KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT PİLLERİ İÇİN POLİVİNİL ALKOL/KİTOSAN HARMAN ANYON DEĞİŞİM MEMBRANI GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

TUNCAY KADIOĞLU

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT PİLLERİ İÇİN POLİVİNİL ALKOL/KİTOSAN HARMAN ANYON DEĞİŞİM MEMBRANI GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

TUNCAY KADIOĞLU

Dr.Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof.Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 08.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisi ve tecrübesi ile bana her konuda destek olan, tezimin her aşamasında değerli katkıları ile beni yönlendiren hocam Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin Akay'a;

Yürütücüsü olduğu TÜBİTAK projesinde bana çalışma olanağı sunduğu için hocam Prof. Dr. Cenk Çelik'e;

Karakterizasyonlar konusundaki yardımlarından dolayı Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'ne;

Çalışmalarım boyunca, bana destek veren ve yardımcı olan değerli hocalarıma, yüksek lisans ve doktora öğrencisi arkadaşlarıma;

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki desteği ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (Proje No:215M255);

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, verdiğim her kararda maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeşime ve çok teşekkür ederim.

Haziran-2019 Tuncay KADIOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET vii
ABSTRACT viii
GİRİŞ 1
1.YAKIT PİLİ GENEL BİLGİLER 3
1.1.Yakıt Pilinin Tanımı 3
1.2.Yakıt Pili Türleri 5
1.2.1. Alkali yakıt pili (AYP) 5
1.2.2. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) 6
1.2.3. Katı oksit yakıt pili (KOYP) 6
1.2.4. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP) 7
1.2.5. Fosforik asit yakıt pili (FAYP) 7
1.3.Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili (DBYP) 7
1.3.1. Doğrudan borhidrür yakıt pilinde kullanılan membranlar 8
2. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI 17
3. MALZEME VE YÖNTEM 24
3.1.Kullanılan Malzemeler 24
3.2.Membran Hazırlama 24
3.2.1. PVA membran hazırlama 24
3.2.2. Kitosan membran hazırlama 25
3.2.3. PVA/CS harman membran hazırlama 26
3.3. Membran Karakterizasyon Yöntemleri 27
3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi 27
3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 27
3.3.3. Mekanik dayanım testleri 27
3.3.4. Su tutma kapasitesi ölçümleri 27
3.3.5. İyonik iletkenlik ölçümleri 28
3.3.6. Borhidrür geçirgenlik ölçümleri 29
3.3.7. Performans testleri 30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
4.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları 34
4.2.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Sonuçları 35
4.3.Mekanik Dayanım Testi Sonuçları 35
4.4.Su Tutma Kapasitesi Sonuçları 36
4.5.İyonik İletkenlik Sonuçları 37
4.6.Borhidrür Geçirgenlik Sonuçları 39
4.7.Performans Testleri 44
4.7.1. Nafyon 117 kullanılan DBYP performans sonuçları 44
4.7.2. PVA/CS ADM'ler kullanılan DBYP performansı sonuçları 48

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 53
KAYNAKLAR 55
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 62
ÖZGEÇMİŞ 63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yakıt pili genel yapısı ... 3
Şekil 1.2. Yakıt pili ve yanma motorlarının karşılaştırılması ... 4
Şekil 1.3. DBYP'nin şematik gösterimi ... 9
Şekil 1.4. Anyon değişim membranı kullanılan DBYP ... 10
Şekil 1.5. Katyon değişim membranı kullanılan DBYP ... 10
Şekil 2.1. Standart KDM ve ADM ... 17
Şekil 2.2. ADM kullanılan yakıt pili ... 18
Şekil 2.3. Hidroksit iyonlarının iletimi ... 18
Şekil 2.4. Sulu çözeltideki hidroksit iyonunun iletim mekanizması ... 19
Şekil 2.5. PVA ve KOH ile hazırlanan ADM'nin yapısı ... 20
Şekil 3.1. PVA ve Kitosan kimyasal yapıları ... 25
Şekil 3.2. İyonik iletkenlik test sistemi ... 28
Şekil 3.3. Yakıt geçirgenliği hücresinin şematik gösterimi ... 29
Şekil 3.4. Tek hücre donanımı ... 31
Şekil 3.5. Serpantin akış kanallı grafit plakalar ... 32
Şekil 3.6. DBYP test sistemi ... 32
Şekil 3.7. Test sisteminin şematik gösterimi ... 33
Şekil 4.1. Membranların FTIR sonuç grafiği a) PVA, b) CS, c) %10 CS/PVA, d) %20 CS/PVA, e) %30 CS/PVA, f) %40 CS/PVA, g) %50 CS/PVA ... 34
Şekil 4.2. Mekanik dayanım sonuç grafiği ... 36
Şekil 4.3. Membranların su tutma kapasiteleri ... 37
Şekil 4.4. Membranların iyonik iletkenlikleri ... 38
Şekil 4.5. Membranların iyonik iletkenlik değişimi ... 39
Şekil 4.6. PVA ADM için zamana bağlı OCV grafiği ... 40
Şekil 4.7. %10 CS/PVA ADM için zaman bağlı OCV grafiği ... 40
Şekil 4.8. %20 CS/PVA ADM için zaman bağlı OCV grafiği ... 41
Şekil 4.9. %30 CS/PVA ADM için zamana bağlı OCV grafiği ... 41
Şekil 4.10. %40 CS/PVA ADM için zamana bağlı OCV grafiği ... 42
Şekil 4.11. %50 CS/PVA ADM için zaman bağlı OCV grafiği ... 42
Şekil 4.12. Membranların yakıt geçirgenlik grafiği ... 43
Şekil 4.13. 25^0C'de farklı yakıt derişimlerindeki DBYP performans grafiği ... 45
Şekil 4.14. Yüzde dört derişimde farklı sıcaklıklardaki DBYP performansı ... 46
Şekil 4.15. 80^0C ve yüzde dört yakıt derişimde farklı debilerdeki DBYP performans grafiği ... 47
Şekil 4.16. PVA ADM kullanılan DBYP'nin performans grafiği ... 49
Şekil 4.17. %10 CS/PVA kullanılan DBYP'nin performans grafiği ... 50
Şekil 4.18. PVA ADM kullanılan DBYP'nin performans grafiği ... 50
Şekil 4.19. ADM'lerin DBYP performans grafiği ... 51

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Yakıt pili türleri 5
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler 24
Tablo 4.1. Membranların DSC sonuçları 35
Tablo 4.2. NaBH4 için farklı derişimlerdeki kalibrasyon tablosu 43
Tablo 4.3. Farklı yakıt derişiminin DBYP performansına etkisi 45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$C_B(t)$: Herhangi bir t zamanında B haznesindeki BH_4- derişimi, (M)
A : Membranın aktif alanı, (cm^2)
C_A : Başlangıçtaki BH_4- derişimi, (M)
V_B : B haznesinin hacmini, (mL)
L : Membran kalınlığı, (cm)
σ : İyonik iletkenlik, (S/cm)
R : Membran direnci, (ohm)
% : Yüzde

Kısaltmalar

ADM : Anyon Değişim Membranı
AYP : Alkali Yakıt Pili
DBYP : Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili
DMYP : Doğrudan Metanol Yakıt Pili
CS : Kitosan
DSC : Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EKYP : Eriyik Karbonat Yakıt Pili
FAYP : Fosforik Asit Yakıt Pili
FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi)
GDE : Gaz Difüzyon Elektrot
KDM : Katyon Değişim Membranı
KOYP : Katı Oksit Yakıt Pili
MEÜ : Membran Elektrot Ünitesi
MPa : Megapaskal
OCV : Açık Devre Potansiyeli
PBI : Polibenzimidazol
PEMYP : Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
PVA : Polivinilalkol
PVA/HAP : Polivinilalkol/ Hidroksiapetit
V : Volt
W : Watt

DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT PİLLERİ İÇİN POLİVİNİL ALKOL/KİTOSAN HARMAN ANYON DEĞİŞİM MEMBRANI GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pili (DBYP) uygulamalarında kullanmak üzere ağırlıkça farklı oranlarda kitosan (CS) içeren polivinil alkol (PVA) tabanlı PVA/CS harman membranlar hazırlanmıştır. Membranlar, glutaraldehit ile kimyasal olarak çapraz bağlanmış ve 1M NaOH çözeltisinde bekletilerek anyon değişim membranı (ADM) formuna dönüştürülmüştür. Hazırlanan membranların FT-IR, su tutma kapasitesi, iyonik iletkenlik, yakıt geçirgenliği gibi fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Alternatif akım (AC) impedans tekniğiyle oda sıcaklığında ölçülen iyonik iletkenlik değerlerinin 0,012 S/cm ile 0,033 S/cm arasında değiştiği bulunmuştur. Yakıt geçirgenliği testlerinde potansiyometrik yöntem kullanılmış ve harmandaki kitosan oranı arttıkça yakıt geçirgenliğinin arttığı görülmüştür. Membranların performans testleri 25 cm^2 aktif alana sahip DBYP'de yapılmıştır. Yakıt derişiminin ve çalışma sıcaklığının DBYP performansına etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %20 kitosan içeren PVA/CS harman ADM kullanılan DBYP'de en yüksek güç yoğunluğuna (67,74 mW/cm^2) ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anyon Değişim Membranı, Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pili, Harman Membranlar, PVA/CS.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL/ CHITOSAN BLEND ANION EXCHANGE MEMBRANE FOR DIRECT BOROHYDRIDE FUEL CELLS

ABSTRACT

In this thesis, polyvinyl alcohol (PVA) based PVA/CS blend membranes containing different amounts of chitosan (CS) by weight are prepared for use in Direct Borohydride Fuel Cell (DBFC) applications. The membranes were chemically cross-linked with glutaraldehyde and immersed in 1M NaOH solution to form anion exchange membrane (AEM). The physical and electrochemical characterization of the prepared membranes such as FT-IR, water uptake, ionic conductivity, and fuel permeability were performed. It was found that the ionic conductivity values measured at room temperature by the alternating current (AC) impedance technique ranged from 0.012 S/cm to 0.033 S/cm. Potentiometric method was used in the fuel permeability tests and it was observed that as the chitosan ratio in the mixture increased, the fuel permeability increased. The performance tests of the membranes were performed in DBFC which have 25 cm^2 active area. The effect of fuel concentration and operating temperature on DBFC performance was investigated. The highest power density (67.74 mW/cm2) was achieved in DBFC using PVA/CS blend ADM containing 20% by weight chitosan.

Keywords: Anion Exchange Membrane, Direct Borohydride Fuel Cell, Blend Membranes, PVA/CS.

GİRİŞ

Enerji, modern hayatın varlığını sürdürebilmesi için gerekli olan en önemli bileşendir. Küresel nüfus artışı, teknolojinin hızla gelişmesi ve insanların yüksek standartlarda yaşama isteği enerji talebini her geçen gün artırmaktadır. Bu enerji talebinin giderilmesinde kısıtlı rezerve sahip fosil yakıtların kullanılması, iklimsel değişikliklere ve ozon tabakasında incelmeye sebep olmaktadır. Bu alanda, geleneksel enerji dönüşüm yöntemlerinin en önemli alternatifi daha verimli ve çevre dostu bir teknoloji olan yakıt pilleridir. Yakıt pilleri, yakıtın (hidrojen) kimyasal enerjisini tek adımda elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt pillerinde enerji dönüşüm sürecinin tek adımda gerçekleşmesi, geleneksel sistemlerle kıyaslandığında daha yüksek dönüşüm verimine ulaşılmasını sağlar. Ancak hidrojen gazının yakıt olarak kullanılması, ulaşım, depolama ve dağıtım problemlerini de beraberinde getirmektedir. Örneğin, yakıt pilini uzunca bir süre çalıştırabilmek için gerekli olan hidrojen ancak yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarında depolanabilir. Bu sorunların üstesinden gelmek amacıyla sıvı yakıt kullanılan sistemler literatürde sıkça çalışılmıştır. Bunlardan en popüleri Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)'dir. Ancak metanolün elektro-oksidasyonundaki potansiyel kaybı ve düşük açık devre potansiyeli DMYP'nin kullanımını kısıtlamaktadır.

Özellikle taşınabilir ve mobil uygulamalar için diğer bir seçenek ise alkali sodyum borhidrür çözeltisinin yakıt olarak kullanıldığı Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pili (DBYP)'dir. Sodyum borhidrür metanole göre daha yüksek spesifik enerji yoğunluğuna (DBYP:9.3 Whg^{-1} – DMYP:6,08 Whg^{-1}) ve açık devre potansiyeline (DBYP:1,64V-DMYP:1,21V) sahiptir. Ayrıca sodyum borhidrürde karbon bulunmaması, anot katalizörlerinin CO zehirlenmesi problemini ortadan kaldırmaktadır. DBYP'nin ana bileşenlerinden olan polimer elektrolit membran (PEM), iyon iletimini sağlarken aynı zamanda anot ve katot bölmelerini birbirinden ayırarak yakıt ile oksitleyicinin karışmasını önler. DBYP geliştirme çalışmalarında halen Dupont firmasının ürettiği katyon değişim membran türü olan (KDM) perflorosülfonik asit tabanlı (Nafyon) membranlar kullanılmaktadır. Ancak Nafyonun

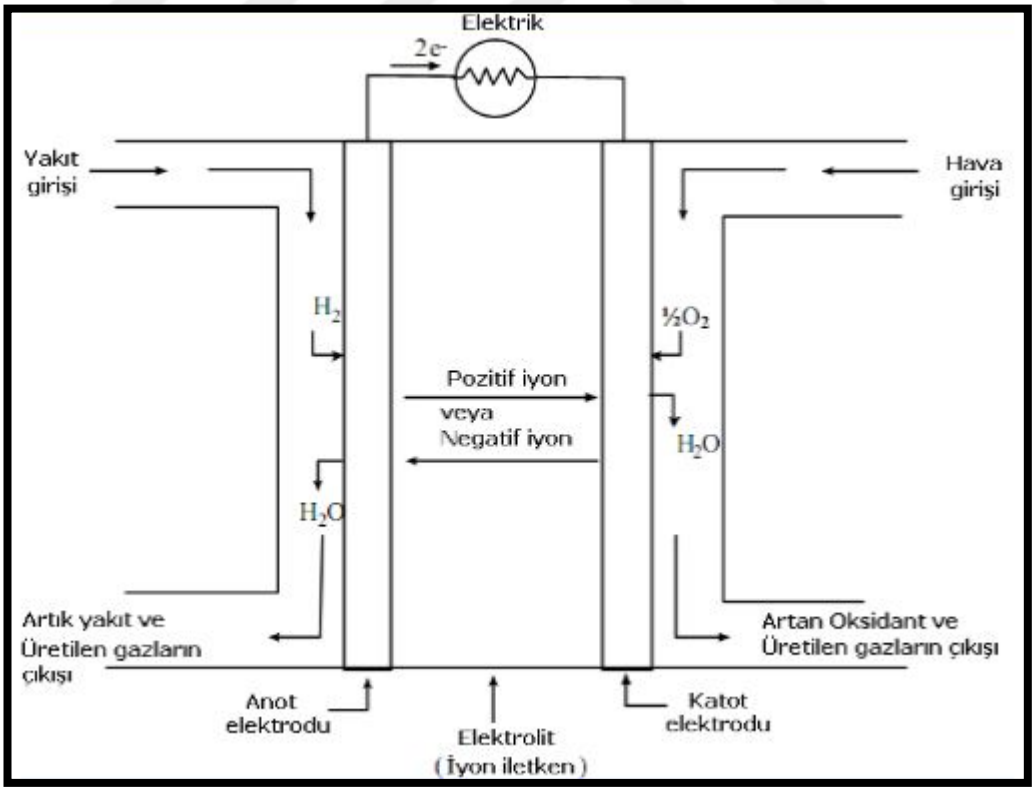
pahalı olması ve nafyon membranlar kullanıldığında anotta zamanla alkali derişiminin azalarak sodyum borhidrürün bozunması DBYP'nin uzun dönem performansını sınırlamaktadır.

Diğer yandan sodyum borhidrürün yalnızca alkali ortamda kararlı halde kalması DBYP'lerde anyon değişim membranlarının (ADM) da kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu tezin amacı KDM'lere alternatif olarak yüksek iyon iletkenliği ve düşük yakıt geçirgenliğine sahip ucuz membranlar geliştirmek ve DBYP performanslarını incelemektir. Bu amaçlar doğrultusunda membran sentezlerinde her ikisi de hidrofilik ve hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip Polivinil Alkol (PVA) ve Kitosan (CS) polimerleri seçilmiştir. PVA/CS harman ADM'leri hazırlanmış, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca membranların DBYP performansları incelenerek ticari Nafyon (KDM) ve Fumasep (ADM) membranlar ile karşılaştırılmıştır.

1.YAKIT PİLİ GENEL BİLGİLER

1.1. Yakıt Pilinin Tanımı

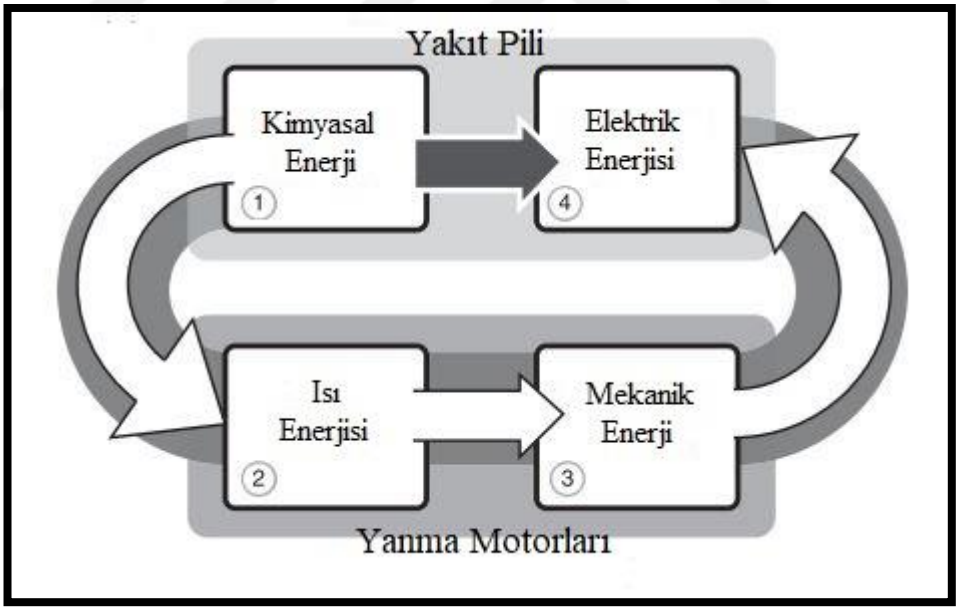
Yakıt pilleri, kullanılan yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan enerjiyi farklı bir dönüşüm adımına ihtiyaç duymadan yüksek verimle elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Yakıt pilleri, elektrokimyasal olarak elektrik üretmeleri bakımından piller ve aküler ile benzerlik gösterirler. Piller ve akülerde depolanan enerji, elektrik enerjisine elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu dönüştürülür. Sağladıkları enerji, depo edilen enerji ile sınırlıdır. Yakıt pilleri ise yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece bu dönüşümü sürekli gerçekleştirebilen enerji üretim sistemleridir (Song ve diğ., 2014). Şekil 1.1.'de yakıt pilinin genel yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.1. Yakıt Pili Genel Yapısı

Bir yakıt pili sistemi en temel haliyle üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; elektrolit, elektrolitin her yüzeyine temas edecek şekilde konumlandırılmış geçirgen-gözenekli yapıdaki anot ve katot elektrotlardan oluşur. Yani poroz yapıdaki iki elektrodun arasında elektrolit yer almaktadır.. Yakıt piline anottan; gaz yakıt, katottan ise; oksitleyici beslenir. Beslenen yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda anot ve katot arasında oluşan potansiyel fark bir elektron akışını ve elektriksel gerilimi meydana getirir. Reaksiyon sonucu atık olarak ısı, saf su ve karbon içerikli bir yakıt kullanılıyorsa ilave olarak karbondioksit açığa çıkar (Steele ve Heinzel, 2001).

Pek çok yakıt pili gerek normal gerekse kombine çevrimlerde kullanılabilirler ve oldukça yüksek verimle enerji dönüşümü sağlarlar. Bu dönüşüm sırasında ise ısı makineleri gibi Carnot çevrimi kriterlerine bağlı kalmazlar. Şekil 1.2.'de yakıt pili ile konvansiyonel yanma motorlarından elektrik enerjisi üretiminin karşılaştırılması gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Yakıt Pili ve Yanma Motorlarının Karşılaştırılması

Şekilde de görüldüğü gibi yakıt pilinde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüşebilmektedir. Ancak konvansiyonel yanma motorlarında kimyasal enerji önce ısı enerjisine ardından mekanik enerjiye en son elektrik enerjisine dönüşmektedir. Bu enerji dönüşüm adımlarının her birinde enerji kayıpları meydana gelerek dönüşüm

verimi düşmektedir. Bu sebeple yakıt pillerinin verimi %70'lere kadar çıkabilirken, konvansiyonel yanma motorlarında %35'leri geçememektedir.

