan kompozit membranların proton iletkenliği, su absorplama kabiliyeti, temas açısı ve metanol geçirgenliği değerleri belirlenmiştir. 5-10,5 tabaka PEI-PSS ile kaplanmış N212 membranların 43,5-75,5° arasında değişen su temas açısı değerleri bu kompozit membranların hidrofilik özellikte olduğunu göstermektedir. N117 esaslı kompozit membranların suya olan yüksek ilgileri ve N117'nin N212'ye göre daha gözenekli olan yapısı nedeniyle PEI-PSS ile kaplanmış N117 membranların su temas açısı değerleri sağlıklı bir şekilde belirlenememiştir. N117 membranlarda gözlenen bu durum literatürde ve gerçekleştirilen çalışmalarda raporlanmıştır [168].

Su absorpsiyon analizleri gerçekleştirilen kompozit membranlardan PEI-PSS ile kaplanmış N212 membranların % su absorpsiyonlarının 0,25-0,41 arasında olduğu hesaplanmıştır. Bu değerlerin oldukça düşük olmasının zaten su absorpsiyon değeri yaklaşık %5 civarında ^[169] olan yoğun ve gözeneksiz yapıdaki N212 üzerinde ilave tabakaların oluşturulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın N117 esaslı tabakalı kompozit membranların % su absorpsiyonları N212 esaslı kompozit membranlardan daha yüksek olup 20,5-23,1 arasında değişmektedir. Bu kompozit membranlar içerisinde en dış katmanında PEI bulunan membranların su absorpsiyon değerlerinin daha yüksek olması yüksek yük yoğunluğuna sahip olan PEI'nın su ile etkileşiminin daha iyi olması ile ilişkilendirilmiştir.

N212 esaslı kompozit membranların proton iletkenliklerinin tabaka sayısı ile değişkenlik gösterdiği ve $1,27-7,91 \text{ mS cm}^{-1}$ arasında olduğu belirlenmiştir. 5 tabaka PEI-PSS kaplanmış N212 membran daha yüksek proton iletkenlik değerine sahip olup kaplanan tabaka sayısının artmasıyla proton iletkenlik değeri düşmüş ve genel olarak 2 mS cm^{-1} civarında olduğu saptanmıştır. N117 esaslı membranların proton iletkenlikleri $0,35-2,01 \text{ mS cm}^{-1}$ arasında olup N212 esaslı membranlardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Tabakalı kompozit membranlarda proton iletkenlik değerlerinin mS seviyesinde olması ve benzer sonuçlar elde edilmesi nedeniyle membranların karşılaştırılması için metanol geçirgenlik değerlerinin dikkate alınması gerekmektedir. Tez kapsamında hazırlanan Nafion esaslı tabakalı kompozit membranlar içinden N212 esaslı membranların metanol geçirgenlik değerleri tespit edilememiş olup bu durum çözeltiden dökme yöntemi ile elde edilen yoğun yapılı ve gözeneksiz N212 membranın gerçekleştirilen kaplamalar ile metanol geçişine yüksek bariyer etki göstermesi ile ilişkilendirilmiştir. N212 esaslı membranlar ile difüzyon hücresi kullanılarak yapılan denemelerde metanol geçişine gösterilen direnç nedeniyle metanol bölmesinden ultra saf su bölmesine tespit edilemeyecek miktarda metanol geçmesi veya hiç metanol geçmemesi bu membranların DMYH membranları için hedeflenen kritere sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte N117 esaslı tabakalı kompozit membranların metanol geçirgenlik değerlerinin 10^{-7} seviyesinde olduğu saptanmış olup orijinal N117 membrana göre bu özelliğin geliştirildiği belirlenmiştir [88,89,166,167,170].

Nafion esaslı tabakalı kompozit membranlara ek olarak QCM-D tekniği ile (PEI-Nafion)_{5/Q} ve (PEI-PSS)_{5/Q} filmleri elde edilmiş olup bu filmlerin içerisine metanolün difüzyon ile birikmesi, bu sırada tabakalı yapıda viskoelastik özelliklerde meydana gelen değişimler ve şişme/büzülme davranışları incelenmiştir. (PEI-Nafion)_{5/Q} filmi ile (PEI-PSS)_{5/Q} filminin metanol çözeltisi ile muamelesi durumunda kütsel değişikliklerin yanı sıra disipasyon değerleri ve şişme davranışlarında farklılık gözükmemektedir. Şöyle ki (PEI-Nafion)_{5/Q} filminde Şekil 4.28 (a)'da metanol çözeltisinin çok tabakalı yapı üzerinden geçirilmesi durumunda disipasyon değerinin önce 20×10^{-6} civarına yükseldiği diğer bir ifadeyle yapının şişmeye başladığı ancak kısa bir süre içerisinde metanol kütle olarak yapıda kalsa bile çok tabakalı yapının şişmesine neden olan metanolün yapı ile etkileşiminin azalmasına veya oluşan katmanlı yapının metanol difüzyonuna bariyer etki göstermesine bağlı olarak film yapısının tekrar düzenlenerek sıkı bir hale geldiği (disipasyon değerinin düştüğü) değerlendirilmiştir. Buna karşın (PEI-PSS)_{5/Q} filminin metanol ile muamelesi sürecinde disipasyon değerinin 58×10^{-6} 'ya

yükselmesi ve burada sabit kalması söz konusu filmin metanol ile belirgin oranda şiştiğini göstermektedir. Özetle, (PEI-PSS)_{5/Q} filmi metanol ile yüksek afinite gösterirken (PEI-Nafion)_{5/Q} filminin ise metanole karşı kimyasal açıdan çok daha kararlı olduğu ve şişme özelliği göstermediği saptanmıştır. Bu sebeple çok tabakalı kompozit membran yapısı oluştururken oluşturulan katmanların metanol çözeltisi ile etkileşimlerinin belirlenmesi ve bu konuda yeni bir teknik olan QCM-D yaklaşımının kullanılması bilimsel açıdan yenilik ve özgünlük içermektedir.

5.3. ANOT KATALİZÖRLERİ

DMYH'lerin anot kısımları için tez kapsamında PtRu/C katalizör ve metal oksit-C destekli PtRu/C katalizörler sentezlenmiştir. Metal oksit-C destek malzemelerinin sentezi metal başlangıç tuzları ve trisodyum sitrat kullanılarak sol-jel yöntemi ile bölüm 3.4'te verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiş ve metal oksit yapılarının oluşup oluşmadığı XRD analizi ile test edilmiştir. Sentezlenen her destek malzemesinin XRD grafikleri incelendiğinde MoO₃-C, Co₃O₄-C, WO₃-C NiO-C, Mn₃O₄-C SnO₂-C, La₂O₃-C ve CeO₂-C yapılarında bulunan metal oksit bileşiklerine ait karakteristik piklerin bulunduğu tespit edilmiştir [176–193]. Ayrıca bu destek malzemelerine ait XRD verileri ve Scherer eşitliği kullanılarak hesaplanan kristalit boyutlarının 20,7-68,8 nm arasında olduğu saptanmıştır. Etilen glikol yöntemi ile metal oksit-karbon destek üzerinde hazırlanan PtRu esaslı katalizörlerin XRD grafiklerinde gözlenen piklerin literatürde yüzey merkezli kübik (fcc) Pt için tanımlanan piklere yakın ancak biraz kaymış pozisyonlarda olduğu tespit edilmiş bu durum Pt'nin Ru ile alaşım yapısında olması ile ilişkilendirilmiştir [208].

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri gerçekleştirilen döngüsel voltametri ve kronoamperometri analizleri ile incelenmiş olup elde edilen sonuçlar detaylı olarak sunulmuştur. Metal oksit-C destekli PtRu katalizörlere ek olarak aynı yöntemle PtRu/C katalizörü de hazırlanmış ve destek malzemesinde metal oksit ilavesinin avantajları irdelenmiştir. 0,5 M sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizi ile katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının 9,4-57,6 m² g⁻¹ arasında olduğu hesaplanmıştır. PtRu/C için bu değer 55,7 m² g⁻¹ olarak tespit edilmiş olup PtRu/WO₃-C dışındaki tüm katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının PtRu/C'den daha düşük olduğu saptanmıştır. PtRu/WO₃-C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 57,6 m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin metanol oksidasyonundaki elektrokimyasal aktivitelerini belirlemek için 0,5 M metanol içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde ve 5-100 mV s⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında döngüsel voltametri analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen voltametri eğrilerinde tarama hızına bağlı olarak değişkenlik göstermekle birlikte ileri yönlü taramada yaklaşık olarak 0,3-0,9 V bölgesine, geri yönlü taramada ise yaklaşık olarak 0,2-0,6 V bölgesine karşılık gelen kısımda birer adet pik oluşumu gözlenmiştir. İleri yönlü taramada, uygulanan potansiyelin 0,3 V civarına ulaşması ile metanol oksidasyonunun başlamasına bağlı olarak akım değerleri de yükselmeye başlamış ve yaklaşık 0,7 V potansiyel değerinde bir maksimum verdikten sonra akım değerleri azalmış ve 1,2 V'den başlayan geri yönlü bir taramanın olduğu tespit edilmiştir. İleri yönlü taramada elde edilen pikin maksimum noktasından katalizörlerin maksimum akım değerleri tespit edilirken bu pikin altında kalan alanlardan yük (Q) değerleri bulunmuştur. Her katalizörün maksimum akım değerlerinin tarama hızının karekökü ile lineer bir şekilde arttığı yüksek korelasyon katsayıları ile de desteklenmiş olup yük değerlerinin ise artan tarama hızı ile ters orantılı olarak değiştiği saptanmıştır. Tarama hızının karekökü ile anodik bölgedeki pikten tespit edilen maksimum akım yoğunluğu arasında lineer ilişkinin olması, metanol oksidasyonu reaksiyonunun difüzyon kontrollü bir proses olması ile ilişkilendirilmektedir [152,200]. Metanolün 22°C'de su içindeki difüzyon katsayısının $1,4-1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olduğu bildirilmektedir [209]. Literatürde metanol difüzyon katsayısı için verilen teorik değer kullanılarak metanol oksidasyon reaksiyonundaki elektron sayısının hesaplandığı bir çalışmada bulunan 10^{-4} mertebesindeki sayının gerçekçi olmaması nedeniyle metanol difüzyon katsayısının deneysel olarak tespit edilmesinin daha doğru olacağı değerlendirilmiştir [210]. Bununla birlikte elektrokimyasal analizlerin farklı tip ve konsantrasyondaki elektrolit çözeltileri ve değişen miktardaki analit (metanol) ile gerçekleştirilmesine bağlı olarak deneysel yaklaşımla bulunan metanol difüzyon katsayıları için literatürde birbirinden farklı değerlerin bulunduğu görülmektedir. $8,04 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $5,37 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $4,71 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ literatürde yer alan düşük metanol difüzyon katsayıları olarak dikkat çekerken 10^{-5} - $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ arasında değişen değerlerin de tespit edilmiş olması [210–213] metanol difüzyon katsayısı değerlerinde ortak görüş olmadığı şeklinde değerlendirilmektedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin Randles-Sevcik bağıntısı ile hesaplanan metanol difüzyon katsayılarının ise destekte bulunan metal oksite göre değiştiği ve 10^{-9} - $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ mertebesinde olduğu saptanmıştır. En yüksek metanol difüzyon katsayısı $7,06 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiş olup PtRu/WO₃-C'ye aittir. Sentezlenen