1.2. Yakıt Pili Türleri

Yakıt pilleri literatürde farklı şekillerde sınıflandırılabilmektedir. Ancak en yaygın olanı elektrolitte kullanılan malzemenin cinsine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre yakıt pilleri 5 ana türe ayrılır. Tüm yakıt pili türleri aynı temel elektrokimyasal prensiplere dayanmakla birlikte, hepsi farklı sıcaklık aralıklarında çalışır, farklı malzemeler içerir ve yakıt toleransları ve performans özelliklerinde farklılık gösterir. Tablo 1.1.'de yakıt pillerinin elektrolitine göre sınıflandırılması gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Yakıt Pili Türleri

Parametre	Alkali Yakıt hücresi	Fosforik Asit Yakıt hücresi	Katı Oksit Yakıt hücresi	Erimiş Karbonatlı Yakıt hücresi	Proton Değiştirici Membranlı Yakıt hücresi
Çalışma sıcaklığı (°C)	80 – 250	150 – 220	650 – 1000	600 – 700	50 – 120
Platin Kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var
Güç Yoğunluğu (W/Kg)	35 – 105	120 – 180	15 –20	30 –40	350 – 1500
Verim (%)	42 – 73	40 – 47	45 – 50	50 – 57	40 – 60
Atık Isı Kullanımı	Yok	Sınırlı	Var	Var	Yok
Yakıt Kaynağı	Saf H_2	İşlenmiş Metanol, Doğal Gaz	Doğal Gaz	Doğal Gaz	İşlenmiş Metanol, Doğal Gaz

1.2.1. Alkali yakıt pili (AYP)

Tüm yakıt hücreleri arasında en yüksek enerji dönüşüm verimine sahip yakıt pili türüdür. Yalnızca saf gazlarla stabil olarak çalışabilmektedir. Elektrolit olarak ağırlıkça %30-45 derişimde KOH çözeltisi kullanır. Oksijen indirgenme reaksiyon (ORR) kinetiklerinin alkali ortamda asidik ortama göre daha hızlı olması demir, nikel, kobalt gibi ucuz metallerin katalizör olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Ancak elektrolitin havadaki karbondioksit ile reaksiyona girerek karbonat ve bikarbonat tuzlarını oluşturması elektrolit iletkenliğini düşürmekte ve elektrotların gözeneklerini tıkayarak hücre performansını ve stabilitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum ise mobil uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır (Mclean ve diğ., 2002).

1.2.2. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)

PEMYP'de reaktanları birbirinden ayırmak ve iyon iletimini sağlamak için polimer elektrolit membran kullanılır. 1960'lı yılların sonunda Dupont tarafından keşfedildiğinden bu yana perflorosülfonik asit membranlar (Nafyon) ticari olarak piyasada bulunan en gelişmiş proton iletken polimer malzemelerdir. PEMYP'nin hücre performansı, geçtiğimiz yıllarda Nafyon'un gelişimiyle paralel olarak hızla artmıştır. Ayrıca bu yakıt pili türü yüksek güç çıkışı, kompakt yapısı, hızlı başlatma ve düşük çalışma sıcaklığı gibi özellikleriyle sabit ve taşınabilir uygulamalar için en önemli aday olarak gösterilmektedir. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılır. Ancak hidrojen üretiminin pahalılığı, taşıma ve depolanmasının zor olması geniş yelpazede kullanımını kısıtlamaktadır. Bu sebeple metanol, etanol gibi hidrojence zengin, taşınması ve depolanması nispeten daha kolay, yüksek enerji yoğunluğuna sahip alkoller üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Wang ve diğ., 2011).

1.2.3. Katı oksit yakıt pili (KOYP)

KOYP'de elektrolit olarak katottan anoda oksijen iyonlarını ileten yitrinyum oksit destekli zirkonyum kullanılır. Verimleri yaklaşık olarak %50-60 civarındadır. Katı elektrolit 500-1000 °C'ye kadar sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlar. Bu yüksek çalışma sıcaklığı pahalı katalizörlerin kullanım zorunluluğunu ortadan kaldırır, katalizörü kullanım zorunluluğunu ortadan kaldırarak maliyetleri azaltır. Ayrıca atık gazların yüksek sıcaklıkta olması KOYP'nin farklı enerji üretim sistemleriyle birleştirilerek veriminin artırılmasına olanak sağlar. Karbonmonoksit, hidrojen, metan gibi farklı yakıtlarla çalışabilmektedir. Ancak çalışma sıcaklığı arttıkça yüksek sıcaklıklara dayanıklı uygun malzeme bulmak zorlaşmaktadır (Ormerod, 2003).

1.2.4. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)

EKYP de KOYP'ye benzer şekildede yüksek sıcaklıklarda (600 ^{0}C) çalışabilmektedir. Yüksek sıcaklık hem oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiklerini artırmakta hem de katalizörlerin zehirlenme etkilerini azaltmaktadır. Ayrıca karbon monoksit içeren gaz karışımları yakıt olarak anotta kullanılabilmektedir. Elektrolit lityum, sodyum ve potasyum karbonat kombinasyonlarından oluşur. Diğer önemli bir özellik ise harici bir yakıt işlemcisine gerek duyulmamasıdır. Çünkü yüksek çalışma sıcaklığı sayesinde yakıttan hidrojen ayırma işlemi yakıt pili içerisinde yapılabilmektedir. En önemli dezavantajları ise dayanıksızlıklarıdır. Yüksek sıcaklıktan dolayı bipolar plakaların korozyona uğraması performans düşüşüne aynı zamanda yakıt pili ömrünün azalmasına sebep olur (Dicks, 2004).

1.2.5. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Elektrolit olarak yüzde yüze kadar konsantrasyonlarda fosforik asit çözeltisi kullanılır. Elektrolit silikon karbid seramik matris içerisinde tutulur. Asidin yüksek konsantrasyonlarda olması elektrolitin iletkenliğini artırırken aynı zamanda karbon destekli elektrotların korozyona uğramasını engeller. Elektrot olarak anot ve katotta genellikle karbon destekli platin elektrotlar kullanılır. Normal verimleri %37 - %42 aralığında, kojeneratif uygulamalar ile birlikte %85lere çıkabilmektedir. Sabit güç üretiminde ve otobüsler gibi geniş araçlara güç sağlamada kullanılırlar. Platin gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duyduğundan yakıt pili maliyeti yüksektir (Watanabe ve diğ., 1994).

1.3. Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili (DBYP)

Hidrojen gazının taşınmasının ve depolanmasının zor olması PEMYP'lerde, alternatif olarak hidrojen içeren sıvı yakıtların kullanımını artırmıştır. Bunlardan bir tanesi özellikle mobil ve taşınabilir uygulamalar için en çok tercih edilen yakıt pili sistemi olan doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)'dir. DMYP sisteminin birçok avantajı olmasına rağmen metanolün yetersiz elektro-oksidasyonu, düşük güç yoğunluğu ve açık devre potansiyeli kullanımını kısıtlamaktadır (Wee 2006; Antolini ve diğ., 2004). Bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla DMYP üzerine çalışmalar devam ederken aynı zamanda alternatif bir yakıt olan sodyum borhidrürde literatürde sıkça

çalışılmıştır (Lima ve diğ., 2012; Yılmaz ve diğ., 2017; Celik ve diğ., 2008; Celik ve diğ., 2010; Hosseini ve Mahmoodi, 2017; Boyaci San ve diğ., 2016; Haijun ve diğ., 2010; Braesch ve diğ., 2018).

DBYP yakıt olarak alkali ortamdaki sodyum borhidrür çözeltisinin doğrudan kullanıldığı bir yakıt pili sistemidir. Sodyum borhidrür ağırlıkça %10.6 hidrojen içermekte ve diğer hidrojen içeren bileşiklere göre daha kolay muhafaza edilebilmektedir. Ayrıca yapısında karbon bulunmaması birçok yakıt pili türünde karşılaşılan anottaki karbonmonoksit zehirlenmesi problemini ortadan kaldırmaktadır. Bu avantajlara ek olarak metanole göre daha yüksek enerji yoğunluğuna, özgül kapasiteye ve açık devre potansiyeline sahip olması da taşınabilir uygulamalar için iyi bir alternatif olarak öne çıkmasını sağlamaktadır (Igarashi ve diğ., 1995; Shukla ve diğ., 2003). Şekil 1.3.'te DBYP'nin şematik olarak gösterimi verilmiştir.

Alkali ortamda oksitleyici olarak oksijen kullanıldığında DBYP'nin açık devre potansiyeli 1.64 V'ye kadar çıkabilmektedir. DBYP elektrotlarında gerçekleşen reaksiyonlar Denklem (1.1), (1.2) ve (1.3)'te gösterilmiştir.

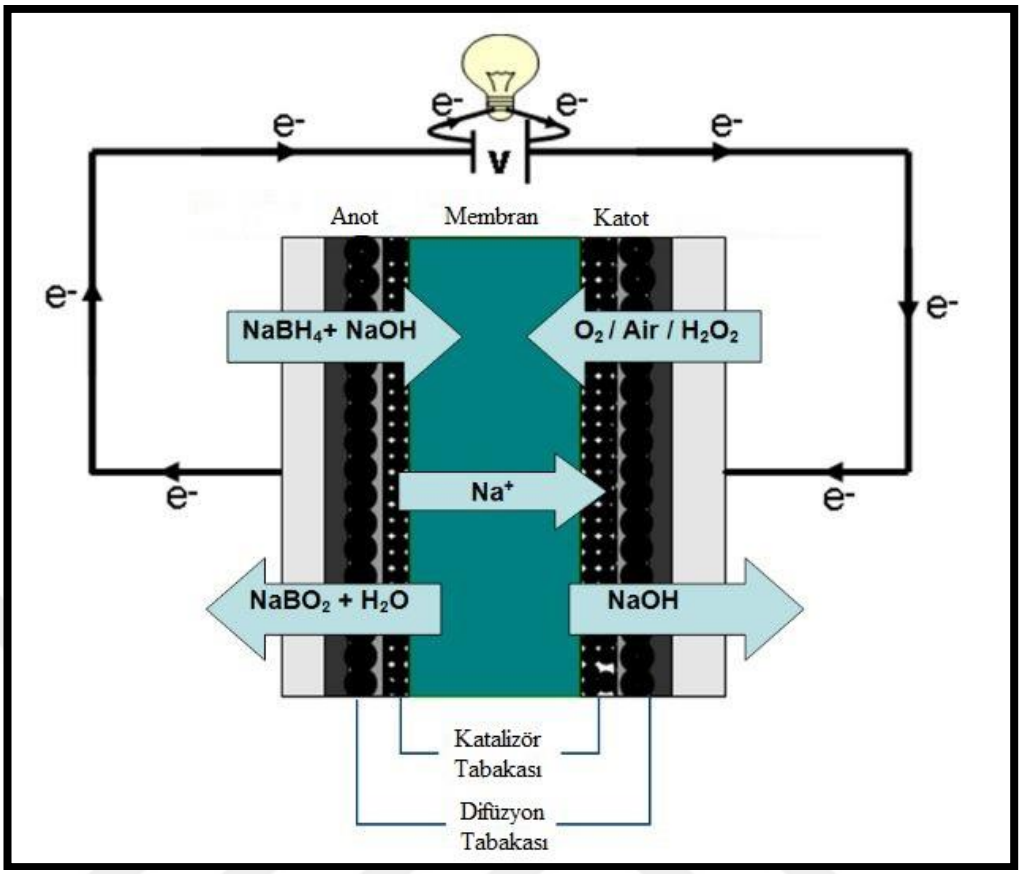
Anot: $BH_4^- + 8OH^- \rightarrow BO_2^- + 6H_2O + 8e^-$ $E^0 = 1{,}24V$ (1.1)

Katot: $2O_2 + 4H_2O + 8e^- \rightarrow 8OH^-$ $E^0 = 0{,}4V$ (1.2)

Toplam: $BH_4^- + 2O_2 \rightarrow BO_2^- + 2H_2O$ $E^0 = 1{,}64V$ (1.3)

1.3.1. Doğrudan borhidrür yakıt pilinde kullanılan membranlar

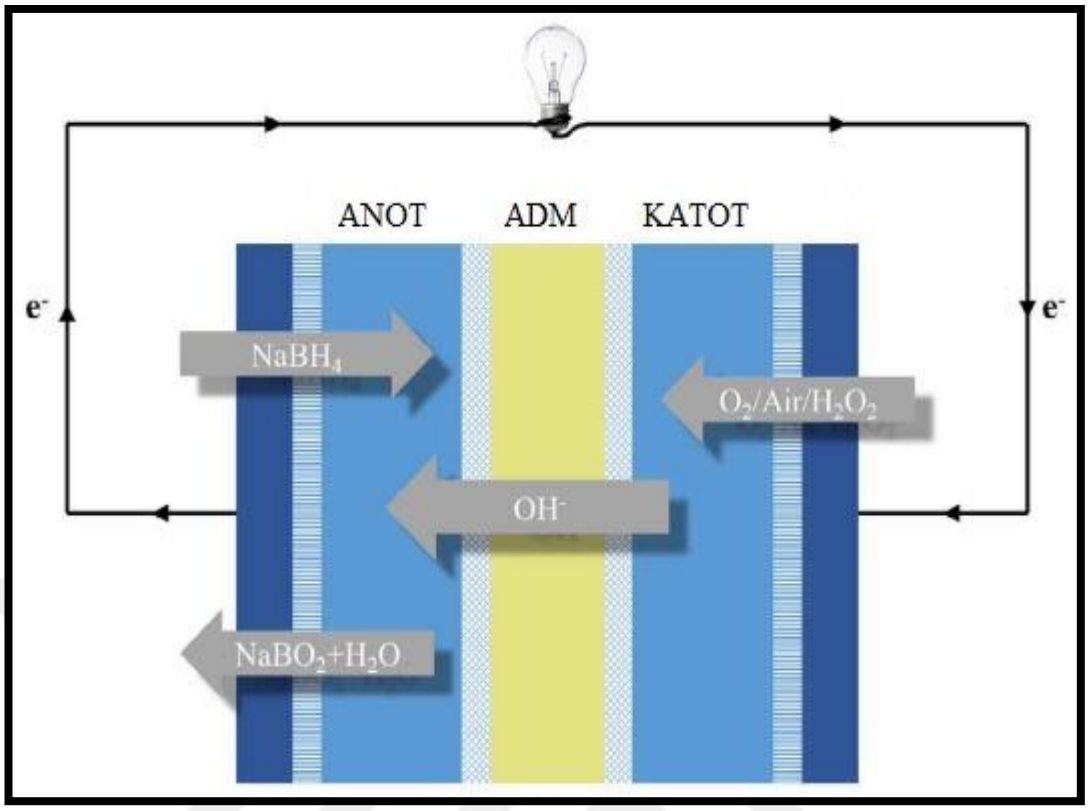
Diğer yakıt pili türlerinde olduğu gibi membran, DBYP için de en önemli bileşenlerden biridir. Çünkü DBYP'nin performansı, dayanıklılığı ve maliyeti büyük ölçüde membran seçimine bağlıdır. Membran, anot ve katot bölmesini birbirinden ayırarak yakıt ile oksitleyicinin birbirine karışmasını önlemekle beraber devrenin tamamlanması için iyon transferini de sağlar (Cheng ve diğ., 2006). Sodyum borhidrür nötr veya asidik ortamda stabil olmadığından yakıt alkali çözelti içerisinde sisteme beslenir. Bu sebeple kullanılacak membranın alkali ortamda yüksek BH4- seçiciliğine, iyon iletkenliğine ve stabiliteye sahip olması gerekmektedir (Chen ve diğ., 2015).



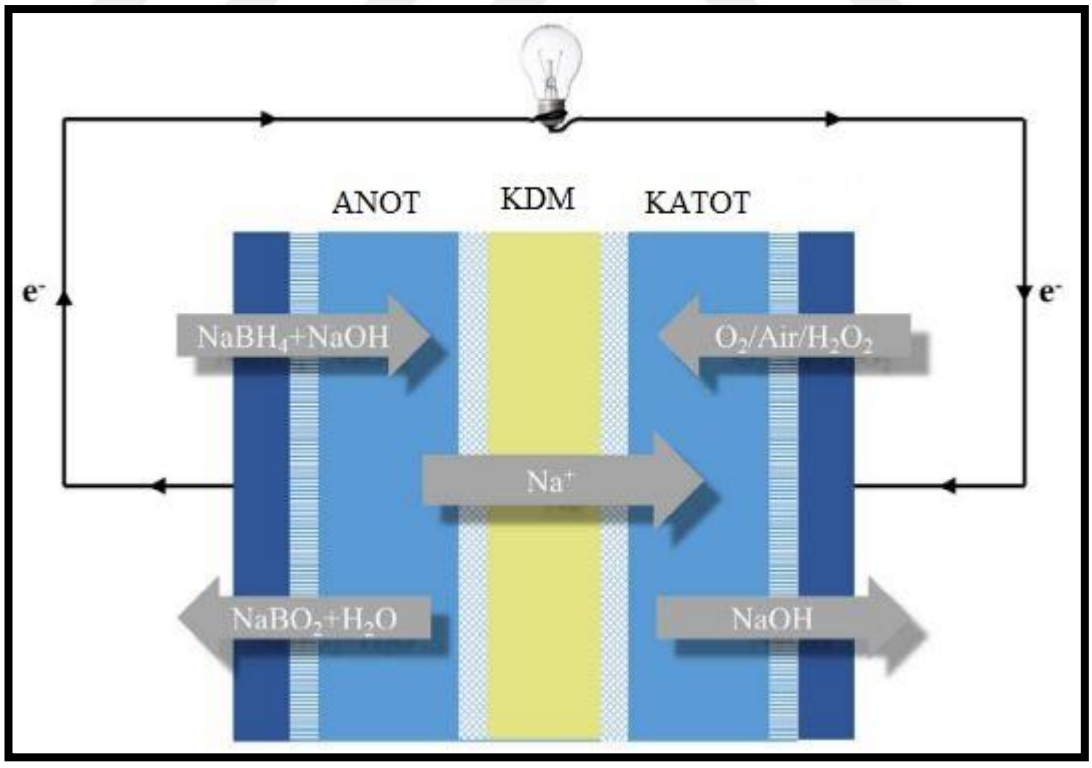
Şekil 1.3. DBYP'nin şematik gösterimi (Ma ve diğ., 2010)

DBYP'de hem ADM hem de KDM türü membranlar kullanılabilir. Her iki durumun da birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. ADM kullanıldığında katottan anoda OH- iyonu transferi etkili şekilde olmakta ancak BH_4- iyonlarının anottan katota geçerek elektrik enerjisi üretmeden yükseltgenmesi performansı olumsuz etkilemektedir (Cheng ve diğ., 2007; Demirci ve diğ., 2007). ADM kullanılan DBYP Şekil 1.4.'te gösterilmiştir.

ADM kullanıldığında DBYP'nin anot ve katodunda Denklem (1.1) ve (1.2)'de gösterilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir. DBYP'de KDM türü membranlar kullanılması ise yakıt geçirgenliği etkilerini hafifletirken bu sefer de anottan katoda Na+ iyon transferi sonucu anottaki alkali derişimini azaltmaktadır. Anotta alkali derişiminin azalması yakıtın kararsızlaşmasına ve verimsiz kullanılmasına sebep olmaktadır. Ayrıca katotta biriken alkali havadaki karbondioksit ile reaksiyona girerek karbonata dönüşür ve bu sebeple katot elektrodun gözeneklerinde tıkanmalar meydanda gelir (Demirci 2007). Şekil 1.5.'te KDM kullanılan DBYP gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Anyon değişim membranı kullanılan DBYP (An ve diğ., 2017)



Şekil 1.5. Katyon değişim membranı kullanılan DBYP (An ve diğ., 2017)

DBYP'de yakıt çözeltisine sodyum hidroksit eklendiğinden anotta Denklem (1.4)'e göre gerçekleşen reaksiyon sonucu açığa çıkan Na+ katyonları anottan katota iletilir.

$$12NaOH \rightarrow 12Na^{+} + 12OH- \quad (1.4)$$

DBYP kavramı ilk olarak 1960'lı yıllarda (Indig ve Snyder, 1963) çıkmasına rağmen, ilk rapor Amendola ve diğ., (1999) tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada elektrolit olarak anyon değişim membranı kullanılmış ve 70^{0}C'de 60 mW/cm^{2} güç yoğunluğuna ulaşılmıştır.

DBYP'ler için membran geliştirme çalışmaları PEMYP'ler ile kıyaslandığında çok daha kısıtlı sayıdadır. Pek çok çalışmada PEMYP'ler için geliştirilen ve endüstriyel standart olarak kabul edilen florlu nafyon kullanılmıştır. KDM sınıfına giren nafyon ilk olarak Li ve arkadaşları (2003) tarafından DBYP sisteminde kullanılmış ve halen pek çok DBYP çalışmalarında kullanılmaktadır. Nafyon teflon yapısına benzer florlu omurgasından dolayı mekanik, termal ve kimyasal dayanımı yüksek, hem PEMYP'lerde hem de sıvı sistem olan DMYP'lerde açık ara en çok çalışılan malzemedir (Sahu ve diğ., 2009; Santos ve diğ., 2011).

Membran geliştirmede karşılaşılan en temel zorluk bahsedilen özelliklerden biri geliştirildiği zaman diğerlerinden ödün verilmesinin gerekmesindir. Örneğin DBYP için membran kalınlığı oldukça önemlidir. Kalın membranlar kullanıldığında BH_4- iyonlarının geçirgenliğini azalarak verim artarken diğer taraftan OH- iletim direncini artıracağından ters etki yapacaktır (Smitha ve diğ., 2005). Membran kalınlığı azaltıldığında ise omik/iyonik direncin düşmesiyle performans artışı sağlanırken BH_4- geçirgenliğinde artış görülür. Bu özellikler arasında denge oluşturmaya çalışılırken anot ve katot katalizörlerini de hesaba katmak gerekmektedir. Katota geçen BH_4- iyonları oksitleyici ile hemen reaksiyona gireceğinden özellikle katotta kullanılan elektro-katalizörün de membranlar uyumlu olması gerekmektedir (Liu ve diğ., 2009; Wang ve diğ., 2010; Olu ve diğ., 2016).

Liu ve diğerleri (2005) omik direnç kayıplarını azaltmak amacıyla yaptıkları çalışmada, nafyon membran kalınlığının DBYP performansı üzerine etkisini incelemişlerdir. Membran kalınlığı azaldığında maksimum güç yoğunluğunun arttığını

bulmuşlardır. Elektrokimyasal impedans spektroskopi analizleri sonucunda ise omik dirençle beraber yük transfer direncinin de azaldığını tespit etmişlerdir.

Nafyonun düşük sıcaklık PEMYP'lerde en yüksek performans veren ve dayanıklı polimer membran olsa da yüksek maliyeti, sıcaklığın artmasıyla (>80 °C) membranın kurumaya başlayarak iyonik iletkenliğinin azalması gibi dezavantajları nedeniyle alternatif malzemeler üzerine yapılan çalışmaların sayısı gittikçe artmaktadır.

Šljukić ve diğerleri (2012) tarafından yapılan çalışmada KDM ve ADM kullanılan sodyum borhidrür-peroksit yakıt pilinin performansı incelenmiştir. Çalışmada ticari AMI-7001S (ADM) ve CMI-7000S (KDM) membranların hücre polarizasyonları, güç yoğunlukları ve stabiliteleri karşılaştırılmıştır. KDM türü membranların, gerçekleştirilen çoğu testte ADM türü membranlara göre çok daha üstün olduğu görülmüştür. Uzun dönem dayanıklılık testlerinde Nafyon'dan daha iyi sonuçlar alınmasına rağmen bu membranların güç yoğunluğu açısından geliştirilmesi gerektiği söylenmiştir.

PEM'in dehidrasyonuna bağlı performans kayıplarını önlemek amacıyla Choudhury ve arkadaşları (2009) çalışmalarında membran olarak DBYP'de çapraz bağlanmış PVA hidrojel membran elektrolit (PMHE) kullanmışlardır. Anot ve katotta sırasıyla AB_5 Misch metal alaşım ve altın kaplama paslanmaz çelik, oksitleyici olarak ise H_2O_2 kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca Nafyon-117 membran elektrolitli (NME) DBYP de test edilerek yakıt geçirgenliği, yakıt kullanım verimi, hücre performansı ve açık hücre potansiyeli gibi özellikler kıyaslanmıştır. Yakıt geçirgenliği her iki membran için de düşük çıkmıştır. Yakıt ve oksitleyicinin kullanım verimleri hesaplanmış ve PHME için sırasıyla %24 ve %59, NME için ise %18 ve %62 bulunmuştur. En yüksek güç yoğunlukları ise sırasıyla 30 mW/cm^2 ve 40mW/cm^2 olarak görülmüştür. 100 saat boyunca 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda çalışan DBYP için çalışma voltajları PHME için 1,2V ve NME için 1,4V elde edilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2008) DBYP'de kullanmak üzere için poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite (PVA/HAP) kompozit polimer membranlar hazırlamışlardır. Anotta Ni köpük üzeri Pt/Ru ve Ni köpük üzeri Au, hava solumalı katotta Nikel köpük üzeri MnO_2/C kullanmışlardır. 4M KOH + 1M KBH_4 yakıt çözeltisi kullanılarak yapılan DBYP testlerine göre oda koşullarında Pt/Ru anotta (45 mW/cm^2) Au anoda

(33 mW/cm^2) göre daha yüksek güç yoğunlukları elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada PVA/HAP kompozit membranların iyonik iletkenlikleri 10^{-2} S/cm derecesinde bulunmuş ve DBYP uygulamaları için yüksek potansiyeli olduğunu belirtilmiştir.

Qin ve arkadaşları (2018) çalışmalarında PVA ve alkalin değişim reçinesi ile hazırladıkları çözeltiye katalitik $CoCl_2$ ekleyerek yüksek iletkenliğe ve düşük yakıt geçirgenliğine sahip ADM'ler üretmişlerdir. Kompozit ADM kullanılarak yapılan tek hücre test sonuçlarına göre 60^0C'de 283 mW/cm^2 maksimum güç yoğunluğuna ulaşılmış. Ancak içerisine $CoCl_2$ eklemeden üretilen ADM'lerde ise aynı koşullardaki güç yoğunluğu 117 mW/cm^2 'de kalmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre membran yapısına katalizör eklemenin yüksek performanslı DBYP geliştirmeye yeni bir yaklaşım getirebileceğini öne sürmüşlerdir.

Akay ve arkadaşları (2018) tarafından hazırlanan PBI/SPEEK harman membranlar DBYP'de test edilmiştir. Anotunda 2 mg/cm^2, katotunda 1 mg/cm^2 Pt katalizör kullanılan ve oksitleyici olarak da saf oksijenin kullanıldığı bu çalışmada, farklı ağırlıkça yüzdelere sahip PBI-SPEEK harmanlar test edilmiş ve Nafyon 117 ile kıyaslamalar yapılmıştır. Mekanik ve termal olarak stabil olan bu harmanların güç yoğunluğu 45 mW/cm^2 olarak ağırlıkça %10'luk harmanda elde edilmiştir. Aynı test prosedüründe ticari endüstriyel standardı olan Nafyon 117 membran ise 53 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür.

Ma ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada PVA hidrojel membran, Ni + Pd/C anot ve Au katot ile oluşturulan MEÜ'nün DBYP performansı incelenmişir. Oksitleyici olarak oksijen, hava ve hidrojen peroksit kullanılmış ve hücre performansına olan etkisi araştırışmıştır. Oksitleyici olarak oksijen kullanılan DBYP'de 60°C'de en yüksek güç yoğunluğu 242 mW/cm^2 olarak elde edilmiştir. Ayrıca O_2 ve hava oksidantları varlığında test edilen PVA membranlı DBYP pik güç yoğunluklarının Nafyon 212 kullanılan DBYP'lere göre kıyaslanabilir veya biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Qin ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada DBYP'de kullanmak üzere CoOOH ile fonksiyonelleştirilmiş PVA/anyon değişim reçineli kompozit membranlar hazırlanmıştır. CoOOH ile koşullandırılan membranların, koşullandırılmayanlara göre daha iyi performans sergilediklerini bulmuşlardır. Elde edilen en yüksek güç

yoğunluğu 30°C'de 144 mW/cm^2 olarak rapor edilmiştir. Bu yüksek performansın sebebini ise yapıdaki Co partiküllerinin yakıt geçirgenliğini düşürürken aynı zamanda OH- iletkenliğini artırmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Son olarak membranları fonksiyonelleştirmenin ADM çalışmalarına büyük katkı sağlayacağını belirtmişlerdir.

Ma ve arkadaşları (2011) çapraz bağlama ajanı olarak sülfürik asit kullanarak hazırladıkları kitosan membranı DBYP'de test etmişlerdir. İyonik iletkenlik ve borhidrür geçirgenlik oranları çalışma kapsamında hesaplanmıştır. Ayrıca benzer şartlarda Nafyon 212 membran ile de DBYP çalıştırarak sonuçları kıyaslamışlardır. İyonik iletkenlik sonuçlarına göre kitosan membranın alkali ortamdaki iletkenliği 1,1x10^{-1} S/cm ile Nafyon 212'den daha yüksek borhidrür geçirgenliği ise Nafyon 212'den daha düşük çıkmıştır. Kitosan membran kullanarak test ettikleri DBYP'de 60 °C'de 450 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Bu sonuçlara göre ise kitosan membranın nafyon membrana alternatif olabileceğini belirtmişlerdir.

Ma ve arkadaşları (2012) glutaraldehit ile çapraz bağlayarak hazırladıkları kitosan membranın performansını DBYP'de incelemiştir. Anotta elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme işlemiyle hazırlanmış Ni elektrot, katotta ise Pt kullanmışlardır. Kitosanın iyonik iletkenliği alkali ortam için 0,023 S/cm, şişme yüzdesi ise %44,7 çıkmıştır. 60^0°C'de maksimum güç yoğunluğu 429 mW/cm^2, yakıt verimi %33-40 olarak bulunmuştur.

Ma ve arkadaşları (2012) fosfat ve trifosfat tuzları ile modifiye edilmiş maliyeti düşük çevre dostu kitosan membranlar hazırlamışlardır. Membranların yakıt geçirgenliği, iyon iletkenliği, su tutma kapasitesi, termal ve mekanik analizler karakterizasyonlarını yapmışlardır. Trifosfat ile modifiye edilen kitosan membranların DBYP performanslarının fosfat ile modifiye edile göre daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Trifosfat kitosan membran kulanılan DBYP'de 60^0 C'de 685 mW/cm^2 ulaşmışlardır. Üretilen membranların dayanıklılık ve verim bakımından nafyon membranlar ile karşılaştırılabilir olduğunu belirtmişlerdir.

Mai ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada alkali yüklenmiş poly(4,4'-difenileter-1, 3, 4-oxadiazole) membranlar DBYP'de ilk kez denenmiştir. İyonik iletkenlik sonuçlarının nafyon 115 ile karşılaştırılabilir olduğu bulunmuş ve 40^{0}C'de 146 mW/cm^2 maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. 3M NaOH çözeltisi içerisinde

yapılan kimyasal dayanıklılık testine göre 10 günün sonunda membranlarda herhangi bir kütle kaybı olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre ise alkali yüklenmiş polimerlerin DBYP uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu vurgulanmıştır.

Huang ve diğ., (2013) DBYP'de, hazırladıkları alkali yüklenmiş PVA ve karbon nano tüp (CNT) ile fonksiyonelleştirilmiş PVA membranları kullanmışlardır. PVA yapısına CNT eklendiğinde polimer kristalinitesinin %42,8'den %38'e düştüğünü ve buna bağlı olarak iyonik iletkenliği arttığını bulmuşlardır. DBYP performans testlerini sodyum borhidrür ve potasyum borhidrür çözeltilerini kullanarak iki farklı yakıt ile gerçekleştirmişlerdir. KBH_4 beslenen sistemde güç yoğunluğu 184 mW/cm^2 $NaBH_4$ beslenen sistemde ise 92 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Aradaki bu performans farkının ise KBH_4 geçirgenliğinin daha az ve membranların iletkenliklerinin KBH_4 beslenen sistemde daha fazla olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Choudhury ve diğ., (2011) anot ve katotta, elektrot bağlayıcı malzemesi olarak geliştirdikleri kitosan kimyasal hidrojel kullanarak DBYP performansını incelemişlerdir. Anotta AB_5, katotta karbon destekli paladyum, membran olarak ise PVA hidrojel membran kullanmışlardır. Normal koşullarda peristaltik pompa kullanmadan yaptıkları DBYP testine göre 81 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Çalışmalarında ayrıca kitosan kimyasal hidrojel bağlayıcı malzemesi ile membran elektrot ünitelerinin (MEÜ) daha kolay ve kısa sürede hazırlanabildiğini göstermişlerdir.

Choudhury ve diğ., (2012) tarafından yapılan çalışmada sodyum sülfat ve sodyum hidrojen sülfat tuzlarıyla iyonik olarak çapraz bağlanan kitosan membranların DBYP performansları incelenmiştir. Anotta nikel ve karbon destekli paladyum, katotta karbon destekli platin kullanılmıştır. DBYP performansı ise 70^0C'de 810 mW/cm^2 bulunmuştur. Ayrıca DBYP 100 saat boyunca çalıştırılarak stabilite testi yapılmış ve yalnızca 100mV 'luk voltaj kaybı görülmüştür.

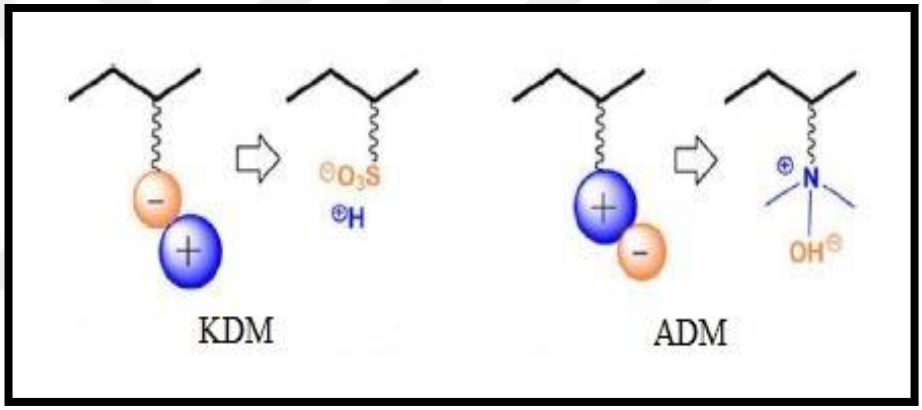
Yüksek sıcaklık yakıt pilleri için nafyona iyi bir alternatif olan polibenzimidazol (PBI) membranlar da DBYP kullanılabilir. Bu tür heterosiklik membranlarda iyon iletkenliği yüklenen asit veya alkali çözeltisine bağlıdır. Chen ve diğ., (2015)'nin yaptıkları

çalışmada PBI tabanlı gözenekli membranlar ilk kez DBYP'de kullanılmıştır. Çalışmada, farklı kalınlık ve gözenekliliklerdeki membranlar su buharı faz dönüşümü yöntemiyle başarıyla sentezlenmiştir. Membranların, nafyon 115 ile kıyaslandığında daha yüksek iletkenliğe ve güç yoğunluğuna sahip oldukları bulunmuştur. 3M NaOH çözeltisi içerisinde 30 gün bekletilerek yapılan kimyasal dayanıklılık testlerine göre membranlarda ağırlık kaybı gözlenmemiştir. 250 saat boyunca yapılan DBYP testlerinde ise voltaj kaybı görülmemiştir. Bu çalışma ile gözenekli membranların DBYP membranı geliştirilmesine farklı bir yaklaşım getireceği belirtilmiştir.

Yapılan literatür çalışması sonucunda membran bileşeni için varılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir. KDM ve ADM kullanılan DBYP sistemlerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Perflorosülfonik asit membranlar (nafyon), sahip olduğu iyonik iletkenlik, kimyasal ve mekanik dayanım gibi özelliklerinden ötürü halen DBYP'de en çok tercih edilen membranlardır. Fakat nafyon pahalı bir malzemedir ve bu DBYP maliyetini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle araştırmalar nafyon yerine mümkün olan en düşük maliyetli malzemelerin kullanılmasına odaklanmış durumdadır. Diğer yandan DBYP sisteminin alkali ortamı bu yakıt pilinde ADM türü membranların da kullanılmasını mümkün kılmıştır. Ancak ADM'lerin DBYP'de kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalar az sayıdadır. Tezin bundan sonraki bölümünde Anyon Değişim Membranları ile ilgili bilgiler verilecektir.

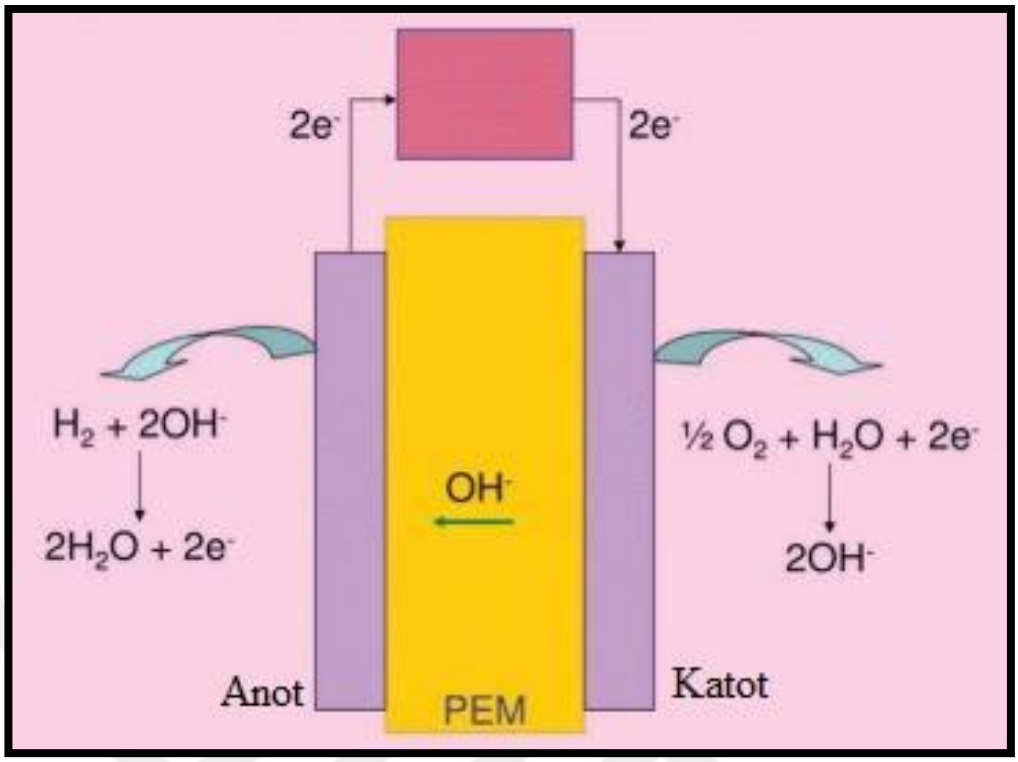
2. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI

İyon değişim membranları (IEM) polimerin yapısına tutturulmuş iyon grupları içeren yarı geçirgen membranlardır. Geçişine izin verilen iyon tipine bağlı olarak ADM ve KDM şeklinde sınıflandırılırlar. Örneğin Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi ADM'ler yapılarındaki pozitif yüklü katyonik gruplar sayesinde katottan anoda anyonları iletirler. KDM'lerde ise tam tersi durum söz konusudur (Wu ve diğ., 2018; Hagesteijn ve diğ., 2018). Şekil 2.2.'de anyon değişim membranı kullanılan bir PEMYP'nin şematik diyagramı verilmiştir.



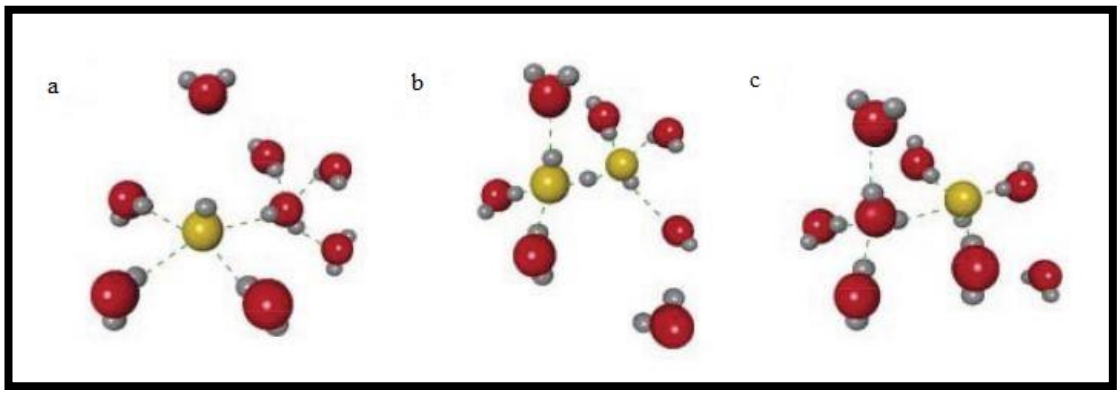
Şekil 2.1. Standart KDM ve ADM (He 2015)

Yakıt pilinin başarılı bir şekilde geliştirilip ticarileşmesi, membran performansına doğrudan bağlıdır. Alkali ortamın, reaksiyon kinetiklerini kolaylaştırması ve daha ucuz katalizörlerin kullanılmasına olanak sağlaması ADM türü membranlara olan ilgiyi gittikçe artırmaktadır (Vijayakumar ve diğ., 2018). Ancak ADM hazırlarken çözülmesi gereken iki tane önemli mesele bulunmaktadır. Bunlardan birincisi iyonik iletkenlik ikincisi ise alkali ortama dayanıklılıktır. Hidroksit iyonlarının iletkenliği hidrojen iyonlarının iletkenliğinden daha düşük olduğu için iletkenliği yükseltmek amacıyla membranın yapısındaki yüklü grupların artırılması gerekir. Bu durum ise polimerin fazla su tutmasıyla birlikte mekanik özelliklerin bozulmasına sebep olur (Merle ve diğ., 2011). Ayrıca alkali ortamda, OH- iyonları membranın yapısındaki katyonik fonksiyonel gruplara farklı mekanizmalara göre saldırır. Bu bozulma katyon grupların sayısını azaltarak iyonik iletkenliğin düşmesine yol açar (Pan ve diğ., 2018).