katalizörlere ait metanol difüzyon katsayılarının literatürde bulunan değerler ile karşılaştırılabilir seviyede olduğu gözlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin döngüsel voltametri analizlerinden elde edilen sonuçlar bir önceki bölümde detaylı olarak incelenmiş olup katalizörlerin birbiri ile karşılaştırılabilmesi amacıyla 20 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizlerinden elde edilen sonuçlar **Tablo 5.1**'de sunulmuştur. Aynı deneysel koşullarda elektrokimyasal özellikleri incelenen bu katalizörler için metanol oksidasyon reaksiyonunun başladığı potansiyel değeri (V_{onset}), oksidasyon bölgesinde maksimum akımın gözlemlendiği potansiyel değeri (V_i), çalışma elektrodunun birim alanı başına ve elektroda yüklenen birim Pt miktarı başına elde edilen maksimum akım değerleri (I_i), I_i/I_g oranları ve metanol oksidasyon bölgesindeki yük (Q_i) değerleri hesaplanarak tabloda verilmiştir. PtRu/C katalizörde metanol oksidasyonu 0,22 V'de başlamış ve 0,72 V'de maksimum akım değeri elde edilmiştir. Maksimum noktadaki akım yoğunluğu 24,6 mA cm⁻² (148,6 mA mg_{Pt}⁻¹) olarak bulunmuştur. I_i/I_g oranı 1,24 olarak hesaplanmış, metanol oksidasyon pikinin altındaki alanın integralinin alınması ile bu bölgedeki yük (43,8 mC) tespit edilmiştir. Destek malzemesinde metal oksit içeren diğer katalizörlerin V_{onset} değerlerinin 0,13-0,33 V arasında olduğu ve maksimum akım değerlerine genel olarak 0,69-0,77 V arasındaki potansiyellerde ulaşıldığı belirlenmiştir. Destek malzemesinde bulunan metal oksite bağlı olarak katalizörlerden elde edilen maksimum akım yoğunlukları 8,9-89,6 mA cm⁻² arasında olup en iyi sonuç gösteren PtRu/WO₃-C katalizörden elde edilen akım PtRu/C katalizöre ait akım değerinin 3,6 katıdır. Tez kapsamında sentezlenen tüm katalizörlerde metal oksit katkısı ile PtRu/C'ye göre I_i/I_g oranlarında artış olduğu ve bu durumun da metanol zehirlenmesine olan dayanımı artırdığı belirlenmiştir. PtRu/MoO₃-C, PtRu/CeO₂-C ve PtRu/NiO-C katalizörler için tespit edilen maksimum akım yoğunluğu değerleri PtRu/C'den daha düşük olmasına karşın I_i/I_g değerlerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. PtRu/CeO₂-C katalizörü sahip olduğu 3,48'lik I_i/I_g değeri ile sentezlenen katalizörler içinde dikkat çekmektedir. Metanol oksidasyonu pikinin altında kalan alandan yararlanılarak hesaplanan Q_i değerleri karşılaştırıldığında akım yoğunluğuna benzer şekilde PtRu/WO₃-C katalizörünün en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Metanol oksidasyon bölgesinde elde edilen yük değerlerinin de genel olarak metal oksit katkısı ile artış gösterdiği görülmektedir. Döngüsel voltametri analizlerinden elde edilen değerlere göre katalizör desteğinde WO₃ varlığı çalışmada yer alan diğer metal oksitlere göre daha üstün özellikler elde edilmesini sağlamıştır.

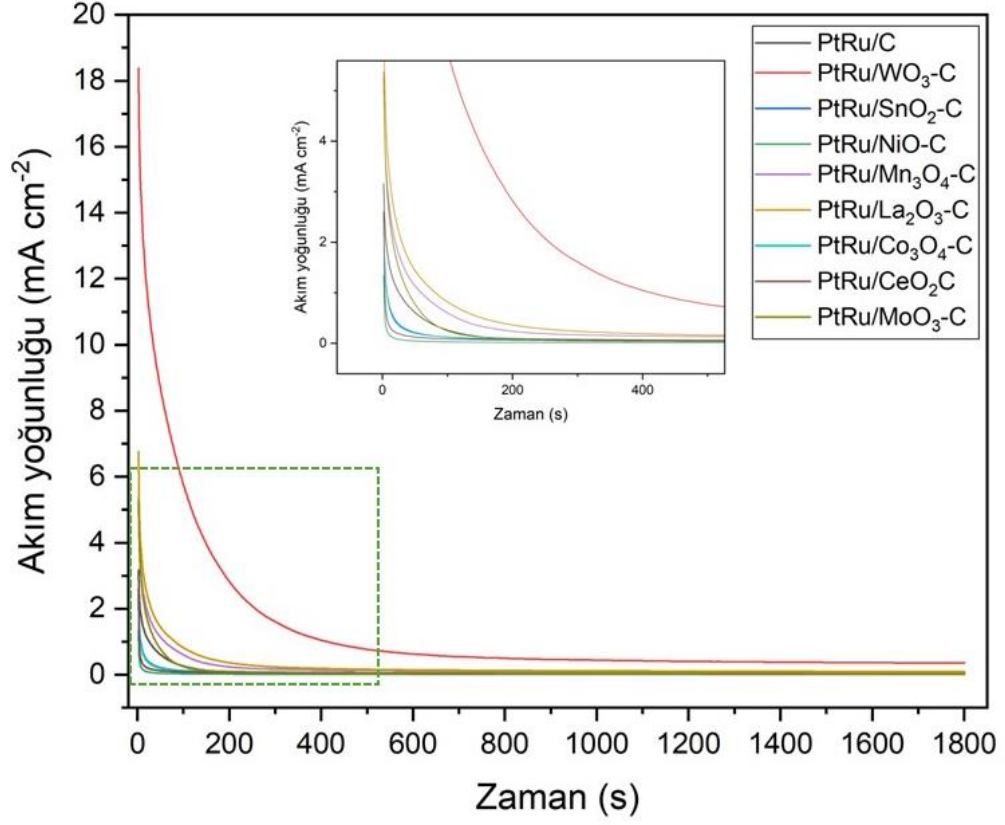
Tablo 5.1: Sentezlenen katalizörlerin metanol oksidasyonu reaksiyonu performanslarının karşılaştırılması.

Katalizör	V_{onset}	V_i	I_i (mA cm ⁻²)	I_i (mA mg _{Pt} ⁻¹)	I/I_g	Q_i (mC)
PtRu/C	0,22	0,72	24,6	148,6	1,24	43,8
PtRu/Co ₃ O ₄ -C	0,27	0,71	32,7	197,5	1,72	66,9
PtRu/ SnO ₂ -C	0,29	0,76	38,9	235,4	1,44	78,2
PtRu/Mn ₃ O ₄ -C	0,29	1	45,6	275,1	1,56	106
PtRu/MoO ₃ -C	0,19	0,72	20,8	125,8	1,53	41,6
PtRu/CeO ₂ -C	0,17	0,69	13	78,8	3,48	24,8
PtRu/NiO	0,13	0,76	8,9	53,8	2,51	12,5
PtRu/La ₂ O ₃ -C	0,31	0,76	32,3	195,4	1,36	64
PtRu/WO ₃ -C	0,33	0,77	89,6	541,2	1,37	192

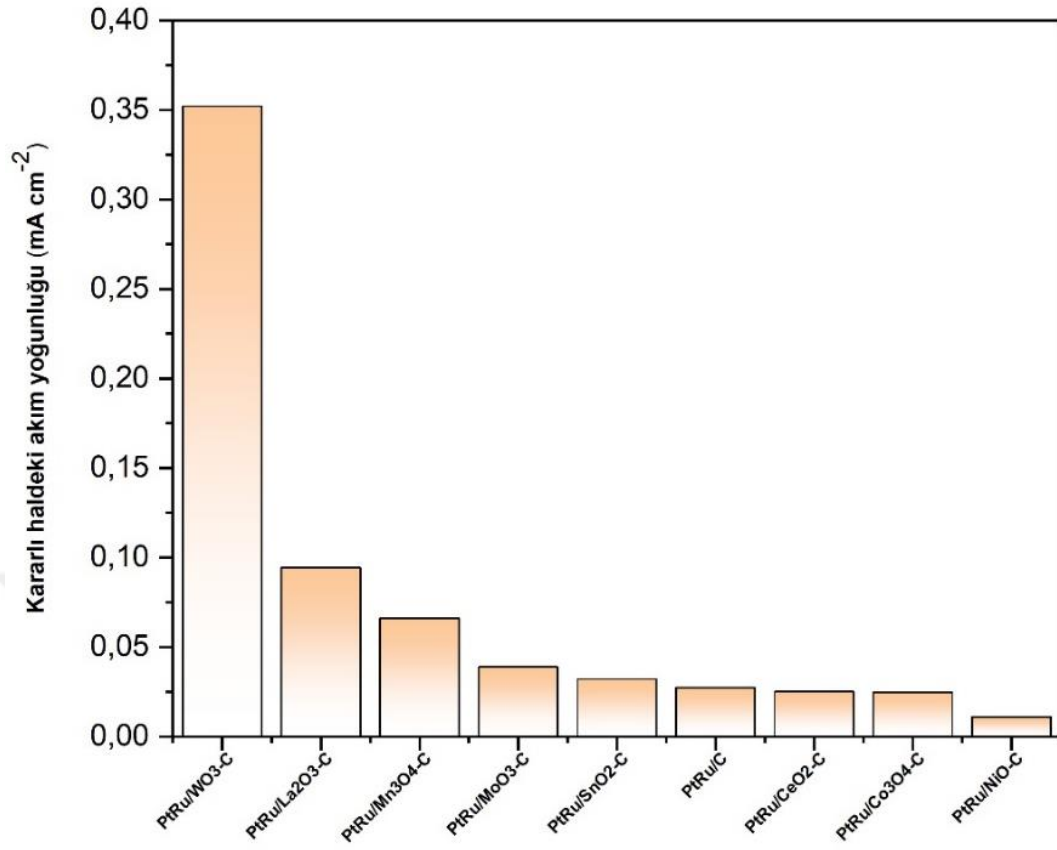
20 mV s⁻¹ tarama hızı, 0,5 M metanol içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde, 1500 rpm