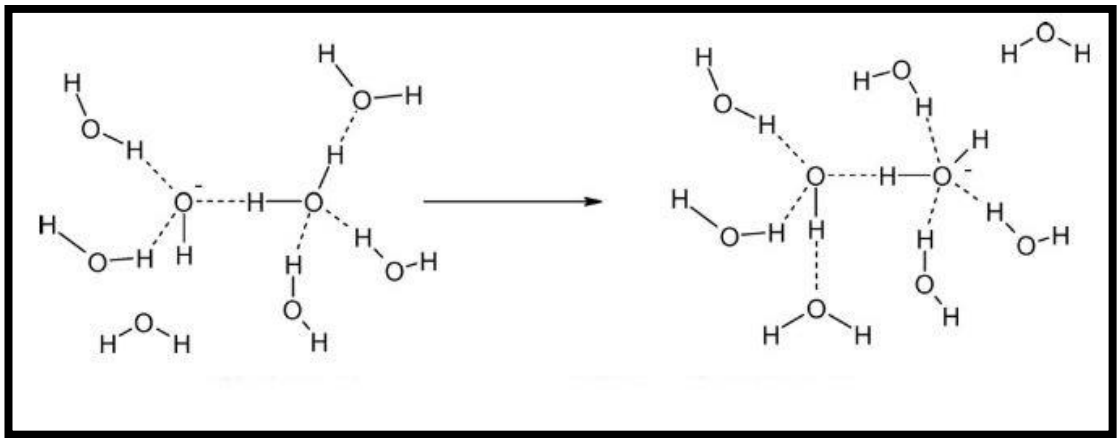


Şekil 2.2. ADM kullanılan yakıt pili (Wang ve diğ., 2013)

Literatürde, ADM'lerde gerçekleşen hidroksit iletim mekanizmalarının KDM membranlardaki proton iletim mekanizmaları ile benzerlik gösterdiği varsayımı yapılmaktadır. Ancak halen daha mekanizmalar tam olarak belirlenebilmiş değildir. Hidroksit iyonlarının Grotthuss mekanizması, difüzyon, surface site hopping, göç ve konveksiyon ile iletildiği düşünülmektedir. Bunlardan en baskın olanı ise OH- iyonlarının çözelti içerisinde Grotthuss davranışı sergilemesinden dolayı Grotthuss mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre hidroksit iyonları su molekülleri zinciri boyunca kovalent bağların yeniden oluşumu/bölünmesi yoluyla yayılır. Şekil 2.3. ve 2.4.'te Grotthus mekanizmasına göre OH- iletimi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Hidroksit iyonlarının iletimi

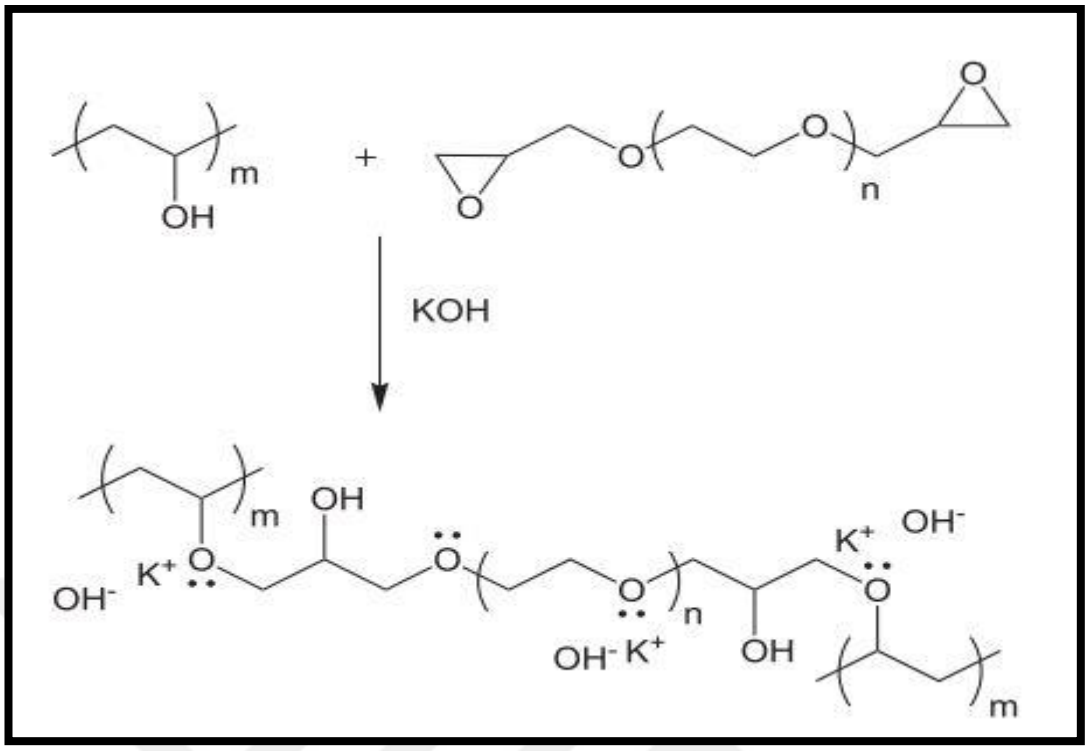


Şekil 2.4. Sulu çözeltideki hidroksit iyonunun iletim mekanizması

Polivinil alkol tabanlı membranlar

PVA, düşük maliyetli, hidrofilik, yarı kristal yapıya sahip sentetik bir polimerdir. Kolay film haline getirilebilmesi, kimyasal olarak dayanıklı olması yakıt pili uygulamalarında alternatif membran malzemesi olarak kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır. Birçok fonksiyonel grupla reaksiyona girmesine izin veren çok sayıda hidroksil grubuna sahiptir. PVA kullanılarak ADM hazırlamak için membrana NaOH veya KOH yüklemesi yapmak yeterli olmaktadır. Bu yöntemde polimerin yapısındaki oksijen gibi elektronegatif bir atom ile hidroksit tuzunun yapısındaki katyon (Na^+, K^+) ile kimyasal olarak etkileşime girmektedir. Bu şekilde elde edilen ADM'ler polimerin mekanik özelliklerine, kullanılan alkali tuzunun ise elektrokimyasal ve iletkenlik özelliklerine sahip olmaktadır (Merle ve diğ., 2012; Liao ve diğ., 2015). Şekil 2.5.'te KOH yüklenmiş ADM PVA'nın kimyasal yapısı gösterilmiştir.

Huang ve arkadaşları (2016) DEYP sistemi için fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüp içeren PVA kompozitleri hazırlamışlardır. Kompozit filmlerin düz PVA'ya göre alkali tutma kapasitelerinin ve iyonik iletkenliklerinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca etanol geçirgenliğinin PVA'ya fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüp eklenmesiyle düştüğünü tespit etmişlerdir. Çalışmada yakıt pili performans testleri anotta 3M etanol ve 5M KOH çözeltisi karışımı, katotta nemli oksijen kullanılarak yapılmıştır. 60 ^{0}C'de 65 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. Yazarlar hazırladıkları PVA kompozitlerinin alkali yakıt pili uygulamaları için uygun olduğunu ve ticarileşme potansiyeline sahip olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 2.5. PVA ve KOH ile hazırlanan ADM'nin yapısı (Merle ve diğ., 2012)

Alkali yüklenmiş PVA membranlar ile ilgili yapılan çalışmada Fu ve arkadaşları (2009) kimyasal olarak dayanıklı ADM'ler hazırlamışlardır. Dayanıklılık testleri için membranlara 24 saat boyunca alkali yüklemesi yapılmış ve iyonik iletkenliklerindeki değişiklik ölçülmüştür. Membranların 10M KOH çözeltisinde 80^0C'ye kadar sıcaklıkta bile bütünlüğünü koruduğu ve iletkenliğini kaybetmediği bulunmuştur. Hazırlanan membranlar DMYP sisteminde denenmiş 60^0C'de 6,04 mW/cm^2 ve 90^0C'de 10,21 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Merle ve arkadaşları (2011) çalışmalarında alkali yakıt pillerinde kullanmak kimyasal olarak çapraz bağlanan KOH yüklenmiş PVA ADM'ler hazırlamışlardır. Membranların iyonik iletkenliği, kimyasal ve termal dayanıklılıkları farklı çapraz bağlama yoğunluklarına göre incelenmiştir. Ticari elektrotlar kullanılarak yapılan alkali yakıt pili performans testlerine göre 0,95 açık devre potansiyeline ve 72 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır.

Lue ve arkadaşları (2010) çalışmalarında alkali DMYP sisteminde kullanmak üzere PVA ve dumanlı silikayı (FS) karıştırarak kompozit membranlar hazırlamışlardır. PVA ve PVA/FS kompozit membranlar KOH çözeltisine batırılarak ADM formuna dönüştürülmüştür. PVA/FS kompozitlerinin düz PVA'dan daha yüksek iyon

iletkenliğine ve güç yoğunluğuna sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca KOH derişiminin iyon iletkenliği ve hücre performansını büyük ölçüde etkilediğini vurgulamışlardır. Anotta 2M metanol ve 6M KOH, katotta nemli oksijen, membran olarak ise PVA/(%20)FS kullanılarak yapılan tek hücre testine göre 60^0C'de 39 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Herranz ve arkadaşları (2018) çalışmalarında alkali doğrudan etanol yakıt pili (DEYP) için PVA/PBI harman membranlar hazırlamışlardır. Membranlar 6M KOH çözeltisinde bekletilerek alkali yüklemesi yapılmıştır. 100^0C altındaki sıcaklıklarda termal dayanımlarının mükemmel olduğu ve iyonik iletkenlik değerlerinin 10^{-2} ile 10^{-1} S/cm aralığında olduğu bulunmuştur. Tek hücre testlerine göre PVA/(%20)PBI membranlar ile 76 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır.

Xiong ve arkadaşları (2008) alkali DMYP uygulamalarında kullanmak üzere çapraz bağlanmış kuaternize PVA (QPVA) membranlar hazırlayıp karakterizasyonlarını yapmışlardır. Çalışmalarında PVA'nın yapısına kuaterner amonyum fonksiyonel katyon gruplarını başarıyla işlemişlerdir. Hazırlanan membranların iyonik iletlenlikleri 30^0C'de saf su içerisinde 7,34 x 10^{-3} S/cm bulunmuştur. Metanol geçirgenliğinin nafyon 117'ye göre daha düşük olduğu ve metanol derişimi arttıkça geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. Yazarlar, kuaterner PVA membranların düşük maliyetli ve kolay hazırlanabilir olmasından dolayı DMYP uygulamalarında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Kumar ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, QPVA/FS nanokompozit membranlar çözelti dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. En yüksek iyonik iletkenlik değeri QPVA/%5FS membranlar için 3,5 x 10^{-2} S/cm bulunmuş ve iletkenliğin PVA yapısındaki FS derişimiyle doğrudan ilgili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca FS derişimi artırıldığında etanol ve metanol gerçirgenliğinin azaldığı gözlenmiştir. Performans testleri sonuçlarına göre ise yakıt olarak 2M metanol ve 6M KOH çözeltisi kullanıldığında 96,8 mW/cm^2, 3M etanol ve 5M KOH çözeltisi kullanıldığında 79 mW/cm^2 maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir.

PVA suda çözülebilen bir polimer olduğundan hazırlanan membranların yakıt pili uygulamalarında kullanılabilmesi için kimyasal olarak çapraz bağlanması gerekmektedir. Ancak çapraz bağlama sonucunda membranın mekanik özelliklerinde

azalma meydan gelmektedir. Bu zayıf mekanik özellikler ise PVA'nın inorganik materyaller ve diğer polimerler ile harmanlanmasıyla geliştirilebilir (Xiong ve diğ., 2008).

Kitosan (CS), kitinin alkali ortamda deasetilasyonuyla elde edilen doğal, hidrofilik bir polimerdir. Yapısında hidroksil (OH-), amin ($-NH_2$) ve eter (C-O-C) olmak üzere üç farklı fonksiyonel grup bulunmaktadır. PVA ve CS yapılarındaki hidroksil ve amin grupları sayesinde birbiri içerisinde kolayca karışabilir ve homojen bir harman elde edilebilir.

Yang ve arkadaşları (2012) DMYP'de kullanmak üzere PVA/CS harman membranlar hazırlamışlardır. Membranlar, su tutma kapasitesini azaltmak, termal ve kimyasal dayanımını artırmak amacıyla glutaraldehit ile çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanma süresinin etkisi incelenmiştir. Membranlar ağırlıkça %40'lık KOH çözeltisinde bekletilerek ADM formuna dönüştürülmüş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Çalışmada membranların metanol geçirgenliklerinin nafyon 115'e göre daha düşük olduğu bulunmuştur. DMYP tek hücre testi sonuçlarına göre 50^0C'de 29,8 mW/cm^2 maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada grafen tabanlı %90PVA/%10CS harman membranlar hazırlanmıştır. Çalışmada ayrıca farklı oranlarda grafen ve sülfonlanmış grafen ile membran setleri elde edilmiştir. Membranların iletkenlikleri, alkali tutma kapasiteleri, termal özellikleri ve metanol geçirgenlikleri incelenmiştir. Sonuçlar nafyon 117 ile kıyaslandığında iletkenliklerin daha yüksek, metanol geçirgenliğinin ise daha düşük olduğu bulunmuştur.

Li ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada DMYP'de kullanılmak üzere QPVA/CS harman membranlar hazırlanmıştır. Membranların iyonik iletkenliği, metanol geçirgenliği ve DMYP performansları karakterize edilmiştir. %10 kitosan içeren QPVA membranın düz PVA'ya göre metanol geçirgenliğini bastırdığı ve daha yüksek iyon iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. 1M metanol ve 6M KOH çözeltisi yakıt olarak beslendiğinde alkali DMYP'de 67 mW/cm^2 maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Yapılan literatür taraması sonucunda PVA/CS harman ADM'lerin elektrolit olarak yakıt pili uygulamalarında kullanıldığı görülmüş ancak DBYP'de kullanılabilirliği ve performansıyla ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında kimyasal olarak glutaraldehit ile çapraz bağlanan PVA/CS harman ADM'ler DBYP'de denenmiştir. Membranların karakterizasyonları ve tek hücre performansları incelenerek ticari ADM (Fumasep) ve KDM (Nafyon 117) türü membranlar ile karşılaştırılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan malzemeler Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	**Özellikleri**
Polivinilalkol	M_A : 125000 98,0 % Hidroliz, Merck
Kitosan	75-85% deasetilasyon, Merck
Glutaraldehit	%at 25 çözelti, Merck
Asetik Asit	99-100 %, Merck
NaOH	Riedel-deHaën, 99-100,5%
Nafyon 117	Erdes
FAA-3-PK	Erdes
Pt/C elektrot	Teksis
$NaBH_4$	Merck, 98,0 %
O_2	Linde, %99 saflıkta

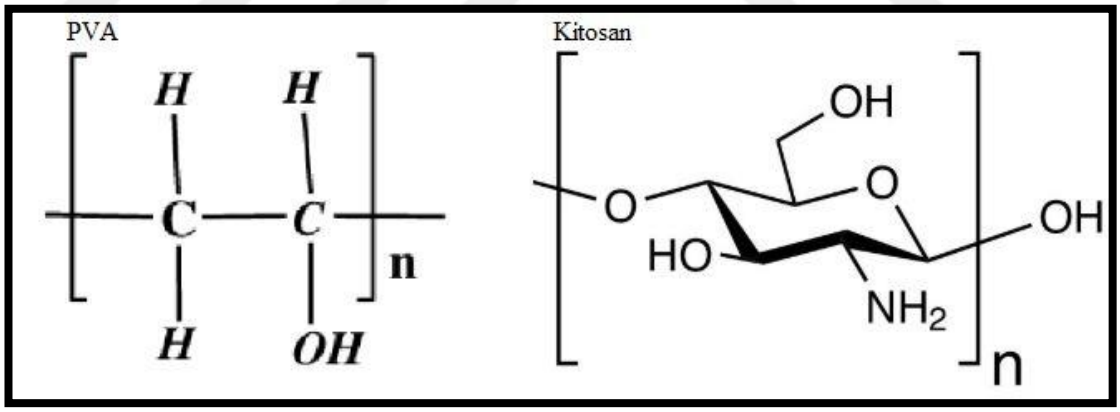
3.2. Membran Hazırlama

3.2.1. PVA membran hazırlama

Ağırlıkça %4'lük PVA stok çözeltisi ve PVA ADM'leri hazırlamak için uygulanan adımlar aşağıda verilmiştir. PVA ve Kitosanın kimyasal yapıları Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.

- Uygun miktarda tartılan PVA, 500 mL'lik balon jojede deiyonize su içerisine konulmuştur.

- Çözelti, 90^0C'de şeffaf ve viskoz bir hal alana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
- Çözelti, 2 saat karıştırıldıktan sonra polimer miktarına göre ağırlıkça %1 olacak şekilde glutaraldehit karışıma eklenip bir saat daha karıştırılarak çapraz bağlanmıştır.
- Çözelti üzerinde oluşan hava baloncukları, çözeltinin vakum altında bekletilmesiyle temizlenmiştir.
- Daha iyi bir çözünme sağlamak için çözelti 1 saat boyunca ultrasonik banyo cihazında bekletilmiştir.
- Çözelti, 14 cm çapındaki petri kaplarına dökülerek oda koşullarında en az iki gün süreyle kurumaya bırakılmıştır.
- Membranlar, ayrıca vakum fırın içerisinde 60 ^{0}C'de 24 saat kurutulmuştur.
- Elde edilen membranlar 1M NaOH çözeltisinde bir gün bekletilerek anyon değişim membranı formuna dönüştürülmüştür.
- ADM PVA membranlar karakterizasyonlar yapılana kadar saf su içerisinde saklanmıştır.



Şekil 3.1. PVA ve Kitosan Kimyasal Yapıları

3.2.2. Kitosan membran hazırlama

Ağırlık %1'lik stok kitosan çözeltisi ve kitosan ADM'leri hazırlamak için uygulanan adımlar aşağıda verilmiştir.

- Uygun miktarda tartılan kitosan, 250 mL'lik balon jojede hacimce %2'lik asetik asit çözeltisine konulmuştur.

- Çözelti, 24 saat karıştırıldıktan sonra polimer miktarına göre ağırlıkça %1 olacak şekilde glutaraldehit karışıma eklenip bir saat daha karıştırılarak çapraz bağlanmıştır.
- Daha iyi bir çözünme sağlamak için çözelti 1 saat boyunca Şekil 3.1.'deki ultrasonik banyo cihazında bekletilmiştir.
- Çözelti 14 cm çapındaki petri kabına dökülerek oda koşullarında en az iki gün kurumaya bırakılmıştır.
- Membranlar, ayrıca vakum fırın içerisinde 60 ^{0}C'de 24 saat kurutulmuştur.
- Elde edilen membranlar 1M NaOH çözeltisinde bir gün bekletilerek anyon değişim membranı formuna dönüştürülmüştür.
- ADM kitosan membranlar karakterizasyonlar yapılana kadar saf su içerisinde saklanmıştır.

3.2.3. PVA/CS harman membran hazırlama

- PVA ve CS stok çözeltilerinden, istenen ağırlık oranlarına göre gerekli miktarlarda çözeltiler alınarak beherlere aktarılmıştır.
- Harman membran çözeltileri homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır.
- Homojen çözeltilere, polimer miktarına göre ağırlıkça %1 olacak şekilde glutaraldehit eklenip bir saat daha karıştırılarak çapraz bağlama yapılmıştır.
- Daha iyi bir çözünme sağlamak için çözelti 1 saat boyunca Şekil 3.1.'deki ultrasonik banyo cihazında bekletilmiştir.
- Çözeltiler 14 cm çapındaki petri kaplarına dökülerek oda koşullarında en az iki gün kurumaya bırakılmıştır.
- Membranlar, ayrıca vakum fırın içerisinde 60 ^{0}C'de 24 saat kurutulmuştur.
- Elde edilen membranlar 1M NaOH çözeltisinde bir gün bekletilerek anyon değişim membranı formuna dönüştürülmüştür.
- ADM PVA/CS harman membranlar karakterizasyonlar yapılana kadar saf su içerisinde saklanmıştır.

3.3. Membran Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Membranların kimyasal yapısı, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bünyesinde, Perkin Elmer 1000 FTIR cihazı kızılötesi spektrometresi ile 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve 4 cm^{-1} dalga boyu çözünürlüğünde karakterize edilmiştir.

3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Membranların DSC karakterizasyonları Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Laboratuvarı'nda bulunan Mettler-Toledo Star 1 DSC cihazı kullanılarak yapılmıştır. Testlerden önce her bir membrandan 5-10 mg arasında numune alüminyum panlara konularak kapatılmıştır. Testler 25^0C'den 250^0C'ye kadar 10 ^{0}C/dak artış hızında ve azot gazı varlığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Mekanik dayanım testleri

Membrabların mekanik dayanım testleri Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Laboratuvarı'nda çekme cihazında yapılmıştır. Membranlar 20x4 mm boyutlarında kesilmiş ve test, oda sıcaklığında 20 mm/dk gerilme hızında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan membranların mekanik testleri, çekme testi olarak bilinen, Instron 3345masaüstü çekme cihazının ASTM D882 çekme metodu (polimerik ince film metodu)ile, 10 mm/dk hız ile test edilmiştir. Membran numuneleri 50 mm (uzunluk) x 10 mm(genişlik) boyutlarında hazırlanmıştır. Cihazın bağlı olduğu bilgisayardan, kopmagerilimi (tensile strength, MPa), malzemenin Young modülü (MPa) ve çekme miktarı(% uzama miktarı) belirlenebilmektedir.

3.3.4. Su tutma kapasitesi ölçümleri

Membranların su tutma kapasiteleri, kuru ve ıslak haldeki kütle değişimleri kullanılarak hesaplanmıştır. Üretilen membranlar 3 cm x 3 cm boyutlarında kesilerek vakum fırında 60 ^{0}C'de kurutulup tartımı yapılır. Kuru membranlar 1M NaOH çözeltisine batırılarak bir gün bekletilir ve ıslak ağırlıkları tartılır. Su tutma kapasitesi ise Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

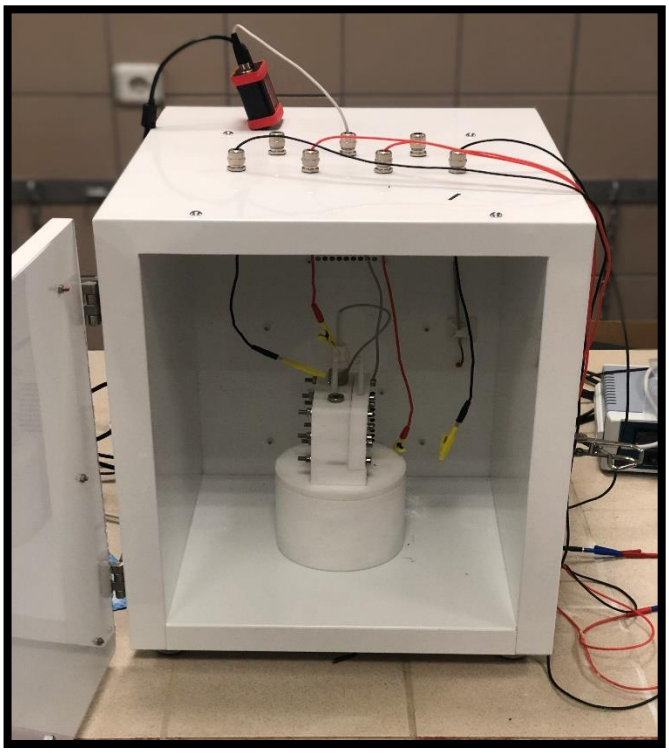
$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{\text{MIslak-Mkuru}}{\text{Mkuru}} \text{ x } 100 \quad (3.1)$$

Mıslak, membranların ıslak ağırlığını,

Mkuru membranların kuru ağırlığını ifade etmektedir.

3.3.5. İyonik iletkenlik ölçümleri

Membranların kalınlık doğrultusundaki iletkenlikleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ve proje kapsamında alınan Gamry potansiyostat/galvanostat ve özel olarak Erdes Kimya ve Teknoloji şirketine proje kapsamında yaptırılan 4 elektrotlu iletkenlik hücresi kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür (Şekil 3.2). Membranlar, iyonik iletkenlik ölçümünden önce 1M NaOH çözeltisinde bir gün bekletilerek koşullandırılmıştır. 2cm x 2cm boyutarında kesilen membran, 4 platin tel elektroda sahip hücre içerisine yerleştirilmiştir. Elektrotlar membranın iki yüzeyine de temas edecek şekilde karşılıklı ikişer tane olarak konumlandırılmıştır. Ölçümler 1-10^5 Hz frekans aralığında ve potensiyostatik modda nemli ortamda gerçekleştirilmiştir. Membranların iyon iletkenlikleri Denklem (3.2) yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.2. İyonik iletkenlik test sistemi

$$\sigma = L/(R \times A) \quad (3.2)$$

σ, membranın iyonik iletkenliğini (S/cm),

L, membran kalınlığını (cm),

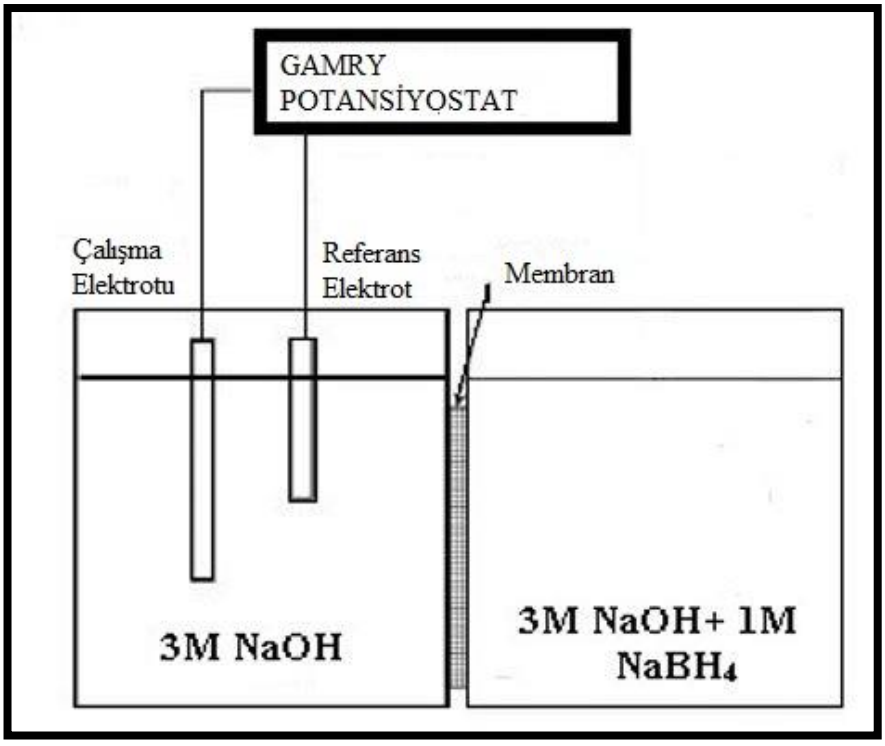
R, membranın direncini (ohm),

A, elektrot alanını (cm^2) ifade etmektedir.

3.3.6. Borhidrür geçirgenlik ölçümleri

Borhidrür geçirgenliği ölçümleri Şekil 3.3.'de gösterilen geçirgenlik hücresinde potansiyometrik yöntem kullanılarak yapılmıştır (Bello 2011). Kullanılan difüzyon hücresi 200'er mL hacme sahip iki bölmeden oluşmaktadır. Hücrenin sol bölmesine 1M NaBH4 + 3M NaOH çözeltisi ile sağ bölmesi ise 3M NaOH çözeltisi ile doldurulmuştur. İki bölme birbirinden 1 cm yarıçaptaki membran ile ayrılmaktadır. Membranlar testten önce 1M NaOH çözeltisine konularak koşullandırılmıştır. Testler oda koşullarında gerçekleştirilmiş olup farklı zaman aralıklarında çalışma elektrodu üzerindeki potansiyel fark ölçülmüştür.

$$C_B(t) = \frac{A\,(DK)\,C_A\,(t-t_0)}{V_B\,L} \quad (3.3)$$



Şekil 3.3. Yakıt geçirgenliği hücresinin şematik gösterimi

Çalışma elektrodu olarak platin ve altın, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. Difüzyon katsayısı (DK) Denklem (3.3) hesaplanmıştır.

$C_B(t)$, herhangi bir t zamanında B haznesindeki BH_4- derişimini (M),

A, membranın aktif alanını (cm^2),

C_A, başlangıçtaki BH_4- derişimini (M),

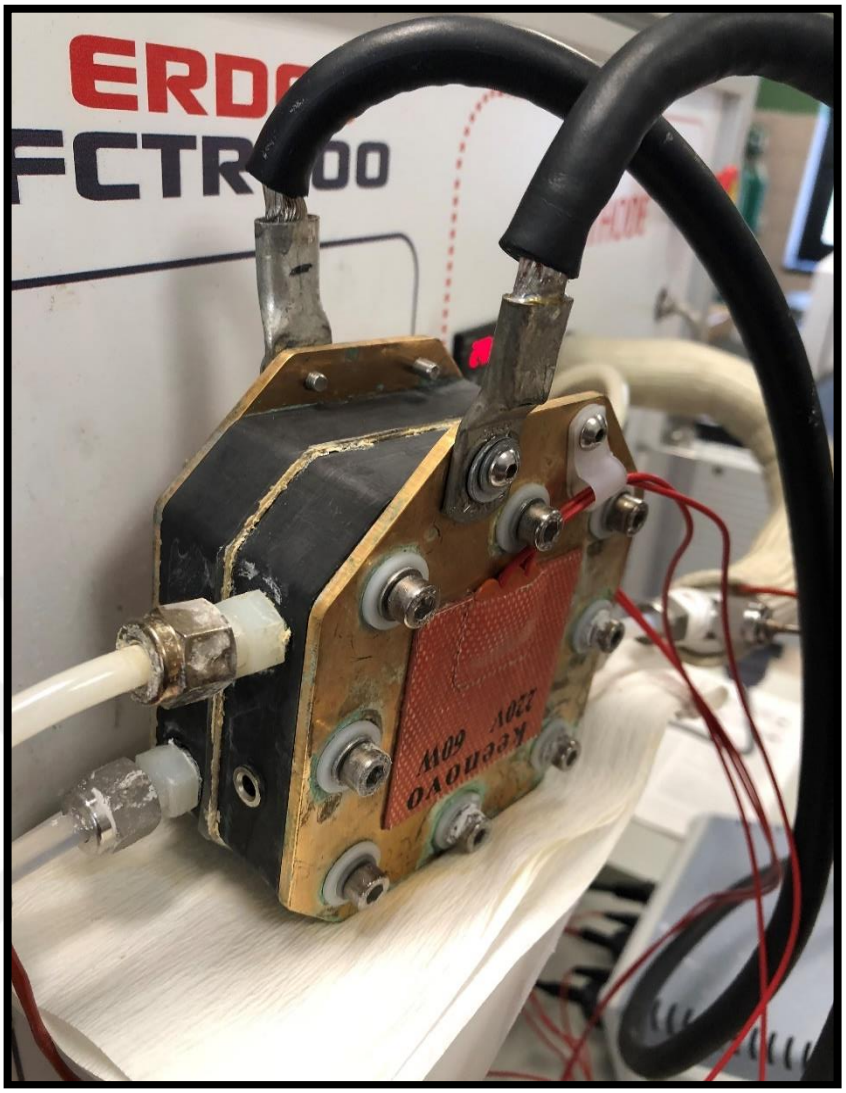
t ve t_0, başlangıç ve bitiş zamanını (sn),

V_B, B haznesinin hacmini (mL),

L, membran kalınlığını ifade etmektedir.

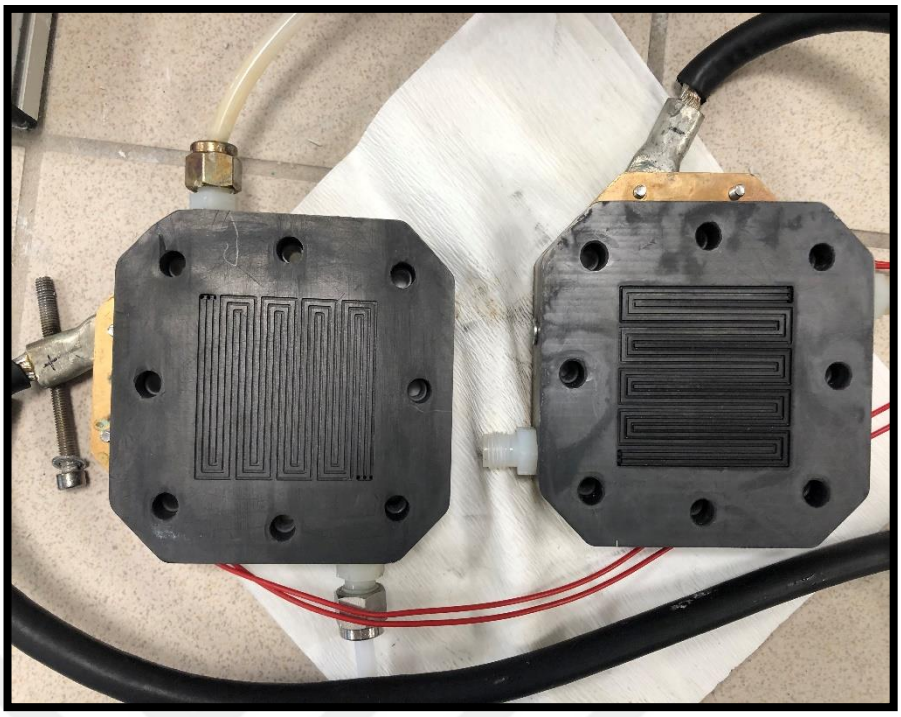
3.3.7. Performans testleri

DBYP performans testleri Erdes Kimya & Teknoloji şirketinden satın alınan 25cm^2 aktif alana sahip tek hücre donanımı (Şekil 3.4) ile bilgisayar kontrollü yakıt pili test sisteminde (FCTS-100) yapılmıştır. Tek hücre donanımında serpantin akış kanalına sahip yüksek yoğunluklu iki adet grafit plaka (Şekil 3.5) bulunmaktadır. Test sistemi Şekil 3.6.'da gösterilmiştir. Membran elektrot ünitesi (MEÜ) alkali yüklenmiş membranın, anot ve katot gaz difüzyon elektrotlar (GDE) arasına sıkıştırılmasıyla hazırlanmıştır. MEÜ bir torkmetre yardımıyla 2 Nm kuvvetle mekanik olarak sıkıştırılmıştır. Anotta 2 mg cm^{-2} Pt yüklü Pt/C, katotta 1 mg cm^{-2} Pt yüklü Pt/C GDE'ler kullanılmıştır. Hem anot hem de katot GDE'leri Sigracet 34BC karbon kağıdı kullanılarak ultrasonik sprey kaplama yöntemi ile hazırlanmış ve TEKSIS şirketinden satın alınmıştır. Hücre sıcaklığı katot tarafına takılan bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Çeşitli konsantrasyonlardaki yakıt çözeltisi, bir peristaltik pompa yardımıyla 3 mL/dk yakıt debisinde hücrenin anot tarafına beslenmiştir. Sodyum hidroksit konsantrasyonu, yakıt çözeltilerinde ağırlıkça % 12'de sabit tutulmuştur. Kuru oksijen, 2 barda 0.3 L/dk akış hızında katot tarafına beslenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler bir elektronik yük yardımıyla kaydedilmiştir. Testlerden önce tüm membranlar 1M NaOH çözeltisinde bekletilerek koşullandırılmıştır. MEÜ'ler anottan 1 mL/dk'da ağırlıkça %4 $NaBH_4$ + %12 NaOH çözeltisi ve katottan 0,3 L/dk saf oksijen beslenerek 60 ^{0}C sıcaklıkta 0,3 V'de 4 saat çalıştırılarak aktif edilmiştir. Test sisteminin ayrıca şematik gösterimi Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Tek hücre donanımı

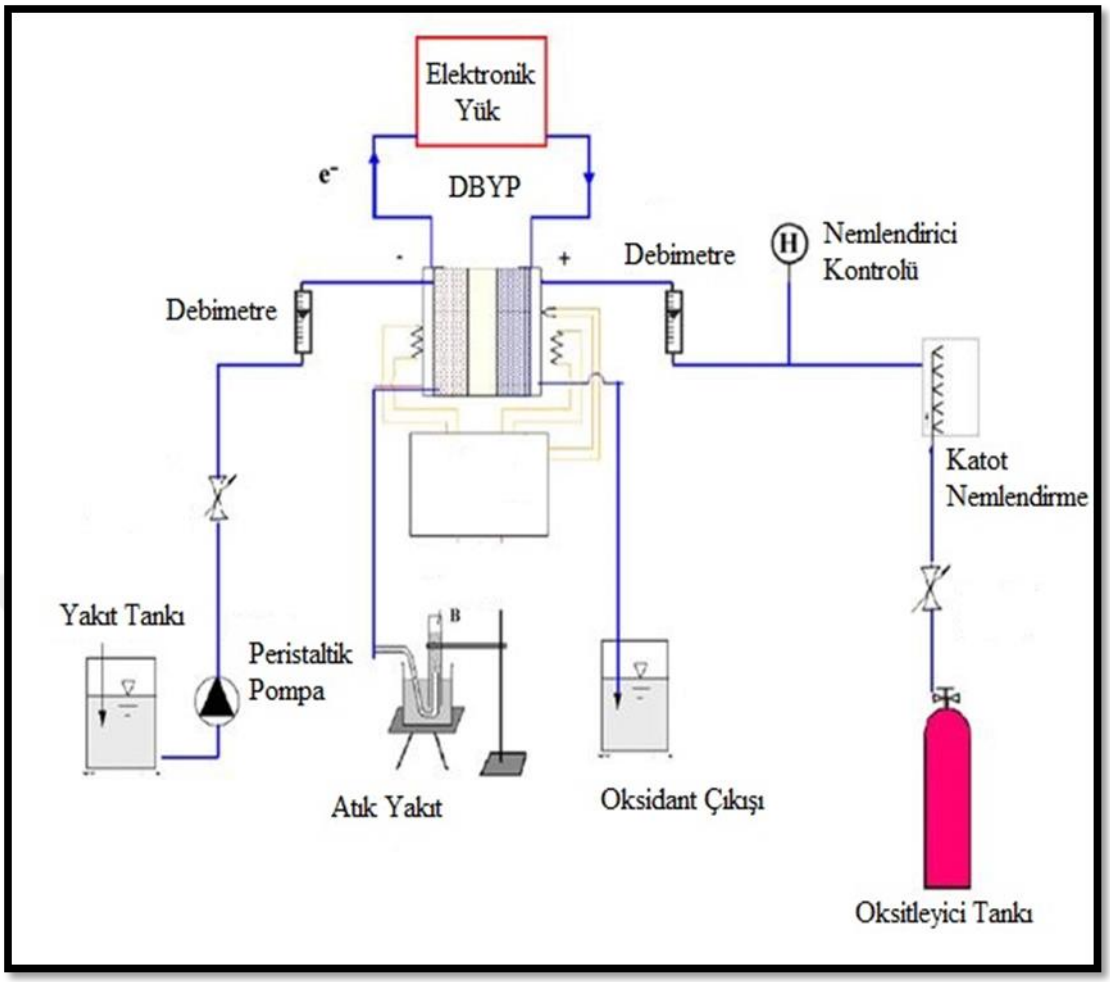
Bu tez kapsamında performans testleri öncelikle ticari nafyon 117 membran kullanılarak yapılmıştır. Bu testlerdeki amaç DBYP için ticari bileşenler ile en uygun çalışmak koşullarını belirlemektir. Yakıt derişiminin performansa etkisi ağırlıkça yüzde iki, dört ve sekiz sodyum borhidrür ile incelenmiştir. En uygun yakıt derişimi bulunduğunda o derişimdeki farklı çalışma sıcaklıklarının performansa etkisine geçilmiştir. Son olarak en uygun derişim ve sıcaklık koşulları ile yakıt besleme debisinin performansa etkisi incelenmiştir. Ticari bileşenlerle yapılan testler tamamlandıktan sonra ise tez kapsamında hazırlanan membranların DBYP performansları incelenmiştir. Bu testlerde ise yine yakıt derişiminin ve sıcaklığın performansa etkisi incelenmiş ancak yakıt debisi sabit tutulmuştur.