Kronoamperometri analizi katalizörlerin metanol oksidasyonundaki elektroaktivitesi ve kararlılığı hakkında bilgi veren bir analiz olup tez kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanmıştır. Döngüsel voltametri analizlerinde katalizörlerin maksimum akım yoğunluğu değerlerinin ortalama 0,7 V potansiyelde gözlenmesi nedeniyle kronoamperometri analizleri tüm katalizörler için 0,7 V potansiyelde 30 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu analize göre katalizörlerin zamana bağlı olarak akım yoğunluklarının değişimi **Şekil 5.1**'de karşılaştırmalı olarak verilmiş olup tüm katalizörlerin akım yoğunluklarının zamanla azaldığı gözlenmiştir. PtRu/Co₃O₄-C, PtRu/SnO₂-C, PtRu/CeO₂-C ve PtRu/NiO-C katalizörlerin akım yoğunlukları diğer katalizörlere göre daha keskin bir azalma gösterirken kararlı hale ulaşmaları da daha kısa sürede gerçekleşmiştir. PtRu/Mn₃O₄-C, PtRu/La₂O₃-C ve PtRu/MoO₃-C katalizörlerinin akım yoğunlukları yaklaşık 200 s'de kısmen kararlı hale ulaşmış, daha sonra ise zamanla hafifçe azalmıştır. Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi PtRu/WO₃-C katalizörünün başlangıçtaki akım yoğunluğu değeri tüm katalizörlerden yüksek olup zamanla azalsa bile diğer katalizörlere göre daha uzun sürede (600 s) kısmen kararlı hale geldiği saptanmıştır. Buna göre, PtRu/WO₃-C'nin elektroaktivitesinin ve reaksiyon sırasında oluşan türlere karşı dayanıklılığının diğer katalizörlere göre daha üstün olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tüm katalizörlerin 1800 s'deki

akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırmalı olarak sunulduğu **Şekil 5.2**'de de PtRu/WO₃-C'ün diğer katalizörlere olan açık ara üstünlüğü gözlenmektedir.



Şekil 5.1: Kronoamperometri analizine göre katalizörlerin zamana bağlı olarak akım yoğunluklarının değişimi.



Şekil 5.2: Sentezlenen katalizörlerin kararlı haldeki akım yoğunluklarının karşılaştırılması.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında DMYH'lerin bilimsel literatürde sıklıkla karşılaşılan problemlerinin giderilmesi için gerek elektrolit gerekse anot katalizörünün geliştirilmesi üzerine sistematik çalışmalar gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar, tez kapsamında kullanılan yaklaşımlar dikkate alınarak aşağıdaki sıra ile sunulmuştur.

Membran geliştirme çalışmaları kapsamında elektrolitin proton iletiminden fazlaca ödün vermeksizin metanol bariyer özelliğini geliştirmesi ve nihayetinde proton iletkenliği/metanol geçirgenliği olarak tanımlanan membran seçicilik değerinin yükseltilmesi ana hedef olup tezde kullanılan iki yaklaşım da bu hedefe yönelik olarak seçilmiştir. Birinci yaklaşımda;

Aromatik omurga yapılı, ısı ve mekanik özellikleri son derece üstün PEEK yapısı sülfolanarak sPEEK elde edilmiş ve bu sülfone polimerin PVDF ve TPU gibi hem film oluşturma kabiliyeti yüksek hem de elektrolite su yönetme becerisi kazandırabilecek polimerlerle farklı kompozisyonlara sahip harman yapılı polimer elektrolit membranlar hazırlanmıştır. Bu harman yapılı elektrolit membranlar arasında membran seçiciliği en yüksek olan elektrolit sPEEK40-TPU60 olup bu membran için proton iletkenliği $4,7 \text{ mS cm}^{-1}$, metanol geçirgenliği $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'dir. Bu çalışmalarda daha yüksek proton iletim değerine sahip harman yapılı membranlar hazırlansa dahi bu örneklerden bazılarının boyutsal kararlılıklarının iyi olmaması ve metanol geçirgenliğinin ölçüldüğü diyaliz hücresinde çeşitli fiziksel deformasyonların meydana gelmesi nedeniyle tezdeki ana hedef dikkate alınarak en uygun harman kompozisyonu bulunmaya çalışılmış ve tezde kullanılan polimer harman sistemleri için DMYH uygulamasında kullanılabilirlik açısından sPEEK40-TPU60'ın daha uygun olacağı değerlendirilmiştir.

İkinci yaklaşımda ise ticari Nafion membranın polielektrolitler ile çok tabakalı olarak modifiye edilmesi ile kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu kapsamda hazırlanan kompozit membranların proton iletim değerlerinde ticari membranlara göre beklenildiği üzere kabul edilebilir düşüş gözlenirken metanol bariyer özelliklerinin geliştiği tespit edilmiştir. Kompozit membranlarda modifikasyonun proton iletimini düşürmesine karşın, çok tabakalı yapının en üst katmanında negatif yüklü polielektrolitin yer almasının bu düşüşü yavaşlattığı ve proton

iletimine katkı sağladığı saptanmıştır. Ayrıca kompozit membran hazırlanırken kullanılan PEI-PSS ve PEI-Nafion tabakalarının metanole karşı kimyasal kararlılıkları ve metanol çözeltisi ile muamele sürecinde şişme/büzülme gibi viskoelastik özelliklerindeki değişimler QCM-D tekniği ile çalışılarak söz konusu elektrolitlerden hazırlanan çok tabakalı yapının herhangi bir bozunmaya uğramadığı ve metanole karşı kimyasal direnç gösterdiği belirlenmiştir. Ek olarak PEI-PSS ve PEI-Nafion'un metanole karşı viskoelastik özelliklerindeki değişimler farklılık göstermiş olup PEI-Nafion'dan hazırlanan tabakalı yapının metanole herhangi bir şişme/büzülme davranışı göstermezken PEI-PSS'den hazırlanan tabakalı yapıdan metanol geçirme sürecinde şiştiği, takiben su ile yıkama sonrasında kısmi büzülme davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak DMYH uygulanabilirliği açısından yüksek proton iletimine sahip bir destek üzerinde PEI-Nafion'dan oluşan tabakalı yapının oluşturulmasının hem yüksek iletkenlik ve metanol bariyer özelliği hem de metanol ile düşük etkileşimi sayesinde şişmemesi avantajları nedeniyle tercih edilebilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

DMYH anot katalizörü çalışmalarında ise metal oksit-karbon destekli PtRu katalizörleri etilen glikol yöntemi ile sentezlenmiş ve elde edilen katalizörlerin elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilerek detaylı bir şekilde PtRu/C katalizör ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Katalizör destek malzemesinde bulunan metal oksit çeşidine bağlı olarak katalizörlerin metanol oksidasyonundaki elektroaktiviteleri değişkenlik göstermiş, hem döngüsel voltametri analizinden tespit edilen akım yoğunlukları hem de kronoamperometri analizinden belirlenen elektrokimyasal kararlılıkları bakımından WO₃-C destekli PtRu katalizörler öne çıkmıştır.

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda harman yapılı polimer elektrolit membranların uzun süreli kararlı performansa sahip olması ve farklı karakterdeki kimyasal grupların aynı omurga üzerinde olmasının sağlanması açısından blok kopolimer yapılarının araştırılması önerilmektedir. Bununla birlikte tez kapsamında elde edilen sonuçların DMYH uygulamalarında kullanılabilirliklerinin incelenmesi amacıyla membran seçicilik değerlerinin hesaplanmış olması bilimsel seviyede yeterli olsa bile pratik uygulamalarının ortaya konulması açısından yakıt hücresi testlerinin de gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin metanol oksidasyonundaki elektroaktivitelerinin döngüsel voltametri ve kronoamperometri analizlerinde belirli deneysel koşullarda incelenmiş olması katalizörlerin birbirine olan üstünlükleri hakkında önemli bilgiler sağlamakla birlikte DMYH işletim koşullarında katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesinin faydalı olacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Teknik Raporu. (2022). *2012 ve 2022 Yılları için Birincil Enerji Kaynaklarına Göre Türkiye Kurulu Gücü*.
- [2] Mekhilef, S., Saidur, R., & Safari, A. (2012). Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 981–989. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.09.020>
- [3] Perry, M. L., & Fuller, T. F. (2002). A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. *Journal-Electrochemical Society*, 149(7), 59-67. <https://doi.org/10.1149/1.1488651>
- [4] Sharaf, O. Z., & Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 810-853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>
- [5] Sazali, N., Norharyati, W., Salleh, W., Jamaludin, A. S., Nizar, M., & Razali, M. (2020). New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review. *Membranes*, 10(5), 99–116. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>
- [6] Huang, J., Yu, Z., Tang, J., Wang, P., Tan, Q., Wang, J., & Lei, X. (2022). A review on anion exchange membranes for fuel cells: Anion-exchange polyelectrolytes and synthesis strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(65), 27800-27820 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.140>
- [7] Fashedemi, O. O., Bello, A., Adebuseyi, T., & Bindir, S. (2022). Recent trends in carbon support for improved performance of alkaline fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 36, 101132. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101132>
- [8] Stambouli, A. B., Traversa, E., & Stambouli, A. (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 433–455. www.elsevier.com/locate/rser
- [9] Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Wilberforce, T., Kamil, M., Sayed, T., & Olabi, A. (2021). Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of the Total Environment*, 752, 141803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>
- [10] Akinyele, D., Olabode, E., & Amole, A. (2020). Review of Fuel Cell Technologies and Applications for Sustainable Microgrid Systems. *Inventions*, 5(3), 42. <https://doi.org/10.3390/inventions5030042>
- [11] Antolini, E. (2011). The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied Energy*, 88(12), 4274-4293. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.009>
- [12] Eapen, D. E., Suseendiran, S. R., & Rengaswamy, R. (2016). Phosphoric acid fuel cells. *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Energy Conversion: Volume 3*, 3, 57–70. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-363-8.00002-5>

- [13] Kazula, S., De Graaf, S., & Enghardt, L. (2023). Review of fuel cell technologies and evaluation of their potential and challenges for electrified propulsion systems in commercial aviation. *Journal of the Global Power and Propulsion Society*, 7, 43-57 <https://doi.org/10.33737/jgpps/158036>
- [14] Zarabi Golkhatmi, S., Asghar, M. I., & Lund, P. D. (2022). A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112339. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112339>
- [15] Sreedhar, I., Agarwal, B., Goyal, P., & Singh, S. A. (2019). Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 848, 113315. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.113315>
- [16] Javed, A., Palafox Gonzalez, P., & Thangadurai, V. (2023). A Critical Review of Electrolytes for Advanced Low- and High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15(25), 29674–29699. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.3C02635>
- [17] Miller, M., & Bazylak, A. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing. *Journal of Power Sources*, 196, 601–613. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.072>
- [18] Ogungbemi, E., Ijaodola, O., Khatib, F. N., Wilberforce, T., El Hassan, Z., Thompson, J., Ramadan, M., & Olabi, A. G. (2019). Fuel cell membranes – Pros and cons. *Energy*, 172, 155–172. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2019.01.034>
- [19] Dang, Q. K., Henkensmeier, D., Krishnan, N. N., Jang, J. H., Kim, H. J., Nam, S. W., & Lim, T. H. (2014). Nafion membranes with a porous surface. *Journal of Membrane Science*, 460, 199–205. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2014.03.003>
- [20] Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., & Zhang, J. (2007). A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169, 221–238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.044>
- [21] Kamaroddin, M. F. A., Sabli, N., & Abdullah, T. A. T. (2018). *Hydrogen Production by Membrane Water Splitting Technologies*. Advances in Hydrogen Generation Technologies, In: Eyvaz, M. (ed.), Chapter 2, InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76727>
- [22] Choi, P., Jalani, N. H., & Datta, R. (2005). Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(3), E123. <https://doi.org/10.1149/1.1859814>
- [23] Hegde, R., Kurkuri, M. D., & Kigga, M. (2019). Current Scenario of Nanocomposite Materials for Fuel Cell Applications. In Inamuddin, S. Thomas, R. K. Mishra, & A. M. Asiri (Eds.), *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites* (pp. 557–592).
- [24] Karimi, M. B., Mohammadi, F., & Hooshyari, K. (2019). Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), 28919-28938. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.096>

- [25] Yang, J., Li, W., Wang, D., Li Yang, Y. J., Li, W., Wang, D., & Li, Y. (2020). Electronic Metal-Support Interaction of Single-Atom Catalysts and Applications in Electrocatalysis. *Advanced Materials*, 32(49), 2003300. <https://doi.org/10.1002/adma.202003300>
- [26] Sharma, S., & Pollet, B. G. (2012). Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review. *Journal of Power Sources*, 208, 96–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.011>
- [27] Chen, D., Pei, P., Li, Y., Ren, P., Meng, Y., Song, X., & Wu, Z. (2022). Proton exchange membrane fuel cell stack consistency: Evaluation methods, influencing factors, membrane electrode assembly parameters and improvement measures. *Energy Conversion and Management*, 261, 115651. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115651>
- [28] Shahgaldi, S., Alaefour, I., & Li, X. (2018). Impact of manufacturing processes on proton exchange membrane fuel cell performance. *Applied Energy*, 225, 1022–1032. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.05.086>
- [29] Yılmaztürk, S., Gümüşoğlu, T., Arı, G. A., Öksüzömer, F., Deligöz, H. (2012). Fabrication and performance of catalyst-coated membranes by layer-by-layer deposition of catalyst onto Nafion for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 201, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.116>
- [30] Willert, A., Tabary, F. Z., Zubkova, T., Santangelo, P. E., Romagnoli, M., & Baumann, R. R. (2022). Multilayer additive manufacturing of catalyst-coated membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells by inkjet printing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(48), 20973–20986. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.197>
- [31] Talukdar, K., Helmly, S., Schulze, M., Sanchez, D. G., Handl, M., Hiesgen, R., Kraut, J., & Friedrich, K. A. (2019). Enveloping of catalyst powder by ionomer for dry spray coating in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 424, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.093>
- [32] Fouzaï, I., Gentil, S., Bassetto, V. C., Silva, W. O., Maher, R., & Girault, H. H. (2021). Catalytic layer-membrane electrode assembly methods for optimum triple phase boundaries and fuel cell performances. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(18), 11096–11123. <https://doi.org/10.1039/D0TA07470E>
- [33] Lim, B. H., Majlan, E. H., Tajuddin, A., Husaini, T., Wan Daud, W. R., Mohd Radzuan, N. A., & Haque, M. A. (2021). Comparison of catalyst-coated membranes and catalyst-coated substrate for PEMFC membrane electrode assembly: A review. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 33, 1–16. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2020.07.044>
- [34] Main Cell Components, Material Properties, and Processes. (2013). *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 73–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387710-9.00004-7>
- [35] Holdcroft, S. (2014). Fuel cell catalyst layers: A polymer science perspective. *Chemistry of Materials*, 26(1), 381–393. <https://doi.org/10.1021/cm401445h>

- [36] Sarker, M., Rahman, A., Mojica, F., Mehrazi, S., Kort-Kamp, W. J. M., & Chuang, P.-Y. A. (2021). Experimental and computational study of the microporous layer and hydrophobic treatment in the gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell *Journal of Power Sources*, 509, 230350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230350>
- [37] Park, S., Lee, J.-W., & Popov, B. N. (2012). A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5850-5865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.148>
- [38] Ren, G., Qu, Z., Wang, X., & Zhang, G. (2023). Enhancing the performance of proton exchange membrane fuel cell using nanostructure gas diffusion layers with gradient pore structures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 1161-1172. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.093>
- [39] Athanasaki, G., Jayakumar, A., & Kannan, A. M. (2023). Gas diffusion layers for PEM fuel cells: Materials, properties and manufacturing – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(6), 2294–2313. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.10.058>
- [40] Sim, J., Kim, J., Chun, H., Chang, J., Kim, Y., Kim, B., Kang, S., & Min, K. (2024). Variation in performance and characteristics of long-term operated gas diffusion layer in a fuel cell electric vehicle. *Journal of Power Sources*, 595, 234026. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.234026>
- [41] Antunes, R. A., Cristina, M., Oliveira, L., Ett, G., & Ett, V. (2010). Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3632–3647. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.059>
- [42] Tariq, M., Utkarsh, Syed, N. A., Behraves, A. H., Pop-Iliev, R., & Rizvi, G. (2023). Optimization of Filler Compositions of Electrically Conductive Polypropylene Composites for the Manufacturing of Bipolar Plates. *Polymers*, 15(14). <https://doi.org/10.3390/polym15143076>
- [43] Mathew, C., Naina Mohamed, S., & Devanathan, L. S. (2022). A comprehensive review of current research on various materials used for developing composite bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Polymer Composites*, 43(7), 4100–4114. <https://doi.org/10.1002/PC.26691>
- [44] Hermann, A., Chaudhuri, T., & Spagnol, P. (2005). Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1297–1302. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.016>
- [45] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., Singh, G., & Kim, K. S. (2013). Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 2(5), 553-578. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.06.009>
- [46] Ramani, V., Kunz, H. R., & Fenton, J. M. (2004). Investigation of Nafion ® /HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. *Journal of Membrane Science*, 232, 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.11.016>

- [47] Jung, G. Bin, Su, A., Tu, C. H., & Weng, F. B. (2005). Effect of operating parameters on the DMFC performance. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2(2), 81–85. <https://doi.org/10.1115/1.1840887>
- [48] Li, X., Miao, Z., Marten, L., & Blankenau, I. (2021). Experimental measurements of fuel and water crossover in an active DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 4437–4446. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.027>
- [49] Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A. (2005). Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review. *Journal of Membrane Science*, 259, 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.035>
- [50] Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S., & Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9349–9384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>
- [51] Souzy, R., & Ameduri, B. (2005). Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. *Progress in Polymer Science*, 30(6), 644–687. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.03.004>
- [52] Castro, R., Karulina, E., & Lapatin, N. (2023). Polarization Processes in Nafion Composite Membranes Doped with Rare-Earth Metals. *Materials*, 16(18). <https://doi.org/10.3390/ma16186172>
- [53] Nguyen, H., Lombeck, F., Schwarz, C., Heizmann, P. A., Adamski, M., Lee, H.-F., Britton, B., Holdcroft, S., Vierrath, S., & Breitwieser, M. (2021). Hydrocarbon-based Pemion™ proton exchange membrane fuel cells with state-of-the-art performance. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(14), 3687–3699. <https://doi.org/10.1039/d1se00556a>
- [54] Kim, H., & Chang, H. (2007). Organic/inorganic hybrid membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 288, 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.038>
- [55] Dong, C., Shi, Z., & Zhou, Q. (2020). Preparation and investigation of acid–base composite membranes with modified graphitic carbon nanosheets for direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(45). <https://doi.org/10.1002/app.49388>
- [56] Yazar Kaplan, B., Kırlioğlu, A. C., Jamil, E., Yürüm, A., Rajabalizadeh, N., Haghmoradi, N., İskandarani, B., Salimkhani, H., & Alkan Gürsel, S. (2020). Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 48(5), 483–506. <https://doi.org/10.15671/hjbc.813239>
- [57] Ahmed, A. A., Al Labadidi, M., Hamada, A. T., & Orhan, M. F. (2022). Design and Utilization of a Direct Methanol Fuel Cell. *Membranes*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/membranes12121266>
- [58] Palanisamy, G., Oh, T. H., & Thangarasu, S. (2023). Modified Cellulose Proton-Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. In *Polymers* (Vol. 15, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym15030659>