Şekil 3.5. Serpantin akış kanallı grafit plakalar



Şekil 3.6. DBYP test sistemi

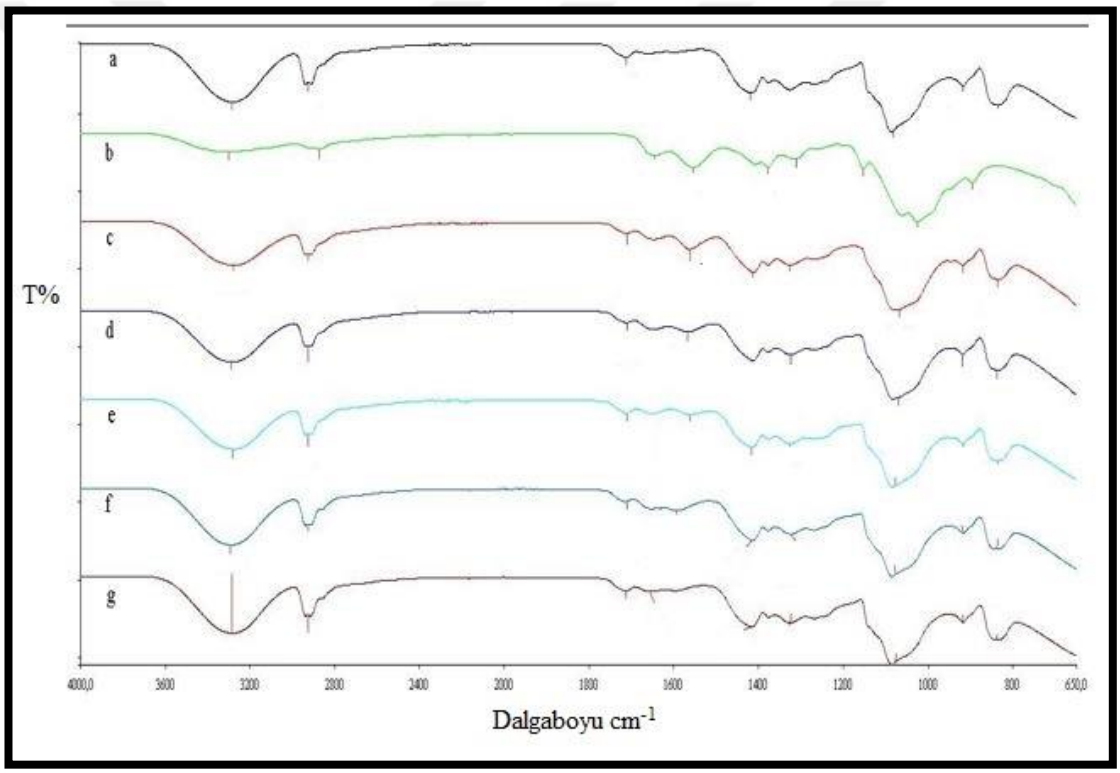


Şekil 3.7. Test sisteminin şematik gösterimi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları

FTIR ölçümleri PVA/CS harman membranların yapısında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek ve PVA ile CS arasındaki etkileşimi incelemek amacıyla yapılmıştır. Şekil 4.1'de PVA, CS ve PVA/CS membranların FTIR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Membranların FTIR sonuç grafiği a) PVA, b) CS, c) %10 CS/PVA, d) %20 CS/PVA, e) %30 CS/PVA, f) %40 CS/PVA, g) %50 CS/PVA

PVA için 3285 cm^{-1} dalga boyunda –OH pikleri ve 1071 cm^{-1} ve 1412 cm^{-1} dalga boyunda ise –C–O absorpsiyon pikleri (Şekil 4.1a), kitosan için 1646 cm^{-1} dalga boyunda $–NHCOCH_3$ ve 1554 cm^{-1} dalga boyunda $–NH_2$ absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Şekil 4.1'e göre ise PVA ve CS membranlarındaki –OH, –C–O, –NHCOCH3, $–NH_2$ fonksiyonel grupları için gözlenen absorpsiyon piklerinin harman membranlarda da bulunduğu tespit edilmiştir. Harman membranlarda 1554 cm^{-1} ve

1071 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerin şiddetinde azalma görülmüştür. Bunun sebebi ise glutaraldehitin PVA ve CS ile çapraz bağlanarak C-O-C ve –N-C bağlarını oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarda da elde edilmiştir (Osman ve diğ., 2003; Mansur ve diğ., 2008; Yang ve diğ., 2012).

4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Sonuçları

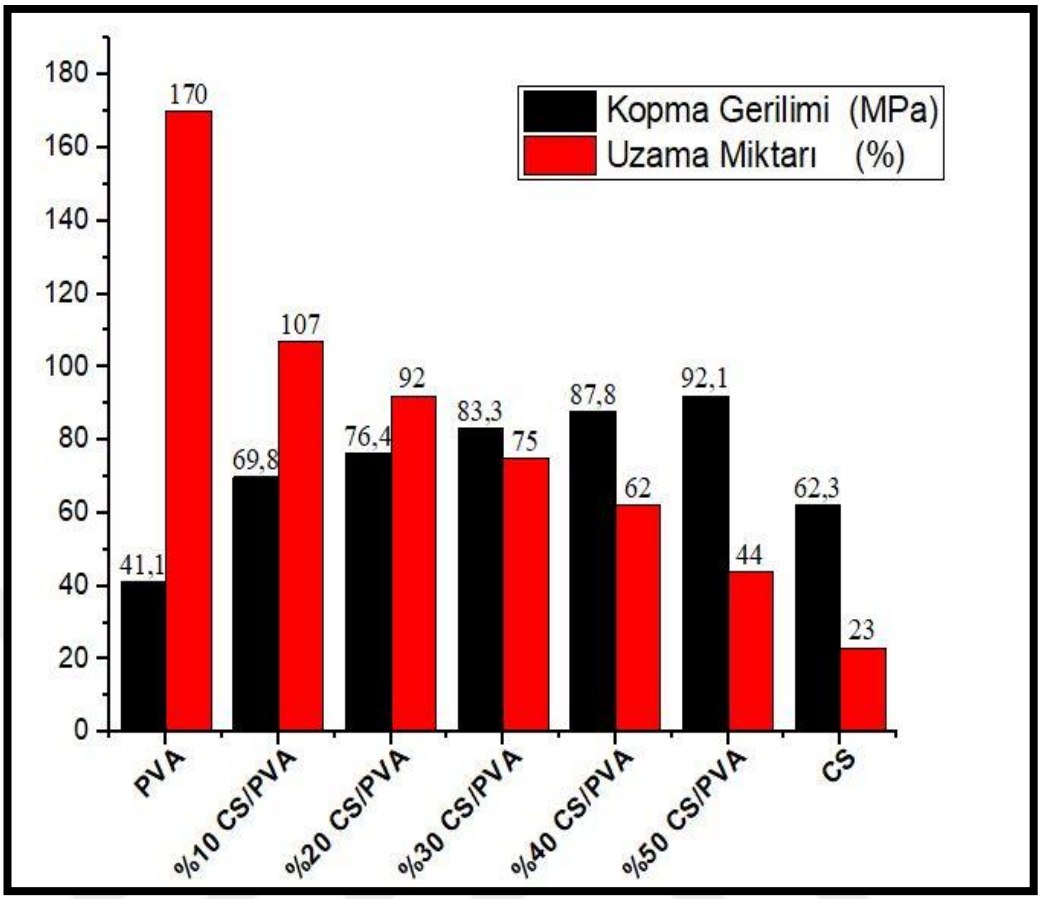
DSC analizleri membranların termal özellikleriyle ilgili bilgi verirken ayrıca kristalleşme davranışları hakkında da bilgiler vermektedir. Membranların camsı geçiş ve erime sıcaklıkları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, harman kompozisyonundaki kitosan oranı arttıkça hem camsı geçiş sıcaklığının hem de erime sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi ise amorf yapıya sahip bir polisakkarit olan kitosanın, PVA/CS harmanındaki PVA'nın kristalliğini azaltmasıdır. (Sakurai ve diğ., 2000; Lewandowska ve diğ., 2007; Parparita ve diğ., 2012; Yang ve diğ., 2015).

Tablo 4.1. Membranların DSC sonuçları

Membran	Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg)	Erime Sıcaklığı (Tm)
PVA	76,7	222,1
%10 CS/PVA	74,2	213,5
%20 CS/PVA	73,1	211,1
%30 CS/PVA	72,6	208,2
%40 CS/PVA	71,9	207,6
%50 CS/PVA	69,6	206,9

4.3. Mekanik Dayanım Testi Sonuçları

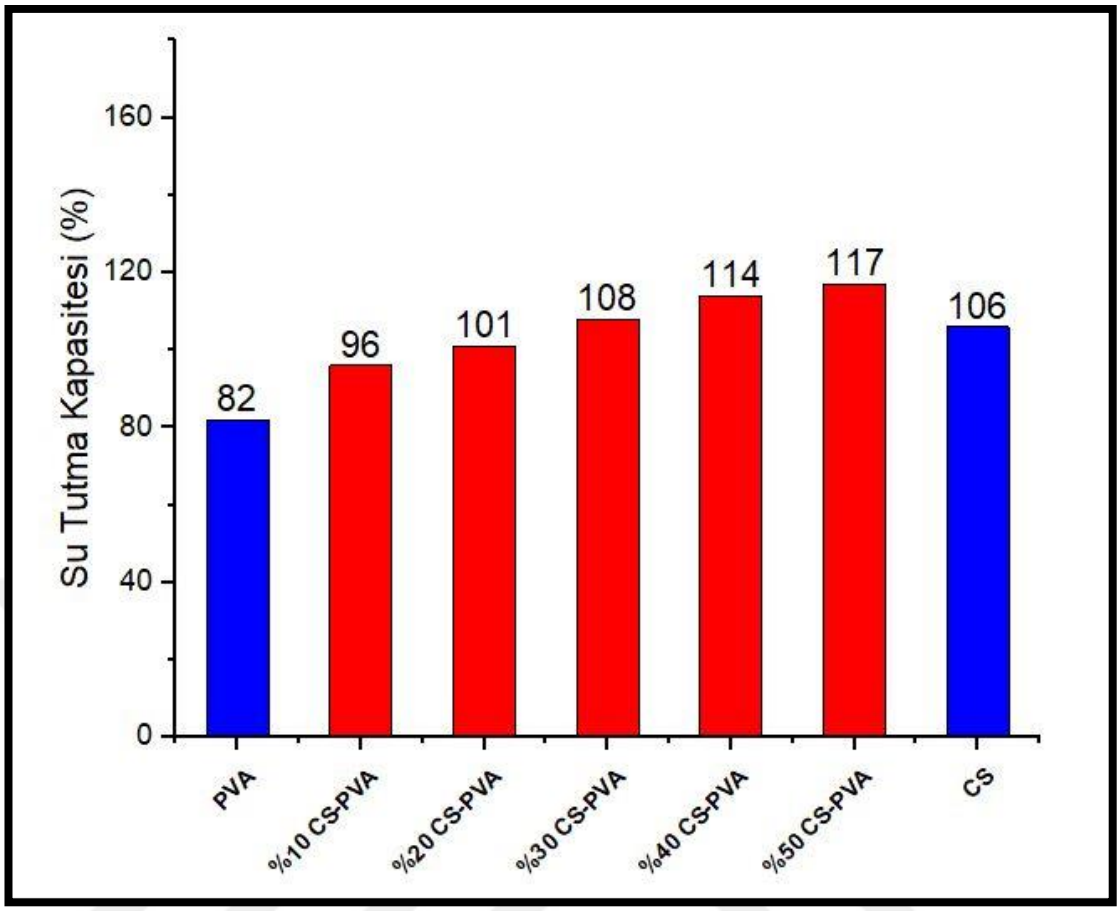
Membranların mekanik dayanım testi sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir. Çekme testi membranların dayanıklılığı ve esnekliği hakkında bilgiler vermektedir. Şekil 4.2'ye göre harman membranların çekme direnci düz PVA veya CS membranlardan yüksek çıkmıştır. PVA'nın yapısındaki –OH fonksiyonel grupları ile CS'nin yapısındaki –OH ve $–NH_2$ fonksiyonel grupları kendi aralarında etkileşime girerek harman membranın mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Membranların GA ile çapraz bağlanması ise, yapının daha sert ve daha az esnek olmasını sağlayarak çekme direncini artırmakta ve membranın uzamasını düşürmektedir (Bahrami ve diğ., 2002; Hefian ve diğ., 2011; Yang ve diğ., 2012).



Şekil 4.2. Mekanik dayanım sonuç grafiği

4.4. Su Tutma Kapasitesi Sonuçları

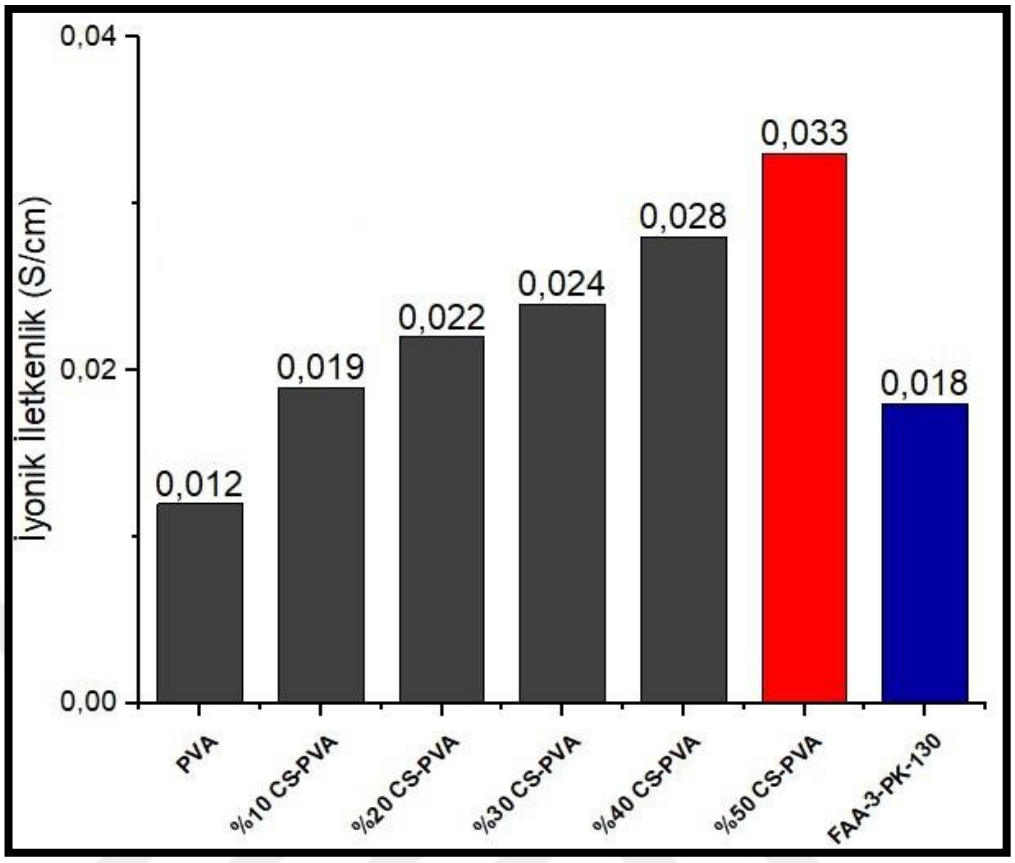
Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış PVA/CS harman membranların su tutma kapasiteleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. PVA ile kıyaslandığında tüm harman membranların su tutma kapasitelerinin PVA'dan daha yüksek çıktığı ve harmandaki CS oranı arttıkça arttığı görülmektedir. Polimerlerin harmanlanması sonucu harmandaki yüksek hidrofilik özelliğe sahip -OH ve $–NH_2$ fonksiyonel grupların sayısının artması, harman membranların kristalliğinin daha az olması, PVA'nın yapısındaki polimer zincirlerinin, CS'nin yapısındaki polimer zincirleriyle fiziksel olarak birleşerek bir hidrojel ağı oluşturması su tutma kapasitelerinin artmasına sebep olmaktadır (Xiong ve diğ., 2008; Yang ve diğ., 2018).



Şekil 4.3. Membranların su tutma kapasiteleri

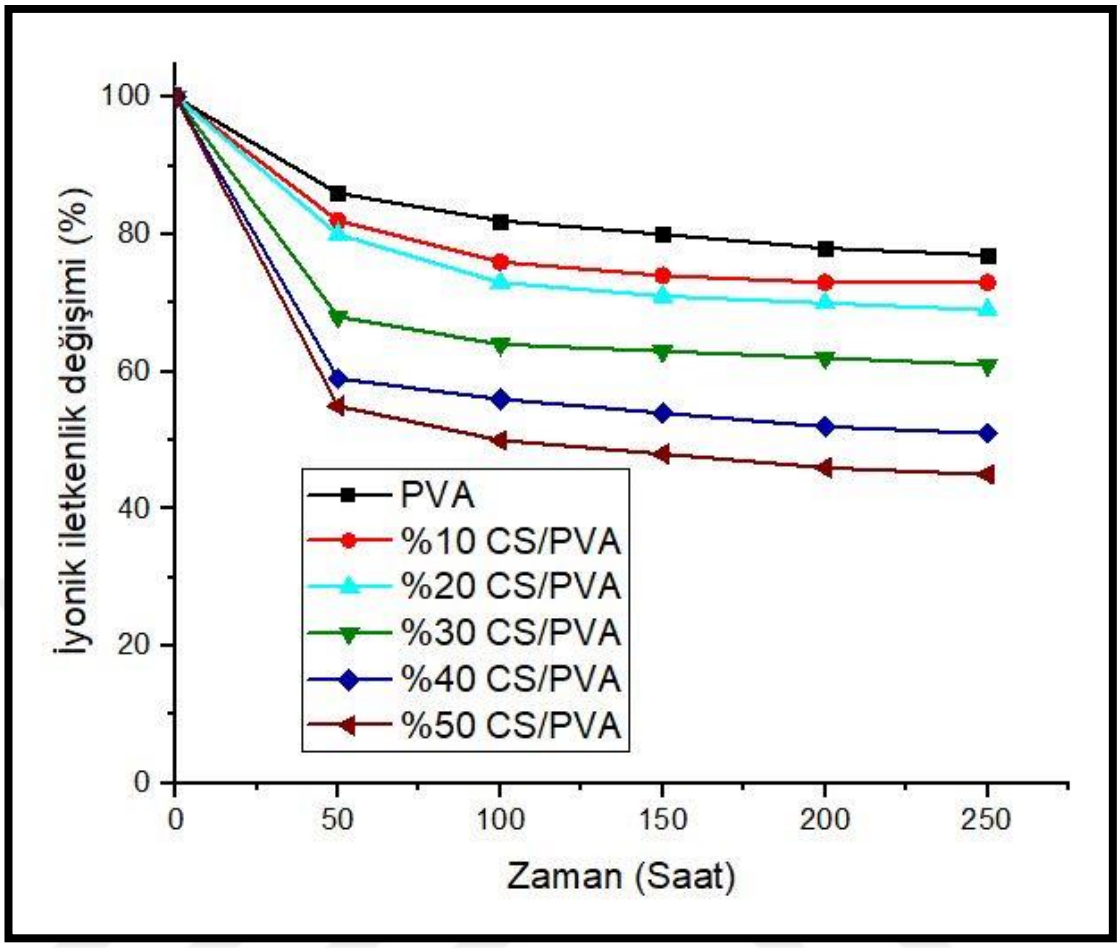
4.5. İyonik İletkenlik Sonuçları

İyonik iletkenlik ölçümlerinden önce membranlar 1M NaOH çözetisinde bir gün süreyle bekletilerek membranlar –OH formuna dönüştürülmüştür. Membran yüzeyinde kalan NaOH deiyonize su ile yıkanarak temizlenmiştir. Şekil 4.4.'te membranların iletkenlikleri gösterilmektedir. Harmandaki kitosan oranı arttıkça iletkenliğin arttığı görülmektedir. Kitosanın PVA'nın kristal yapısını bozması polimer iskeletinde daha fazla amorf bölgenin oluşmasına yol açar (Hu ve diğ., 2012; Huang ve diğ., 2013). Bu durum ise hem iyon transferi için yeni difüzyon yollarının açılmasını hem de polimer membran üzerindeki iyon hareketlerinin daha hızlı olmasını sağlar. Ayrıca yapıdaki hidrofilik grupların artması ile daha fazla su ve NaOH molekülü membranın yapısına alınarak iletkenlik artmıştır. Sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (Fu ve diğ., 2010; Lue ve diğ., 2010; Liao ve diğ., 2015; Yang ve diğ., 2018).



Şekil 4.4. Membranların iyonik iletkenlikleri

Membranların alkali dayanımları iyon iletkenliğini ve DBYP performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu çalışmada membranların alkali ortamdaki dayanıklılıkları iyonik iletkenlik açısından incelenmiştir. Alkali yüklenmiş ADM'lerde NaOH suda çözenebilen bir bileşik olduğundan zamanla membranın yapısından sızabilir. Bu durum ise iyon iletkenliğinin azalmasına ve DBYP performansının düşmesine sebep olur (Merle ve diğ., 2011, Yang ve diğ., 2016). Hazırlanan membranlar alkali dayanımını incelemek amacıyla 250 saat boyunca oda koşullarında 1M NaOH çözeltisinde bekletilmiştir. NaOH çözeltisi her gün yenilenmiştir. Farklı zaman aralıklarında membranların iyon iletkenlikleri ölçülerek oluşan değişim Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre ilk ölçümlerde en yüksek iletkenlik değerlerine ulaşılmış ve sonraki ölçümlerde iletkenliğin devamlı olarak azaldığı görülmüştür. En düşük alkali dayanımını %50 CS/PVA membranlar göstermiştir. Bu membranda 250 saatin sonunda ilk iletkenliğinin yalnızca %45'i kalabilmiştir.