- [59] Xu, T., Woo, J. J., Seo, S. J., & Moon, S. H. (2008). In situ polymerization: A novel route for thermally stable proton-conductive membranes. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.036>
- [60] Choi, E.-Y., Strathmann, H., Park, J.-M., & Moon, S.-H. (2006). Characterization of non-uniformly charged ion-exchange membranes prepared by plasma-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*, 268, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.052>
- [61] Chen, J., Asano, M., Yamaki, T., & Yoshida, M. (2006). Preparation and characterization of chemically stable polymer electrolyte membranes by radiation-induced graft copolymerization of four monomers into ETFE films. *Journal of Membrane Science*, 269, 194–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.035>
- [62] Brumlik, C. J., Parthasarathy, A., Chen, W.-J., & Martin, C. R. (1994). Plasma Polymerization of Sulfonated Fluorochlorocarbon Ionomer Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(9), 2273.
- [63] Bhat, K. A., Prabhu, N. V., & Sangeetha, D. (2012). Polymer-silica Composites Fabricated. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 26(3), 121–129.
- [64] Zhang, L., Chae, S.-R., Hendren, Z., Park, J.-S., & Wiesner, M. R. (2012). Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*, 204–206, 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.103>
- [65] Wong, C. Y., Wong, W. Y., Ramya, K., Khalid, M., Loh, K. S., Daud, W. R. W., Lim, K. L., Walvekar, R., & Kadhum, A. A. H. (2019). Additives in proton exchange membranes for low-and high-temperature fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 6116–6135. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.084>
- [66] Maiti, T. K., Singh, J., Dixit, P., Majhi, J., Bhushan, S., Bandyopadhyay, A., & Chattopadhyay, S. (2022). Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 12, 2666–8211. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100372>
- [67] Zhang, X., Yu, S., Zhu, Q., & Zhao, L. (2019). Enhanced anhydrous proton conductivity of SPEEK/ IL composite membrane embedded with amino functionalized mesoporous silica. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 6148–6159. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.050>
- [68] Khalifa, R. E., Omer, A. M., Elmageed, M. H. A., & Mohy Eldin, M. S. (2021). Titanium Dioxide/Phosphorous-Functionalized Cellulose Acetate Nanocomposite Membranes for DMFC Applications: Enhancing Properties and Performance. *ACS Omega*, 6(27), 17194–17202. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00568>
- [69] Kumar, A., Su, H.-C., Chen, Y.-S., & Arpornwichanop, A. (2021). Effect of catalyst layer with zeolite on the performance of a proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 15878–15886. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.033>

- [70] Guo, Z., Chen, J., Byun, J. J., Cai, R., Perez-Page, M., Sahoo, M., Ji, Z., Haigh, S. J., & Holmes, S. M. (2022). High-performance polymer electrolyte membranes incorporated with 2D silica nanosheets in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 64, 323-334. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.061>
- [71] Ye, Y.-S., Rick, J., & Hwang, B.-J. (2012). Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Polymers*, 4, 913–963. <https://doi.org/10.3390/polym4020913>
- [72] Kim, D. J., Lee, H. J., & Nam, S. Y. (2013). Sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes blended with hydrophobic polymers for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), 17524-17532. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.030>
- [73] Yang, T. (2008). Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6772-6779. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.022>
- [74] Mollá, S., & Compañ, V. (2014). Polymer blends of SPEEK for DMFC application at intermediate temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5151-5136. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.085>
- [75] Choi, J., Kim, D. H., Kim, H. K., Shin, C., & Kim, S. C. (2008). Polymer blend membranes of sulfonated poly(arylene ether ketone) for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 310, 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.009>
- [76] Mahmoud, A., Saied, M. A., Naser, A., & Fahmy, A. (2023). Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol)/Carboxymethyl Cellulose/ Acrylamide - based membranes for DMFC applications. *Egyptian Journal of Chemistry*, 66(9), 207–213. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2023.176338.7218>
- [77] Pasupathi, S., Ji, S., Bladergroen, B. J., & Linkov, V. (2008). High DMFC performance output using modified acid-base polymer blend. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12), 3132-3136. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.033>
- [78] Jung, B., Kim, B., & Yang, J. M. (2004). Transport of methanol and protons through partially sulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 245, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.07.016>
- [79] Khoiruddin, Ariono, D., Subagjo, & Wenten, I. G. (2017). Surface modification of ion-exchange membranes: Methods, characteristics, and performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(48). <https://doi.org/10.1002/APP.45540>
- [80] Jessie Lue, S., Hsiaw, S.-Y., & Wei, T.-C. (2007). Surface modification of perfluorosulfonic acid membranes with perfluoroheptane (C₇F₁₆)/argon plasma. *Journal of Membrane Science*, 305, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.006>
- [81] Won, J., Wook Choi, S., Soo Kang, Y., Yong Ha, H., Oh, I.-H., Sik Kim, H., Tae Kim, K., & Ho Jo, W. (2003). Structural characterization and surface modification of sulfonated polystyrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 214, 245–257. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00555-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00555-0)

- [82] Farhat, T. R., & Hammond, P. T. (2005). Designing a new generation of proton-exchange membranes using layer-by-layer deposition of polyelectrolytes. *Advanced Functional Materials*, 15(6), 945–954. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400318>
- [83] Perumal, B., & Sangeetha, D. (2013). Surface Modification of Sulfonated Polystyrene Ethylene Butylene Polystyrene Membranes by Layer-by-layer Assembly of Polysulfone for Application in Direct Methanol Fuel Cell. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 62(8), 462–467. <https://doi.org/10.1080/00914037.2012.734346>
- [84] Xue, Y., & Chan, S. (2014). Layer-by-layer self-assembly of CHI/PVS-Nafion composite membrane for reduced methanol crossover and enhanced DMFC performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(4), 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.129>
- [85] Yilmaz-Ayktut, D., & Deligöz, H. (2023). Examining layer-by-layer assembly of polyelectrolyte-drug interactions using Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Polymer Engineering & Science*, 63(11), 3625–3638. <https://doi.org/10.1002/PEN.26472>
- [86] Ergün, A., Tümer, E. H., Cengiz, H. Y., & Deligöz, H. (2020). Monitoring the Salt Stability of Layer-by-Layer Self-Assembled Films From Polyelectrolyte Blends by Quartz Crystal Microbalance-Dissipation and Their Ion Separation Performances. *Polymer Engineering & Science*, 60(5), 1006–1018. <https://doi.org/10.1002/PEN.25356>
- [87] Toutianoush, A., Jin, W., Deligöz, H., & Tieke, B. (2005). Polyelectrolyte multilayer membranes for desalination of aqueous salt solutions and seawater under reverse osmosis conditions. *Applied Surface Science*, 246(4), 437–443. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2004.11.068>
- [88] Yılmaztürk, S., Deligöz, H., Damyan, H., Öksüzömer, F., Koç, S. N., Durmus., A., Durmus., D., & Gürkaynak, M. A. (2009). A novel approach for highly proton conductive electrolyte membranes with improved methanol barrier properties: Layer-by-Layer assembly of salt containing polyelectrolytes. *Journal of Membrane Science*, 343, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.07.019>
- [89] Deligöz, H., Yılmaztürk, S., Karaca, T., Özdemir, H., Koç, S. N., Öksüzömer, F., Durmus., A., Durmus., D., & Gürkaynak, M. A. (2009). Self-assembled polyelectrolyte multilayered films on Nafion with lowered methanol cross-over for DMFC applications. *Journal of Membrane Science*, 326, 643–649. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.055>
- [90] Zhong, S., Cui, X., Fu, T., & Na, H. (2008). Modification of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for reducing methanol crossover. *Journal of Power Sources*, 180, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.043>
- [91] Zhong, S., Cui, X., Fu, T., & Na, H. (2008). Modification of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for reducing methanol crossover. *Journal of Power Sources*, 180, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.043>

- [92] Lee, J.-S., Hwang, I.-T., Jung, C.-H., & Choi, J.-H. (2016). Surface modification of Nafion membranes by ion implantation to reduce methanol crossover in direct methanol fuel cells, *RSC Advances*, 6, 62467-62470. <https://doi.org/10.1039/c6ra12756h>
- [93] Ramli, Z. A. C., & Kamarudin, S. K. (2018). Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: A review, *Nanoscale Research Letters*, 13, 410. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2799-4>
- [94] Aoun, N., Schlange, A., Dos Santos, A. R., Kunz, U., & Turek, T. (2016). Effect of the OH/Pt Ratio During Polyol Synthesis on Metal Loading and Particle Size in DMFC Catalysts. *Electrocatalysis*, 7, 13-21. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0275-9>
- [95] Gong, S., Sun, M., Lee, Y., Becknell, N., Zhang, J., Wang, Z., Zhang, L., & Niu, Z. (2022). Bulk-like Pt(100)-oriented Ultrathin Surface: Combining the Merits of Single Crystals and Nanoparticles to Boost Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie*, 135(4), 1-7. <https://doi.org/10.1002/anie.202214516>
- [96] Yin, S., Zong, K., Ban, L., Yin, H., Liu, X., & Ding, Y. (2024). Design of compressively strained PtRu alloy as anode for high-performance DMFCs. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 11(12) 3633-3642. <https://doi.org/10.1039/d4qi00478g>
- [97] Daimon, H., & Kurobe, Y. (2006). Size reduction of PtRu catalyst particle deposited on carbon support by addition of non-metallic elements. *Catalysis Today*, 111(3-4), 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.023>
- [98] Lee, D., Gok, S., Kim, Y., Sung, Y.-E., Lee, E., Jang, J.-H., Youn Hwang, J., Joong Kwon, O., & Lim, T. (2020). Methanol Tolerant Pt–C Core–Shell Cathode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 12 (40), 44588-44596. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07812>
- [99] Yaldagard, M., Nazoktabar, M., & Jahanshahi, M. (2021). Fabrication of Platinum/ Polypyrrol-Carbon Nanofiber Nanocomposite Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Nano Research*, 70, 101–117. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/JNANOR.70.101>
- [100] Xu, H., Shang, H., Wang, C., Du, Y., Xu, H., Shang, H., Wang, C., & Du, Y. (2020). Ultrafine Pt-Based Nanowires for Advanced Catalysis. *Advanced Functional Materials*, 30(28), 1-18. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000793>
- [101] Wang, A.-L., Zhang, C., Zhou, W., Tong, Y.-X., & Li, G.-R. (2016). PtCu Alloy Nanotube Arrays Supported on Carbon Fiber Cloth as Flexible Anodes for Direct Methanol Fuel Cell. *AIChE Journal*, 62(4), 975-983. <https://doi.org/10.1002/aic.15178>
- [102] Teng, X., Liang, X., Maksimuk, S., & Yang, H. (2006). Synthesis of Porous Platinum Nanoparticles. *Small*, 2(2), 249-253. <https://doi.org/10.1002/sml.200500244>
- [103] Ren, X., Wang, Y., Liu, A., Zhang, Z., Lv, Q., & Liu, B. (2020). Current progress and performance improvement of Pt/C catalysts for fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(46), 24284-24306. <https://doi.org/10.1039/d0ta08312g>

- [104] Li, C., Tan, H., Lin, J., Luo, X., Wang, S., You, J., Kang, Y.-M., Bando, Y., Yamauchi, Y., & Kim, J. (2018). Emerging Pt-based electrocatalysts with highly open nanoarchitectures for boosting oxygen reduction reaction. *Nano Today*, 21, 91–105. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.06.005>
- [105] Sun, Q., Li, X.-H., Wang, K.-X., Ye, T.-N., & Chen, J.-S. (2023). Inorganic non-carbon supported Pt catalysts and synergetic effects for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 16, 1838–1869. <https://doi.org/10.1039/d2ee03642h>
- [106] Samad, S., Loh, K. S., Wong, W. Y., Lee, T. K., Sunarso, J., Chong, S. T., & Wan Daud, W. R. (2018). Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7823–7854. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.02.154>
- [107] Sharma, S., & Pollet, B. G. (2012). Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review. *Journal of Power Sources*, 208, 96–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.011>
- [108] Gurau, B., Viswanathan, R., Liu, R., Lafrenz, T. J., Ley, K. L., Smotkin, E. S., Reddington, E., Sapienza, A., Chan, B. C., Mallouk, T. E., & Sarangapani, S. (1998). Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(49), 9997–10003. <https://doi.org/10.1021/JP982887F>
- [109] Beden, B., Leger, L.-M., & Lamy, C. (1992). *Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes*, Modern Aspects Of Electrochemistry, In: Bockris, J.O.M., Conway, B.E., White, R.E. (ed.), Chapter 2, Springer US, Boston, 97-264.
- [110] Frelink, T., Visscher, W., & Van Veen, J. A. R. (1995). On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. *Surface Science*, 335, 353–360.
- [111] Khotseng, L., Bangisa, & A., Modibedi, & R. M., & Linkov, & V. (2015). Electrochemical Evaluation of Pt-Based Binary Catalysts on Various Supports for the Direct Methanol Fuel Cell. *Electrocatalysis*, 7, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0282-x>
- [112] Toda, T., Igarashi, H., & Watanabe, M. (1999). Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460, 258–262.
- [113] Rauhe, B. R., McLarnon, F. R., & Cairns, E. J. (1995). Direct Anodic Oxidation of Methanol on Supported Platinum/Ruthenium Catalyst in Aqueous Cesium Carbonate. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(4), 1073–1084. <https://doi.org/10.1149/1.2044547/XML>
- [114] Gurau, B., Viswanathan, R., Liu, R., Lafrenz, T. J., Ley, K. L., Smotkin, E. S., Reddington, E., Sapienza, A., Chan, B. C., Mallouk, T. E., & Sarangapani, S. (1998). Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(49), 9997-10003. <https://doi.org/10.1021/jp982887f>

- [115]. Han, K., Lee, J., & Kim, H. (2006). Preparation and characterization of high metal content Pt-Ru alloy catalysts on various carbon blacks for DMFCs. *Electrochimica Acta*, 52, 1697–1702. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.098>
- [116] Li, L., & Xing, Y. (2007). Pt-Ru Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Methanol Fuel Cell Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6), 2803-2808. <https://doi.org/10.1021/jp0655470>
- [117] Park, K.-W., Choi, J.-H., Kwon, B.-K., Lee, S.-A., Sung, Y.-E., Ha, H.-Y., Hong, S.-A., Kim, H., & Wieckowski, A. (2002). Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(8), 1869-1877. <https://doi.org/10.1021/jp013168v>
- [118] Han, F., Wang, X., Lian, J., & Wang, Y. (2012). The effect of Sn content on the electrocatalytic properties of Pt-Sn nanoparticles dispersed on graphene nanosheets for the methanol oxidation reaction. *Carbon*, 50(15), 5498-5504. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.039>
- [119] Kianfar, S., Ahamd, ., Golikand, N., & Zarenezhad, B. (2021). Bimetallic-metal oxide nanoparticles of Pt-M (M: W, Mo, and V) supported on reduced graphene oxide (rGO): radiolytic synthesis and methanol oxidation electrocatalysis. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 11, 287–299. <https://doi.org/10.1007/s40097-020-00366-6>
- [120] Salazar-Banda, G. R., Eguiluz, K. I. B., Pupo, M. S., Suffredini, H. B., Calegaro, M. L., & Avaca, L. A. (2012). The influence of different co-catalysts in Pt-based ternary and quaternary electro-catalysts on the electro-oxidation of methanol and ethanol in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 668, 13-25. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.01.006>
- [121] Choi, J.-H., Nam, H., & Sung, Y.-E. (2004). Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. *Electrochimica Acta*, 50, 787–790. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.109>
- [122] Li, W., Bhuvanendran, N., Liu, H., Xu, Q., Hooshyari, K., & Su, H. (2022). Ternary PtPdCo mesoporous nanospheres with superior electrocatalytic performance towards methanol oxidation reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 933, 167706. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167706>
- [123] Neburchilov, V., Wang, H., & Zhang, J. (2007). Low Pt content Pt-Ru-Ir-Sn quaternary catalysts for anodic methanol oxidation in DMFC. *Electrochemistry Communications*, 9(7), 1788-1792. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.04.001>
- [124] Wang, S., Jiang, P., Wang, X., & Guo, J. (2011). Enhanced electrochemical activity of Pt nanowire network electrocatalysts for methanol oxidation reaction of fuel cells. *Electrochimica Acta*, 56, 1563–1569. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.055>
- [125] Sun, J., Hou, Y., Wang, X., Kou, T., Liu, N., Zhang, R., & Zhang, Z. (2021). Three-dimensional mesoporous PtM (M $\frac{1}{4}$ Co, Cu, Ni) nanowire catalysts with high-performance towards methanol electro-oxidation reaction and oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, 11(25), 14970-14979. <https://doi.org/10.1039/d1ra01072g>

- [126] Du, M., Chen, B., Hu, Y., Chen, J., Nie, J., & Ma, G. (2018). Pt-based alloy nanoparticles embedded electrospun porous carbon nanofibers as electrocatalysts for Methanol oxidation reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 747, 978-988. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.003>
- [127] Zhang, L., Lu, P., Luo, Y., Zheng, J. Y., Ma, W., Ding, L. X., & Wang, H. (2021). Graphene-quantum-dot-composited platinum nanotube arrays as a dual efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and methanol electro-oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(15), 9609–9615. <https://doi.org/10.1039/d0ta12418d>
- [128] Kuttiyiel, K. A., Sasaki, K., Choi, Y., Su, D., Liu, P., & Adzic, R. R. (2012). Nitride Stabilized PtNi Core–Shell Nanocatalyst for high Oxygen Reduction Activity. *Nano Letters*, 12(12), 6266-6271. <https://doi.org/10.1021/nl303362s>
- [129] Zheng, F., Wong, W.-T., Yung, K.-F., & Berlin, S.-V. (2014). Facile design of Au@Pt core-shell nanostructures: Formation of Pt submonolayers with tunable coverage and their applications in electrocatalysis. *Nano Research*, 7, 410-417. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0407-1>
- [130] Kim, Y., Wook Lee, Y., Kim, M., & Woo Han, S. (2014). One-Pot Synthesis and Electrocatalytic Properties of Pd@Pt Core-Shell Nanocrystals with Tailored Morphologies. *Chemistry–A European Journal*, 20(26), 7901-7905. <https://doi.org/10.1002/chem.201402185>
- [131] Xie, J., Zhang, Q., Gu, L., Xu, S., Wang, P., Liu, J., Ding, Y., Fang Yao, Y., Nan, C., Zhao, M., You, Y., & Zou, Z. (2016). Ruthenium-platinum core-shell nanocatalysts with substantially enhanced activity and durability towards methanol oxidation. *Nano Energy*, 21, 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.01.013>
- [132] Wang, Z., Kang, J. S., Göhl, D., Paciok, P., Gonçalves, D. S., Lim, H.-K., Zanchet, D., Heggen, M., Shao-Horn, Y., Ledendecker, M., Román-Leshkov, Y., Wang, Z., Kang, J. S., Román-Leshkov, Y., & Shao-Horn, Y. (2024). Platinum/Tantalum Carbide Core-Shell Nanoparticles with Sub-Monolayer Shells for Methanol and Oxygen Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, 14(17), 1-9. <https://doi.org/10.1002/aenm.202304092>
- [133] Wu, Q., Huang, X., Wan, T., Xiang, D., Li, X., Wang, K., Yuan, X., Li, P., & Zhu, M. (2022). Enhancing Electrocatalytic Methanol Oxidation on PtCuNi Core–Shell Alloy Structures in Acid Electrolytes. *Inorganic Chemistry*, 61(5), 2612-2618. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03664>
- [134] Serov, A., & Kwak, C. (2009). Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 313-320. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.030>
- [135] Kakati, N., Maiti, J., Lee, S. H., Jee, S. H., Viswanathan, B., & Yoon, Y. S. (2014). Anode catalysts for direct methanol fuel cells in acidic media: Do we have any alternative for Pt or Pt-Ru? *Chemical Reviews*, 114(24), 12397–12429. <https://doi.org/10.1021/CR400389F>
- [136] Mansor, M., Timmiati, S. N., Lim, K. L., Wong, W. Y., Kartom Kamarudin, S., Hidayatul, N., & Kamarudin, N. (2019). Recent progress of anode catalysts and their