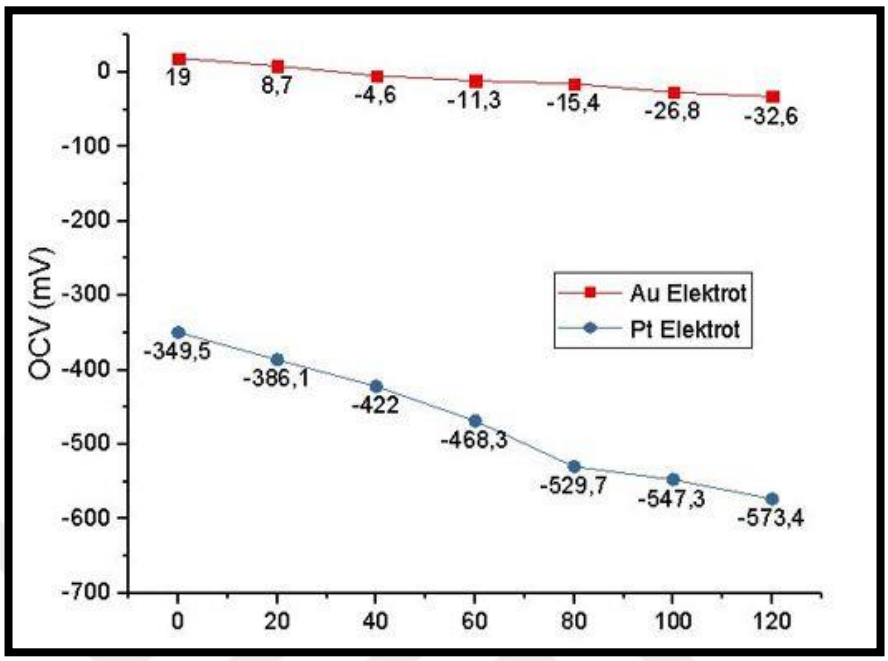
Şekil 4.5. Membranların iyonik iletkenlik değişimi

Membranların alkali ortamdaki iyonik iletkenliklerinin zamanla azalmaya devam etmektedir. Bu durum, membranların alkali ortamda bekletilmesiyle yapıya zayıf hidrojen bağlarıyla katılan katyon gruplarının zamanla bozulması ve yapıdan ayrılması ile açıklanabilir (Merle ve diğ., 2011).

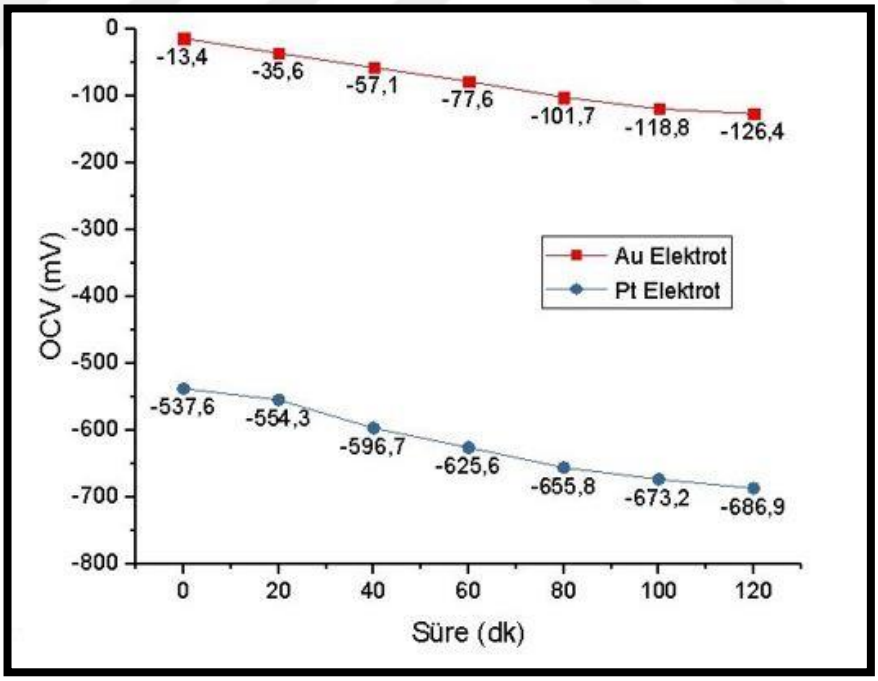
4.6. Borhidrür Geçirgenlik Sonuçları

DBYP'de ADM kullanıldığında katottan anoda –OH iyonları geçerken anottan katota BH_4- iyonları geçmektedir. Borhidrür iyonlarının enerji üretmeden katotta yükseltgenmesi performansın düşmesine ve yakıtın verimsiz kullanılmasına sebep olur. Yakıt geçirgenliği genellikle membran boyunca konsantrasyon gradyenine bağlı difüzyon ile gerçekleşir. Bu çalışmada yakıt geçirgenliği testleri iki elektrotlu difüzyon hücresinde potansiyometrik yaklaşım kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde hücrenin A bölmesindeki çalışma elektrodunun açık devre potansiyeli zamana bağlı olarak Gamry Potansiyostat cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çalışma elektrodu olarak platin

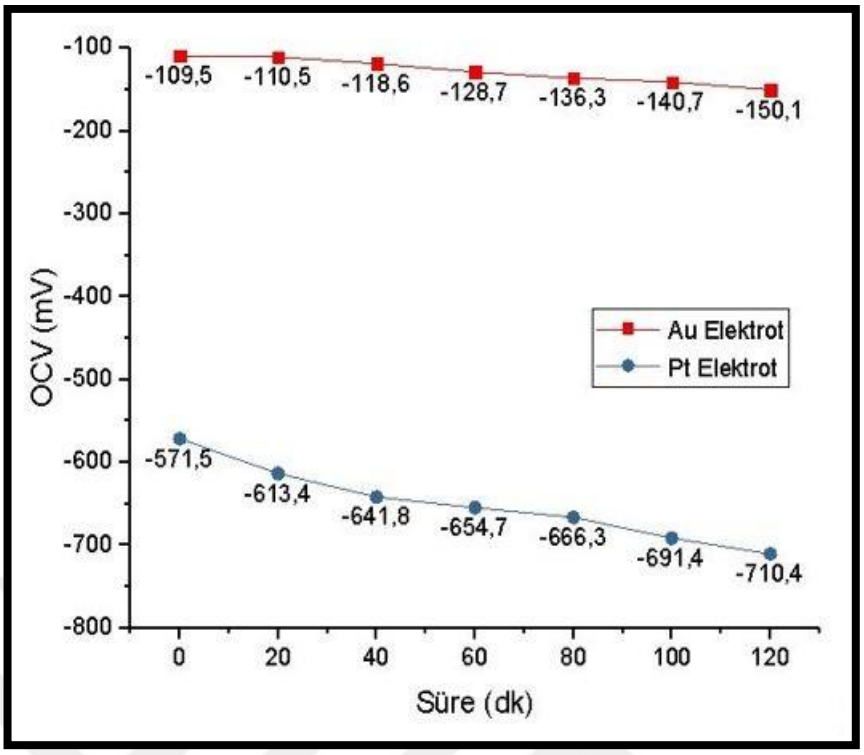
ve altın elektrotlar kullanılmış ve iki elektrotla da ölçülen zamana bağlı açık devre potansiyelleri her membran için Şekil 4.6'dan Şekil.4.11'e kadar gösterilmiştir.



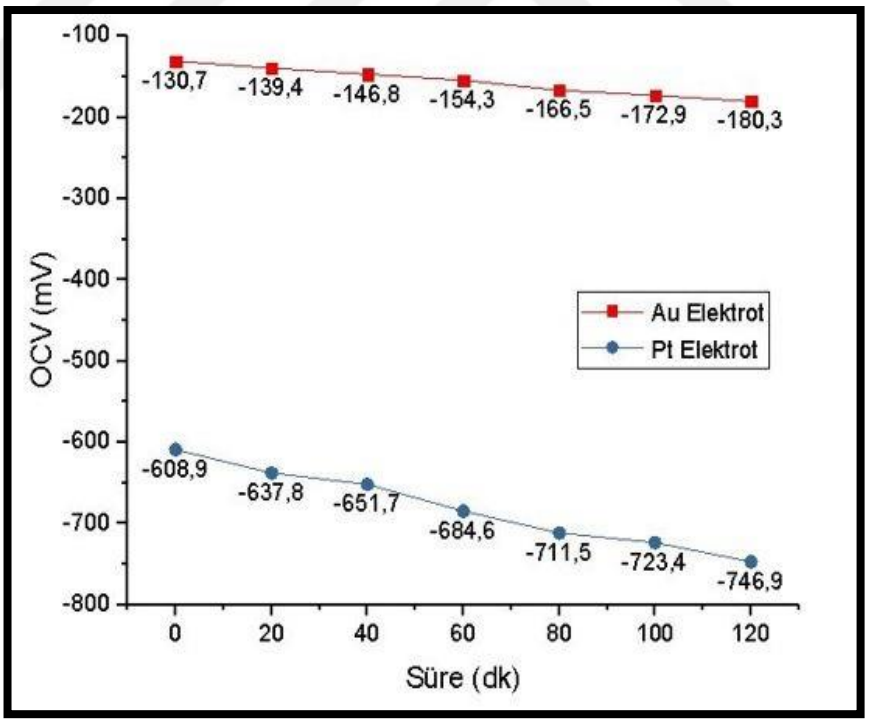
Şekil 4.6. PVA ADM için zamana bağlı OCV grafiği



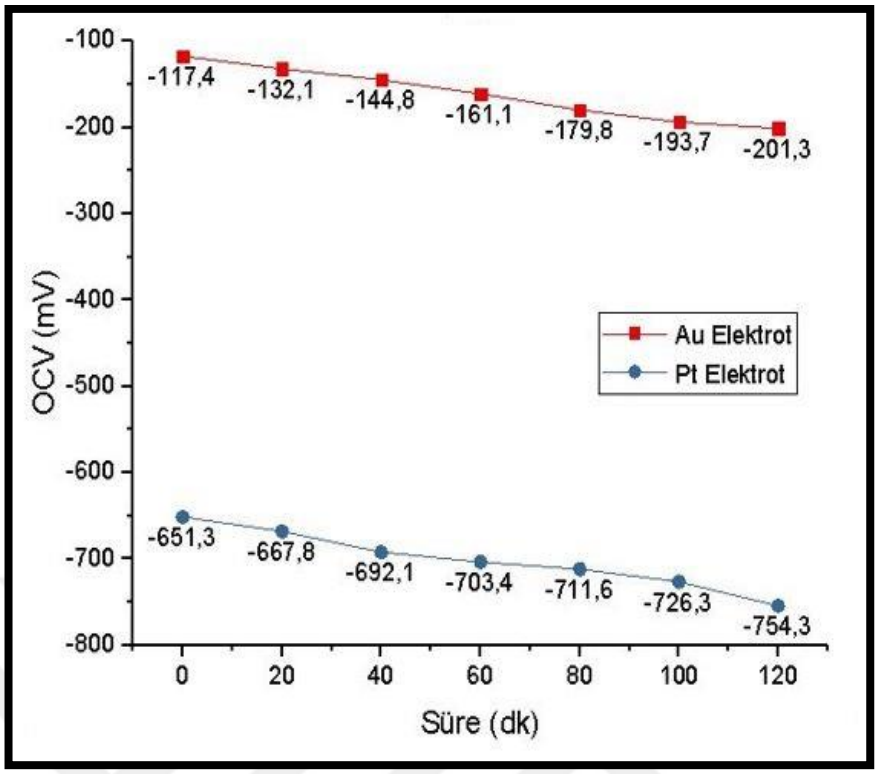
Şekil 4.7. %10 CS/PVA ADM için zaman bağlı OCV grafiği



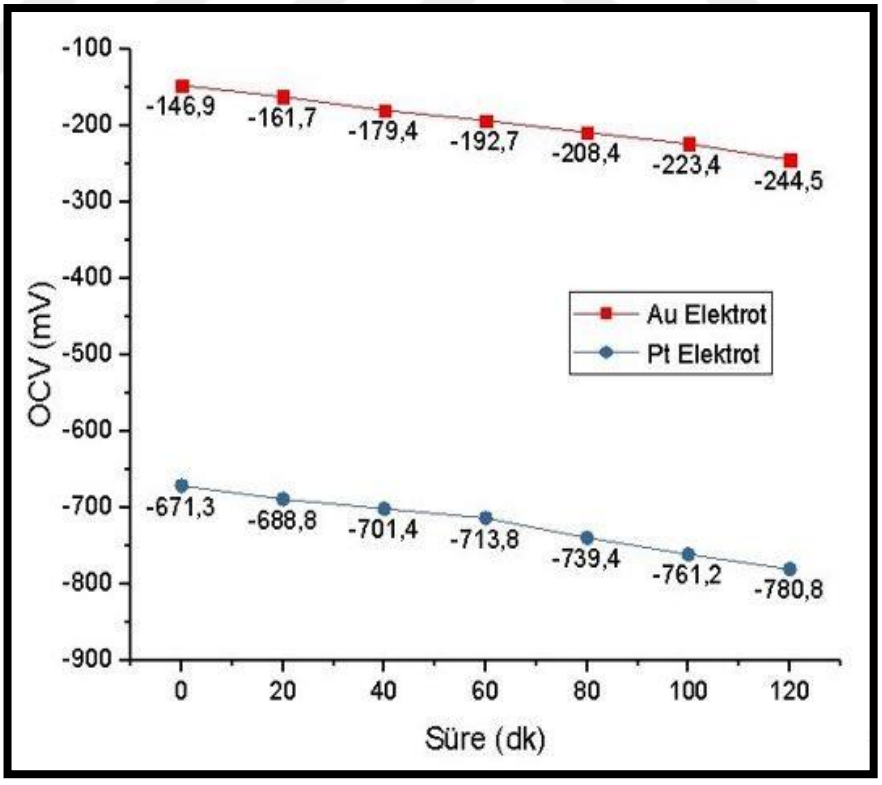
Şekil 4.8. %20 CS/PVA ADM için zaman bağlı OCV grafiği



Şekil 4.9. %30 CS/PVA ADM için zamana bağlı OCV grafiği



Şekil 4.10. %40 CS/PVA ADM için zamana bağlı OCV grafiği



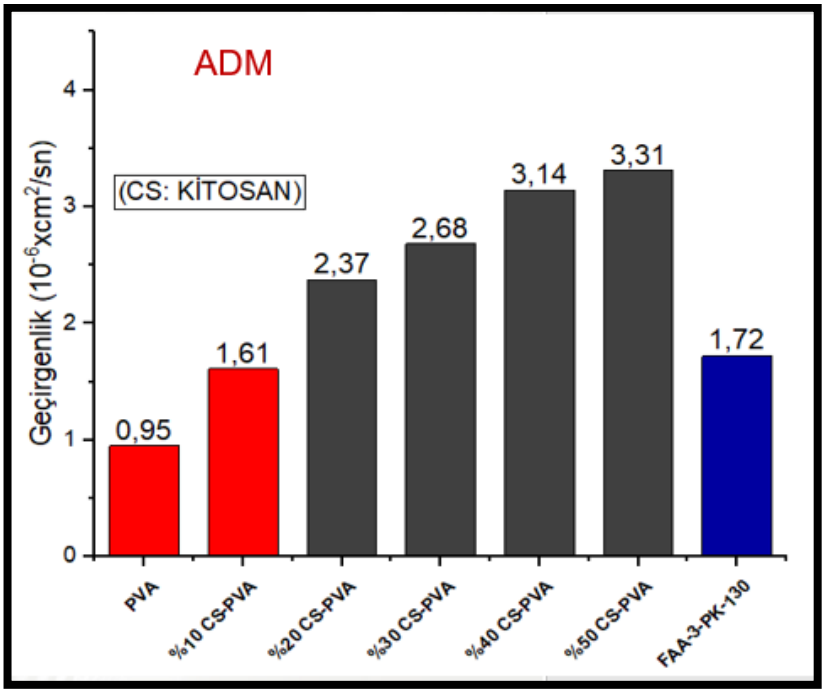
Şekil 4.11. %50 CS/PVA ADM için zaman bağlı OCV grafiği

Sonuçlara bakıldığında yakıtın B bölmesinden A bölmesine geçmeye başlamasıyla birlikte elektrotlarda ölçülen potansiyelin azaldığı görülmektedir. Ayrıca altın elektrot kullanılarak yapılan ölçümlerin platin elektrot kullanılarak yapılan ölçümlere göre çıktığı gözlenmiştir. Bunu sebebi ise platinin $NaBH_4$ çözeltisindeki aktifliğinin altına göre daha yüksek olmasıdır. Konsantrasyonu bilinen farklı derişimlerdeki $NaBH_4$ çözeltileri için ölçülen açık devre potansiyelleri Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.2. NaBH4 için farklı derişimlerdeki kalibrasyon tablosu

NaBH4 Derişimi (Mol/L)	**Altın Elektrot (mV)**	**Platin Elektrot (mV)**
10^{-3}	-142	-525,2
10^{-4}	-69,48	-460,3
10^{-5}	-35,54	-318,81
10^{-6}	-7,03	-280,1
10^{-7}	11,62	-240,48
10^{-8}	19,44	-205,72
10^{-9}	27,59	-194,35

Her membran için zamana bağlı olarak ölçülen açık devre potansiyelleri Tablo 4.1'deki kalibrasyon verileri kullanılarak interpolasyon ile derişime dönüştürülmüştür. Membranların difüzyon katsayıları ise Denklem (3.3) yardımıyla hesaplanarak Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Membranların yakıt geçirgenlik grafiği

Elde edilen sonuçlara göre en düşük yakıt geçirgenliği PVA membranlarda görülmektedir. İletkenlik ve su tutma kapasitesiyle paralel olarak harman membranlardaki kitosan oranı arttıkça yakıt geçirgenliğinin arttığı bulunmuştur. ADM'lerde yakıt geçirgenliği ve iyon iletkenliği aynı fonksiyonel gruplar tarafından sağlanır. Dolayısıyla membranlar aynı şekilde $BH4^-$ iyonlarını da iletir.

4.7. Performans Testleri

4.7.1. Nafyon 117 kullanılan DBYP performans sonuçları

Bu tez kapsamında, çalışma parametrelerinin DBYP performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Anot ve katot GDE'ler ultrasonik sprey kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır (TEKSİS). MEA oluşturulmadan önce Nafyon 117 membrana aşağıda sıralanan adımlar uygulanmıştır.

- Membran 1 saat % 3'lük H_2O_2 içinde kaynatılarak temizlenir.
- Yaklaşık 800C sıcaklıktaki deiyonize suda 2 saat bekletilir.
- 1 saat 0,5M H_2SO_4'te bekletilir.
- Deiyonize su ile 3-4 kez yıkanır.

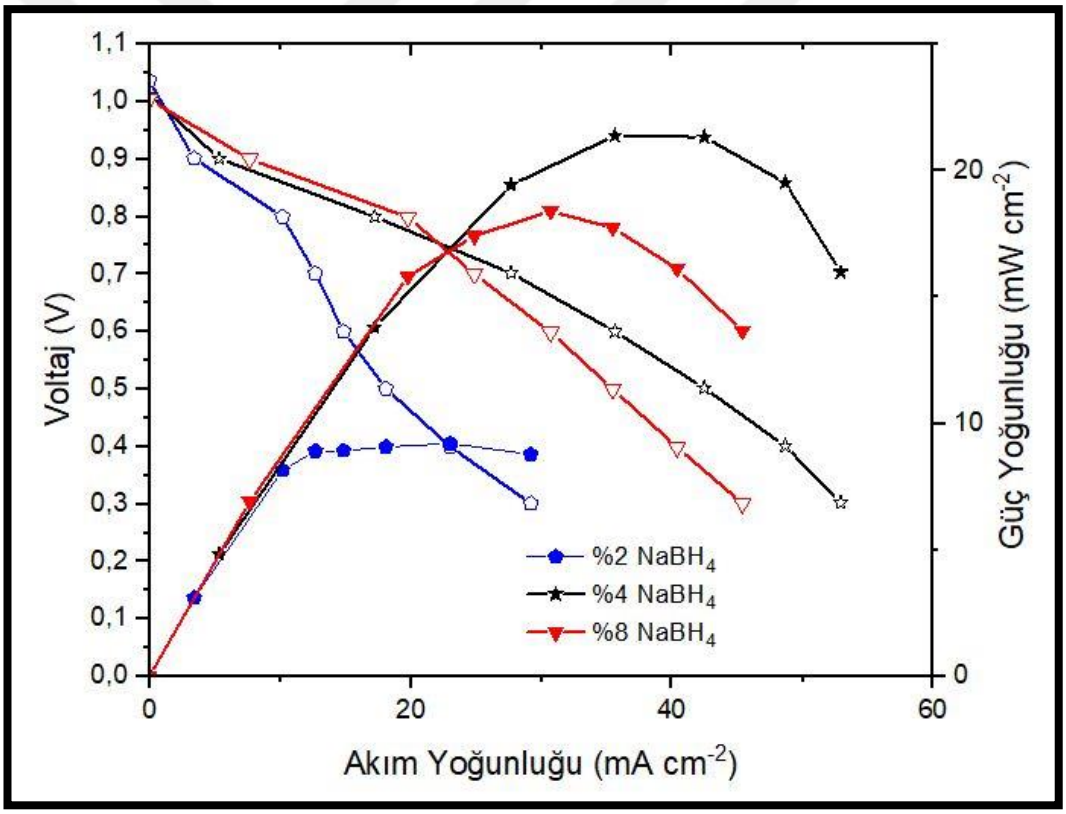
Bu adımların ardından membran 1M NaOH çözeltisi içerisinde bekletilerek Na^+ formuna dönüştürülmüştür. MEÜ, Nafyon 117 membran, 2 mg/cm^2 Pt yüklü Pt/C anot ve 1mg/cm^2 Pt yüklü Pt/C katot ile hazırlanmıştır. 25 cm^2 aktif alana sahip hücre torkmetre yardımıyla 2 N.m'ye kadar mekanik olarak sıkıştırılmıştır. Yakıt çözeltisindeki NaOH derişimi ağırlıkça %12'de sabit tutulmuştur. Katotta oksitleyici olarak kuru O_2 kullanılmış ve 2 barda 0,3 L/dk akış hızında beslenmiştir.