- support materials for methanol electrooxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 14744-14769. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.100>
- [137] Santhosh, P., Gopalan, A., & Lee, K.-P. (2006). Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation. *Journal of Catalysis*, 238, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.12.014>
- [138] Das, S., Dutta, K., & Kundu, P. P. (2015). Nickel nanocatalysts supported on sulfonated polyaniline: Potential toward methanol oxidation and as anode materials for DMFCs. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(21), 11349–11357. <https://doi.org/10.1039/c5ta01837d>
- [139] Pattanayak, P., Pramanik, N., Kumar, P., & Kundu, P. (2017). Fabrication of cost-effective non-noble metal supported on conducting polymer composite such as copper/polypyrrole graphene oxide (Cu₂O/ PPy-GO) as an anode catalyst for methanol oxidation in DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(25), 11505-11519. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.300>
- [140] Rahim, M. A. A., Hameed, R. M. A., & Khalil, M. W. (2004). Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134, 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.034>
- [141] Wang, Y., Chen, W., Pan, D., Xu, Q., Ma, J., Zheng, J., & Li, R. (2017). Methanol Electrooxidation Reaction in Alkaline Medium on Glassy Carbon Electrode Modified with Ordered Mesoporous Ni/Al₂O₃. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 2194–2206. <https://doi.org/10.20964/2017.03.47>
- [142] Danaee, I., Jafarian, M., Mirzapoor, A., Gobal, F., & Mahjani, M. G. (2010). Electrooxidation of methanol on NiMn alloy modified graphite electrode. *Electrochimica Acta*, 55, 2093–2100. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.039>
- [143] Bunazawa, H., & Yamazaki, Y. (2009). Ultrasonic synthesis and evaluation of non-platinum catalysts for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 190, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.077>
- [144] Wang, Y., Sheng, Z. M., Yang, H., Jiang, S. P., & Li, C. M. (2010). Electrocatalysis of carbon black-or activated carbon nanotubes-supported Pd-Ag towards methanol oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19), 10087-10093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.172>
- [145] Kang, Y., Li, F., Li, S., Jin, P., Zeng, J., Jiang, J., & Chen, Y. (2016). Unexpected catalytic activity of rhodium nanodendrites with nanosheet subunits for methanol electrooxidation in an alkaline medium. *Nano Research*, 9, 3893-3902. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1258-8>
- [146] Khan Ghouri, Z., M Barakat, N. A., & Yong Kim, H. (2015). Influence of copper content on the electrocatalytic activity toward methanol oxidation of Co_xCu_y alloy nanoparticles-decorated CNFs. *Scientific Reports*, 5(1), 16695. <https://doi.org/10.1038/srep16695>

- [147] Kaur, A., Kaur, G., Singh, P., & Kaushal, S. (2021). Supported bimetallic nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 15820-15849. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.037>
- [148] Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Mustafa, A. (2007). Physico-Chemical Study of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application. *Malaysian Polymer Journal (MPJ)*, 2(1), 10–28.
- [149] Sigwadi, R., Mokrani, | Touhami, Dhlamini, S., Msomi, P.F. (2020). Nafion® reinforced with polyacrylonitrile/ZrO₂ nanofibers for direct methanol fuel cell application. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(10), 49978. <https://doi.org/10.1002/app.49978>
- [150] Vinila, V. S., & Isac, J. (2022). *Synthesis and structural studies of superconducting perovskite GdBa₂Ca₃Cu₄O_{10.5+δ} nanosystems*, Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials, In: Thomas, S., Kalarikkal, N., Abraham, A.R. (ed), Chapter 14, Elsevier, 319–341. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820558-7.00022-4>
- [151] Vilian, A. T. E., Rajkumar, M., Chen, S. M., Hu, C. C., Boopathi, K. M., & Chu, C. W. (2014). High electrocatalytic performance of platinum and manganese dioxide nanoparticle decorated reduced graphene oxide sheets for methanol electro-oxidation. *RSC Advances*, 40(78), 41387–41397. <https://doi.org/10.1039/c4ra05507a>
- [152] Hsieh, C. Te, Pan, C., & Chen, W. Y. (2011). Synthesis of silver nanoparticles on carbon papers for electrochemical catalysts. *Journal of Power Sources*, 196(15), 6055–6061. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.03.087>
- [153] Zhang, Y., Zhang, A., Wang, S., & Li, S. (2023). Investigation of sulfonation degree and temperature on structure, thermal and membrane's properties of sulfonated poly (ether ether ketone). *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(37), 13791–13803. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.12.332>
- [154] Yu, T. L., Lin, H.-L., Shen, K.-S., Huang, L.-N., Chang, Y.-C., Jung, G.-B., & Huang, J. C. (2004). Nafion/PTFE Composite Membranes for Fuel Cell Applications. *Journal of Polymer Research*, 11, 217–224.
- [155] Kuwertz, R., Kirstein, C., Turek, T., & Kunz, U. (2016). Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science*, 500, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.022>
- [156] Senthil Kumar, S. M., Soler Herrero, J., Irusta, S., & Scott, K. (2010). The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647(2), 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.05.021>
- [157] Wu, M., Han, M., Li, M., Li, Y., Zeng, J., & Liao, S. (2014). Preparation and characterizations of platinum electrocatalysts supported on thermally treated CeO₂-C composite support for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 139, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.029>

- [158] He, C., Guiver, M. D., Mighri, F., & Kaliaguine, S. (2013). Surface orientation of hydrophilic groups in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.063>
- [159] Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., & Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>
- [160] Doğan, H., Inan, T. Y., Koral, M., & Kaya, M. (2008). Organo-montmorillonites and sulfonated PEEK nanocomposite membranes for fuel cell applications. *Applied Clay Science*, 52(3), 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.007>
- [161] Naresh Muthu, R., Rajashabala, S., & Kannan, R. (2014). Synthesis and characterization of polymer (sulfonated poly-ether-ether-ketone) based nanocomposite (h-boron nitride) membrane for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(4), 1836–1845. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.136>
- [162] Che, Q., Chen, N., Yu, J., & Cheng, S. (2016). Sulfonated poly(ether ether) ketone/polyurethane composites doped with phosphoric acids for proton exchange membranes. *Solid State Ionics*, 289, 199–206. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2016.03.009>
- [163] Huang, R. Y. M., Shao, P., Burns, C. M., & Feng, X. (2001). Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(11), 2651–2660. <https://doi.org/10.1002/APP.2118>
- [164] Sone, Y., Ekdunge, P., & Simonsson, D. (1996). Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4), 1254–1259. <https://doi.org/10.1149/1.1836625/XML>
- [165] Iriarte, D., Andrada, H., Maldonado Ochoa, S. A., Silva, O. F., Vaca Chávez, F., & Carreras, A. (2022). Effect of acid treatment on the physico-chemical properties of Nafion 117 membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(49), 21253–21260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.246>
- [166] Deligöz, H., Yilmazoğlu, M., Yilmaztürk, S., Şahin, Y., & Ulutaş, K. (2012). Synthesis and characterization of anhydrous conducting polyimide/ionic liquid complex membranes via a new route for high-temperature fuel cells. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(8), 1156–1165. <https://doi.org/10.1002/PAT.2016>
- [167] Hamid, N. S. A., Kamarudin, S. K., & Karim, N. A. (2021). Potential of Nafion/eggshell composite membrane for application in direct methanol fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 2245–2264. <https://doi.org/10.1002/er.5917>
- [168] Yilmaztürk, S., Ercan, N., & Deligöz, H. (2012). Influence of LbL surface modification on oxygen cross-over in self-assembled thin composite membranes. *Applied Surface Science*, 258(7), 3139–3146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.051>
- [169] DuPont Fuel Cells, 2024, *DuPont™ Nafion® PFSA Membranes NRE-211 and NRE-212*, <http://www.hesen.cn/userfiles/bochi/file/212%E3%80%8121%E5%8F%82%E6%95%B0.pdf>, [Ziyaret tarihi:02.06.2024].

- [170] Xu, W., Lu, T., Liu, C., & Xing, W. (2005). Low methanol permeable composite Nafion/silica/PWA membranes for low temperature direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50(16–17), 3280–3285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.014>
- [171] Cengiz, H. Y., Konyali, E., Müftüler, A., & Deligöz, H. (2023). Investigating the effect of weak polyelectrolytes on the chemical stability and swelling recovery of multilayered coatings. *Progress in Organic Coatings*, 183. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107775>
- [172] Parveen, N., Kumar Jana, P., & Schönhoff, M. (2019). Viscoelastic Properties of Polyelectrolyte Multilayers Swollen with Ionic Liquid Solutions. *Polymers*, 11(8), 1285. <https://doi.org/10.3390/polym11081285>
- [173] Paul, S., Paul, D., Basova, T., & Ray, A. K. (2008). Studies of adsorption and viscoelastic properties of proteins onto liquid crystal phthalocyanine surface using quartz crystal microbalance with dissipation technique. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(31), 11822–11830. <https://doi.org/10.1021/jp800975t>
- [174] Dönmez, G., Gülcan, M., Deligöz, H. (2023). A comparative study on sPEEK-based composite membranes with various inorganic fillers using different preparation routes for DMFCs. *Polymer Engineering Science*, 63, 2920–2930. <https://doi.org/10.1002/pen.26416>
- [175] Dönmez, G., Okutan, M., & Deligöz, H. (2019). Blend membranes of sulfonated poly (ether ether ketone) and thermoplastic poly (urethane) for fuel cells. *Journal of Polymer Research*, 26(6), 133. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1792-7>
- [176] Suresh, R., Ponnuswamy, V., & Mariappan, R. (2014). The role of oxidizing agents in the structural and morphological properties of CeO₂ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.01.012>
- [177] Ramasamy, V., & Vijayalakshmi, G. (2015). Effect of Zn doping on structural, optical and thermal properties of CeO₂ nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 85, 510–521. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.015>
- [178] Suresh, R., Ponnuswamy, V., & Mariappan, R. (2013). Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation method. *Applied Surface Science*, 273, 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.062>
- [179] Dong, Z., Fu, Y., Han, Q., Xu, Y., & Zhang, H. (2007). Synthesis and Physical Properties of Co₃O₄ Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(50), 18475–18478. <https://doi.org/10.1021/jp075365l>
- [180] Moses, A., Raj, E., Grace Victoria, S., Bena Jothy, V., Ravidhas, C., Wollschläger D, J., Suendorf, M., Neumann, M., Jayachandran, M., & Sanjeeviraja, C. (2010). XRD and XPS characterization of mixed valence Mn₃O₄ hausmannite thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 256(9), 2920–2926. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.051>

- [181] Wang, X., Wang, M., Song, H., & Ding, B. (2006). A simple sol-gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders. *Materials Letters*, 60(17-18), 2261-2265. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.142>
- [182] Ponpandi, R., Kumar, P. R., Maharajan, T. M., Prabu, A. P., Santhana Kumar, K., Kumar, R., Maharajan, M., Chinnasamy, M., Pitchiah Prabu, A., & Arockia Suthagar, J. (2019). Hydroxyl radical scavenging activity of La_2O_3 nanoparticles. *The Pharma Innovation Journal*, 8(5), 759–763. www.thepharmajournal.com
- [183] Aisyah Nurmaulia Entifar, S., Won Han, J., Ha Kim, J., Fitriani Wibowo, A., Park, J., Prameswati, A., Bin Park, S., Kim, M.-S., & Hyun Kim, Y. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue with carbon coated tungsten trioxide nanoparticles. *Optical Materials*, 133, 113032. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113032>
- [184] Baig, U., Gondal, M. A., Rehman, S., & Akhtar, S. (2020). Facile synthesis, characterization of nano-tungsten trioxide decorated with silver nanoparticles and their antibacterial activity against water-borne gram-negative pathogens. *Applied Nanoscience*, 10, 851-860. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01186-z>
- [185] Supothina, S., Seeharaj, P., Yoriya, S., & Sriyudthsak, M. (2006). Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. *Ceramics International*, 33(6), 931-936. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.02.007>
- [186] Xia, Q., Zhao, H., Du, Z., Zeng, Z., Gao, C., Zhang, Z., Du, X., Kulka, A., & Swierczek, K. (2015). Facile synthesis of MoO_3 /carbon nanobelts as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 180, 947-956. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.042>
- [187] Tao, T., Chen, Q., Hu, H., & Chen, Y. (2011). MoO_3 nanoparticles distributed uniformly in carbon matrix for supercapacitor applications. *Materials Letters*, 66(1), 102-105. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.028>
- [188] Cong, S., Sugahara, T., Wei, T., Jiu, J., Hirose, Y., Nagao, S., & Suganuma, K. (2015). Growth and Extension of One-Step Sol–Gel Derived Molybdenum Trioxide Nanorods via Controlling Citric Acid Decomposition Rate. *Crystal Growth & Design*, 15(9), 4536-4542. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00790>
- [189] Wu, Y., He, Y., Wu, T., Chen, T., Weng, W., & Wan, H. (2006). Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method. *Materials Letters*, 61(14-15), 3174-3178. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.018>
- [190] Alagiri, M., Ponnusamy, S., & Muthamizhchelvan, C. (2012). Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, 728-732. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0479-6>
- [191] Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Parthibavarman, M., Phani, A. R., Singh, V. N., & Mehta, B. R. (2009). Microwave-assisted synthesis and investigation of SnO_2 nanoparticles. *Materials Letters*, 63, 896–898. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.032>

- [192] Patil, G. E., Kajale, D. D., Gaikwad, V. B., & Jain, G. H. (2012). Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal route. *International Nano Letters*, 2(1), 17. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-17>
- [193] Aziz, M., Saber Abbas, S., Rosemaria Wan Baharom, W., & Zuraidah Wan Mahmud, W. (2012). Structure of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Materials Letters*, 74, 62-64. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.073>
- [194] Yaqoob, L., Noor, T., & Iqbal, N. (2021). Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 45(5), 6550–6583. <https://doi.org/10.1002/ER.6316>
- [195] Kim, D. S., Han, S. J., & Kwak, S. Y. (2007). Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(1), 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.037>
- [196] Carter, J.L., Cusumano, J.A., Sinfelt, J.H. (1966), Catalysis over supported metals.V. The effect of crystallite size on the catalytic activity of nickel. *The Journal of Physical Chemistry*, 70 (7), 2257-2263.
- [197] Nitani, H., Nakagawa, T., Daimon, H., Kurobe, Y., Ono, T., Honda, Y., Koizumi, A., Seino, S., & Yamamoto, T. A. (2007). Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu bimetallic nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 326(2), 194-201. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.04.018>
- [198] Gao, Y., Wang, W., Chang, S., & Huang, W. (2013). Morphology effect of CeO₂ support in the preparation, metal-support interaction, and catalytic performance of Pt/CeO₂ catalysts. *ChemCatChem*, 5(12), 3610–3620. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300709>
- [199] Sarma, L.S., Taufany, F., Hwang, B. (2009), *Electrocatalyst Characterization and Activity Validation*, Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, In: Liu, H., Zhang, J.(ed.), Chapter 3, Wiley, Germany, 115-163. <https://doi.org/10.1002/9783527627707>
- [200] Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F., & Mahjani, M. G. (2008). Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4367–4376. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.075>
- [201] Maria Mahimai, B., Sivasubramanian, G., Sekar, K., Kannaiyan, D., & Deivanayagam, P. (2022). Sulfonated poly(ether ether ketone): efficient ion-exchange polymer electrolytes for fuel cell applications-a versatile review. *Materials Advances*, 3, (15), 6085–6095). <https://doi.org/10.1039/d2ma00562j>
- [202] Reyna-Valencia, A., Kaliaguine, S., & Bousmina, M. (2005). Tensile mechanical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and BPO4/SPEEK membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(6), 2380–2393. <https://doi.org/10.1002/APP.22417>
- [203] Zhang, Y., Zhang, A., Wang, S., & Li, S. (2023). Investigation of sulfonation degree and temperature on structure, thermal and membrane's properties of sulfonated poly (ether

- ether ketone). *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(37), 13791–13803. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.332>
- [204] Sayed Daud, S. N. S., Mohd Norddin, M. N. A., Jaafar, J., & Sudirman, R. (2020). High degree sulfonated poly(ether ether ketone) blend with polyvinylidene fluoride as a potential proton-conducting membrane fuel cell. *High Performance Polymers*, 32(1), 103–115. <https://doi.org/10.1177/0954008319853337>
- [205] Xue, S., & Yin, G. (2006). Methanol permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes. *European Polymer Journal*, 42(4), 776–785. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.10.008>
- [206] Yagizatli, Y., Ulas, B., Sahin, · Alpay, & Ar, I. (2024). Preparation and Characterization of SPEEK-PVA Blend Membrane Additives with Colloidal Silica for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03263-z>
- [207] Li, L., Zhang, J., & Wang, Y. (2003). Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 226(1–2), 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.018>
- [208] Guo, J. W., Zhao, T. S., Prabhuram, J., Chen, R., & Wong, C. W. (2006). Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156(2), 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.093>
- [209] Van Loon, L. L., Allen, H. C., & Wyslouzil, B. E. (2008). Effective Diffusion Coefficients for Methanol in Sulfuric Acid Solutions Measured by Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(43), 10758-10763. <https://doi.org/10.1021/jp805336b>
- [210] Vulcu, A., Radu, T., Porav, A. S., & Berghian-Grosan, C. (2021). Low-platinum catalyst based on sulfur doped graphene for methanol oxidation in alkaline media. *Materials Today Energy*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100588>
- [211] Hou, G., Parrondo, J., Ramani, V., & Prakash, J. (2014). Kinetic and Mechanistic Investigation of Methanol Oxidation on a Smooth Polycrystalline Pt Surface. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(3), F252–F258. <https://doi.org/10.1149/2.045403jes>
- [212] Xu, W., Lu, T., Liu, C., & Xing, W. (2005). Supplement to the Theory of Normal Pulse Voltammetry and Its Application to the Kinetic Study of Methanol Oxidation on a Polycrystalline Platinum Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16), 7872-7877. <https://doi.org/10.1021/jp0444058>
- [213] Sayadi, A., & Pickup, P. G. (2016). Evaluation of methanol oxidation catalysts by rotating disc voltammetry. *Electrochimica Acta*, 199, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.112>

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Göknur Dönmez Doktora Tezi			
ORJİNALLİK RAPORU			
%6	%5	%3	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ
BİRİNCİL KAYNAKLAR			
1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%2	
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1	
3	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<%1	
4	openaccess.marmara.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1	
5	library.cu.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1	
6	Donmez, Koray Bahadır. "Kursun Asit Akulerde Jel Elektrolit Kullanımı", Anadolu University (Turkey), 2022 Yayın	<%1	
7	Demiriz, Tolga Murat. "Kadmiyum Tellur İnce Filmlerinin üretilmesi ve Karakterizasyonu", Bursa Uludag University (Turkey), 2021 Yayın	<%1	



KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Göknur DÖNMEZ
(İmza)