Sodyum borhidrür derişiminin DBYP performansı üzerindeki etkisini bulmak amacıyla ağırlıkça %2-8 arasında $NaBH_4$ içeren yakıt çözeltileri anoda beslenmiştir. Tablo 4.2 ve Şekil 4.13'den görülebileceği gibi, en yüksek güç yoğunluğuna (21,38 mW/cm^2) ağırlıkça %4 $NaBH_4$ derişiminde ulaşılmıştır. $NaBH_4$ derişimi, ağırlıkça % 2'den %4'e yükseltildiğinde, en yüksek güç yoğunluğunun, 9,21 mW/cm^2'den 21,38 mW/cm^2'ye çıktığı görülmüştür. Bu sonuçtan anlaşılacağı üzere %2 at yakıt derişiminde iken katalizör tam kapasitesine henüz ulaşamamıştır. Elektrot yüzeyinde halen, daha fazla BH^4- iyonunu yükseltgeyebilecek aktif bölgeler bulunmaktadır.

Dolayısıyla yakıt derişiminin artması ile performans artmıştır. Ayrıca yakıt derişimin artmasıyla yakıtın kütle transfer hızının da artması performansı yükseltmiştir.

Tablo 4.3. Farklı yakıt derişiminin DBYP performansına etkisi

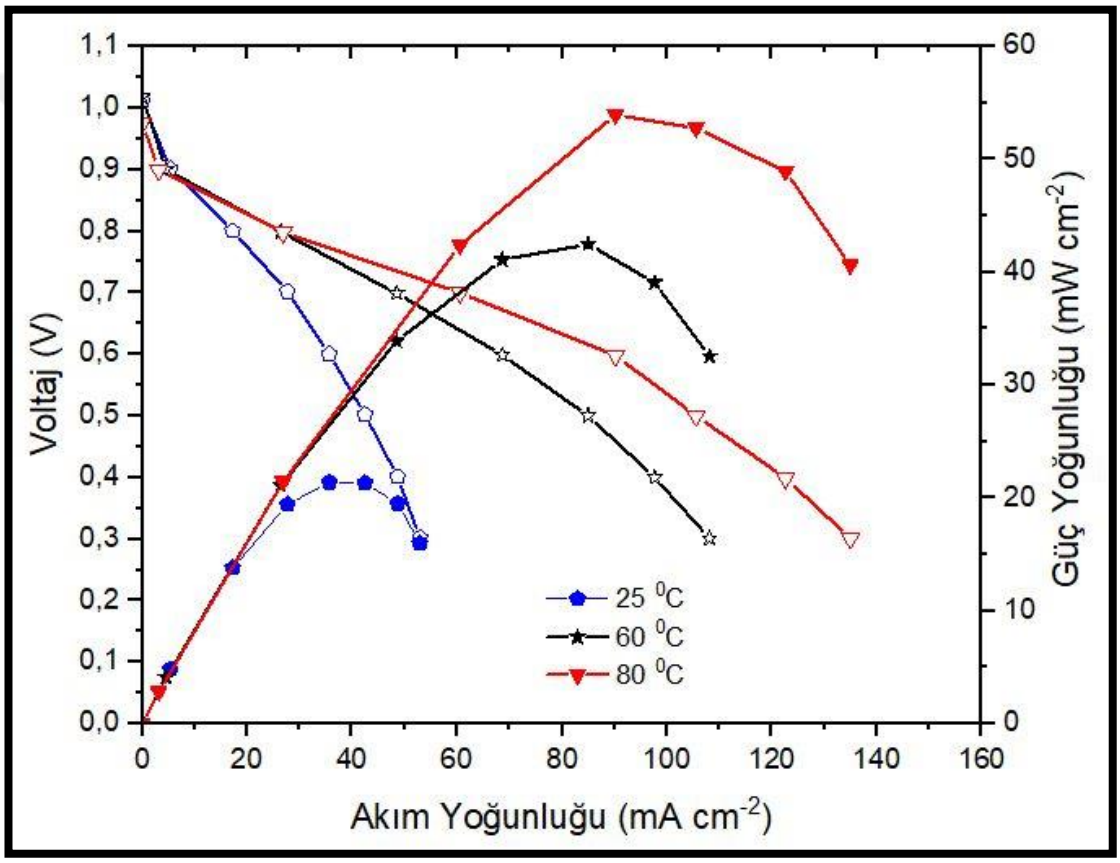
$NaBH_4$ (%at)	2	4	8
NaOH (%at)	12	12	12
OCV (V)	1,037	1,012	1,004
P (mW/cm^2)	9,21	21,38	18,41



Şekil 4.13. 25^0C'de farklı yakıt derişimlerindeki DBYP performans grafiği

Yakıt derişimi ağırlıkça %8'e artırıldığında ise güç yoğunluğunda azalma görülmüştür. Bu durum, yakıt geçirgenliği ve sodyum borhidrür hidroliz oranının artmasıyla açıklanabilir. Yakıt geçirgenliğinin artması katotta istenmeyen yan reaksiyonlara neden olarak katot katalizörünün aktifliğinin düşmesine, hidroliz oranının artması ise yakıt veriminin düşmesine sebep olur.

En uygun yakıt derişimi (%at 4) seçildikten sonra farklı yakıt pili sıcaklıklarının (25-60-80^{0}C) DBYP performansına etkisi incelenmiş ve performans grafiği Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. %4at derişimde farklı sıcaklıklardaki DBYP performansı

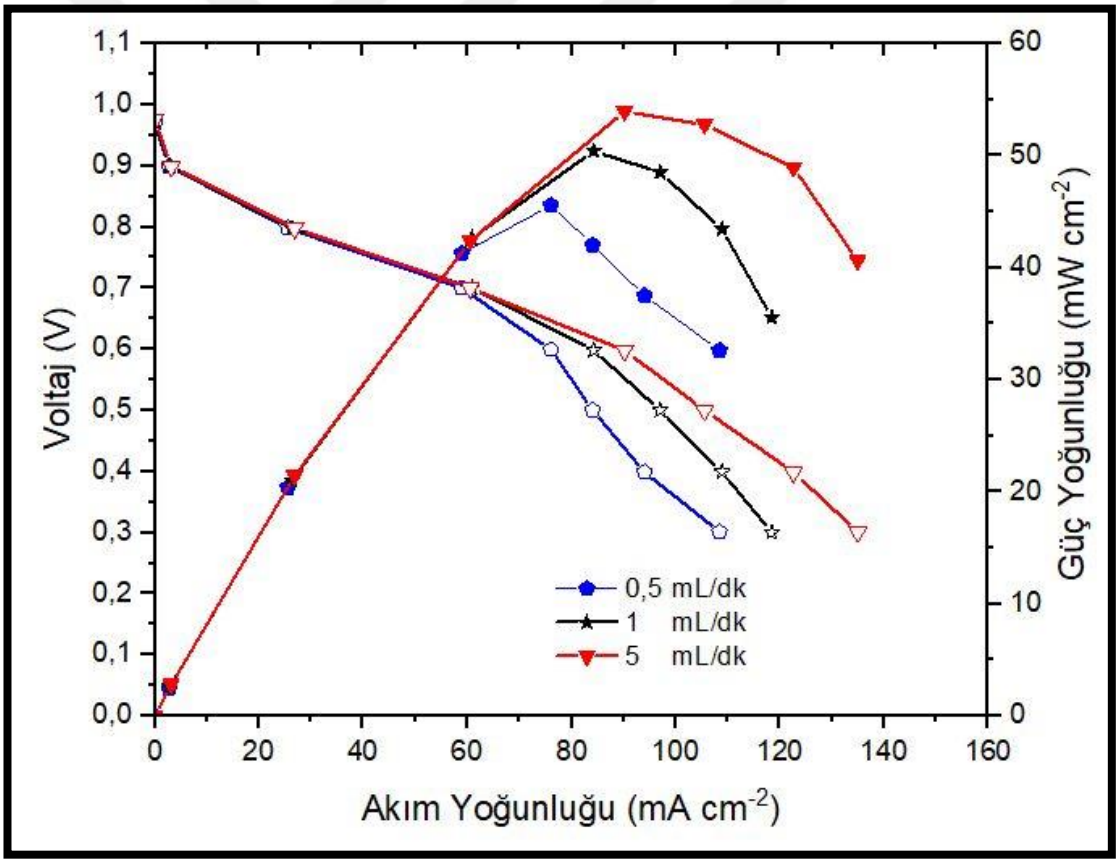
DBYP'nin güç yoğunluğunda sıcaklığın artırılmasıyla birlikte beklenildiği gibi çok belirgin bir performans artışı görülmektedir. Bunun sebeplerinden bir tanesi sıcaklık arttıkça katalizör aktifliğinin artması ve aktivasyon polarizasyonunun düşmesidir. Çoğu yakıt pilinde de benzer şekilde sıcaklık artışıyla birlikte;

- Anotta yükseltgenme ve katotta oksijen indirgenme reaksiyon kinetiklerinde,
- Reaktanların kütle transfer ve difüzyon hızlarında,

- Anot, katot ve membranın iletkenliklerinde artış görülür.

Dolayısıyla aktivasyon, omik (direnç) ve konsantrasyon olmak üzere tüm polarizasyon kayıplarında azalma görülmesi beklenir.

Ancak yüksek sıcaklığın genellikle kullanılan malzemelerden kaynaklı bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin nafyon membran iyon iletkenliği için suya bağımlı bir malzemedir. Sıcaklık arttıkça membranın kurumaya başlaması ve hücre içindeki su yönetiminin zorlaşması membran iletkenliğinin azalmasına ve hücre direncinin artmasına sebep olur (Diesendruck ve Dekel, 2018). Diğer dezavantajları ise yakıt geçirgenliği ve hidroliz oranındaki artıştır. Fakat genel olarak DBYP performansına bakıldığında sıcaklık artışının olumlu etkilerinin daha ağır bastığı görülmektedir.



Şekil 4.15. 80^0C ve %4 yakıt derişimde farklı debilerdeki DBYP performans grafiği

Yakıtın akış hızı, sodyum borhidrürün elektrot alanına taşınmasını etkileyen başka bir önemli parametredir. Elde edilen en iyi sıcaklık ve konsantrasyon parametrelerinde, akış hızının üç farklı akış hızında (0,5-1-5 ml/dk) etkisi incelenmiş ve DBYP performans grafiği Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekil 4.15'e göre en yüksek hücre

performansı (53,93 mW/cm^2) 5 ml/dk akış hızında elde edilmiştir. Akış hızının artmasıyla birlikte DBYP performansının artması iki şekilde açıklanabilir. Birincisi BH4-'ün kütle transfer hızının artması, ikincisi ise hidroliz sonucu oluşan hidrojen baloncuklarının ve metaboratın akış kanallarından boşaltılma hızının artmasıdır.

Diğer yandan akış hızının artması anot tarafındaki basınçta bir artışa yol açarak, katoda daha fazla yakıt geçmesine dolayısıyla performansın düşmesine sebep olabilir. Diğer iki parametre ile kıyaslandığında akış hızının DBYP performansına olan etkisinin nispeten sınırlı olduğu görülmüştür.

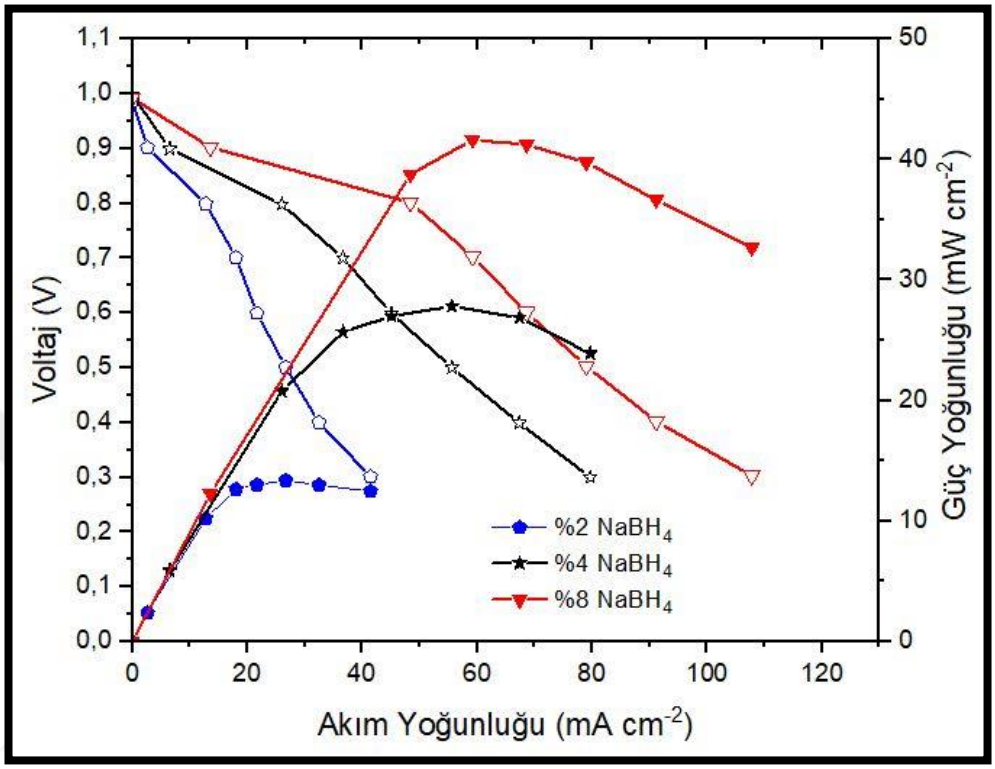
4.7.2. PVA/CS harman ADM'ler kullanılan DBYP performansı sonuçları

Bu tez kapsamında harman ADM'ler hazırlanmış ve DBYP performansları incelenmiştir. MEÜ hazırlanmadan önce membranlar 1M NaOH çözeltisinde bekletilerek OH- formuna dönüştürülmüştür. Anotta 2 mg/cm^2 Pt yüklü Pt/C, katotta 1 mg/cm^2 Pt yüklü Pt/C GDE'ler kullanılmıştır. GDE'ler Sigracet 34BC karbon kağıdı kullanılarak ultrasonik sprey kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. 25 cm2 aktif alana sahip hücre torkmetre yardımıyla 2 N.m'ye kadar mekanik olarak sıkıştırılmıştır. Yakıt çözeltisindeki NaOH derişimi ağırlıkça %12'de sabit tutulmuştur. Katotta oksitleyici olarak kuru O_2 kullanılmış ve 2 barda 0,3 L/dk akış hızında beslenmiştir. PVA ve %10 CS/PVA harman ADM kullanılan DBYP'lerin 60^{0}C'de 3ml/dk yakıt debisinde farklı $NaBH_4$ derişimlerindeki performans grafikleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

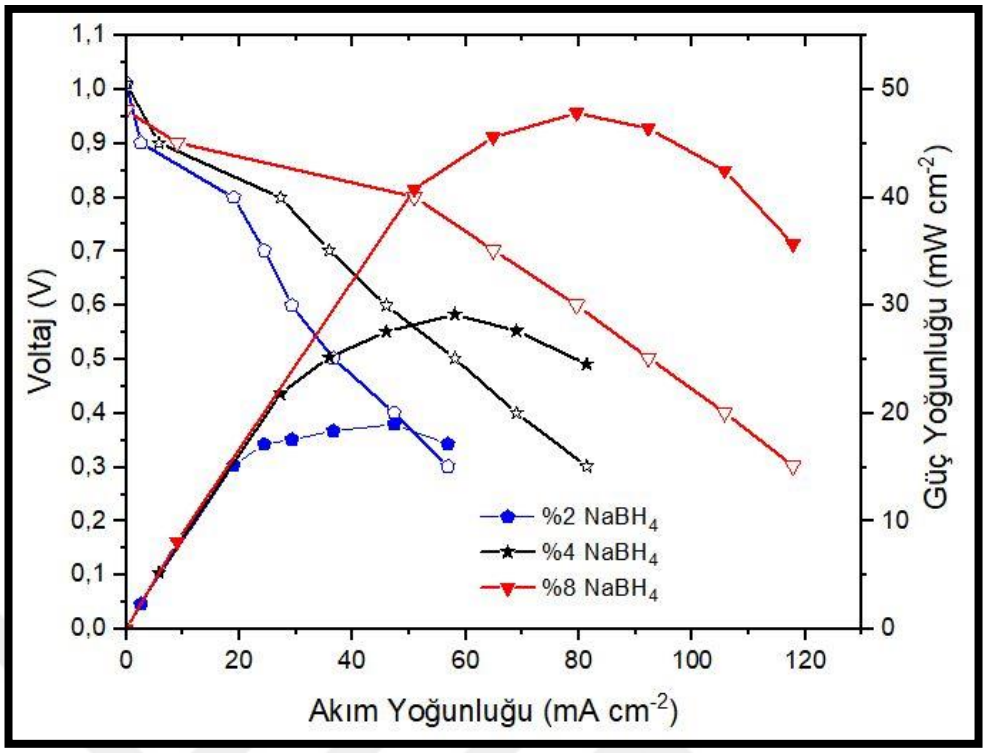
Şekil 4.16'ya göre PVA ADM kullanılan DBYP için en yüksek güç yoğunlukları ağırlıkça %2, %4 ve %8 $NaBH_4$ derişimlerinde sırasıyla 13,38 mW/cm^2, 27,82 mW/cm^2 ve 41,61 mW/cm^2 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.17'ye göre %10 CS/PVA harman ADM kullanılan DBYP için en yüksek güç yoğunlukları ağırlıkça %2, %4 ve %8 $NaBH_4$ derişimlerinde sırasıyla 18,99 mW/cm^2, 29,15 mW/cm^2 ve 47,18 mW/cm^2 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre her iki grafikte de performansın yakıt derişimi arttıkça, yakıtın kütle transfer hızının ve elektrotlardaki yükseltgenme/indirgenme reaksiyon kinetiklerinin artmasına bağlı olarak yükseldiği görülmektedir. Yakıt derişimi %2'den %4'e çıkarıldığında performans neredeyse ikiye katlanırken, yakıt derişiminin %4'ten %8'e çıkarılmasıyla

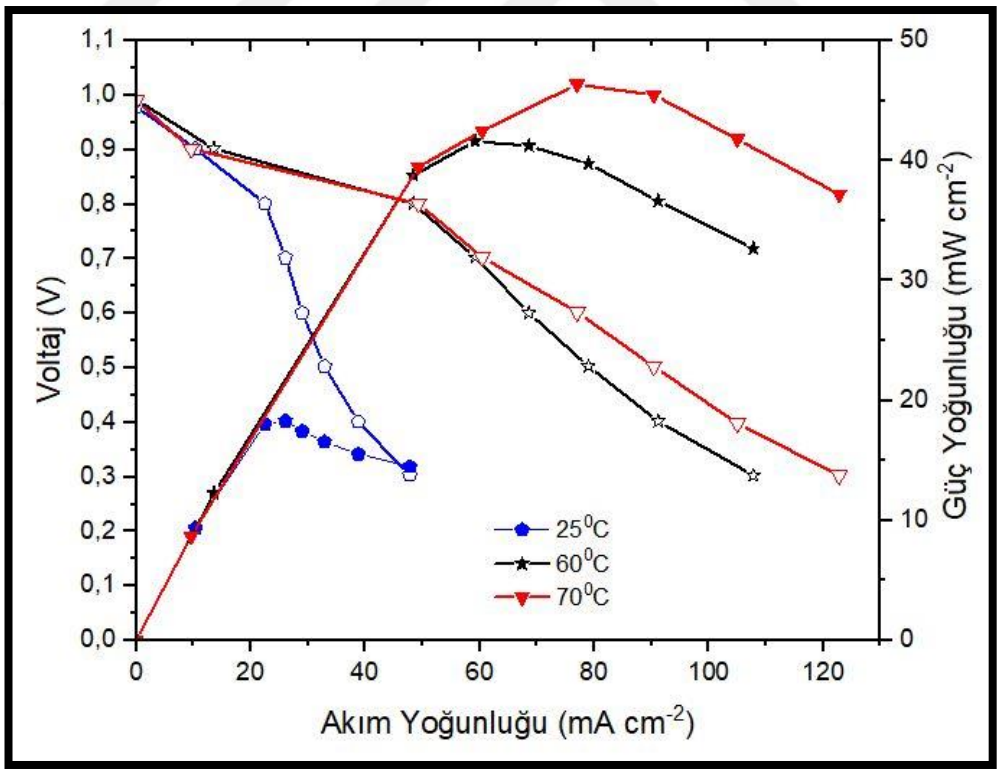
bu oran düşmektedir. Dolayısıyla hem yakıt verimliliği hem de ekonomik olması açısından daha yüksek yakıt derişimlerine çıkılmamış ve diğer testler %at 8 yakıt derişiminde yapılmıştır.



Şekil 4.16. PVA ADM kullanılan DBYP'nin performans grafiği



Şekil 4.17. %10 CS/PVA kullanılan DBYP'nin performans grafiği

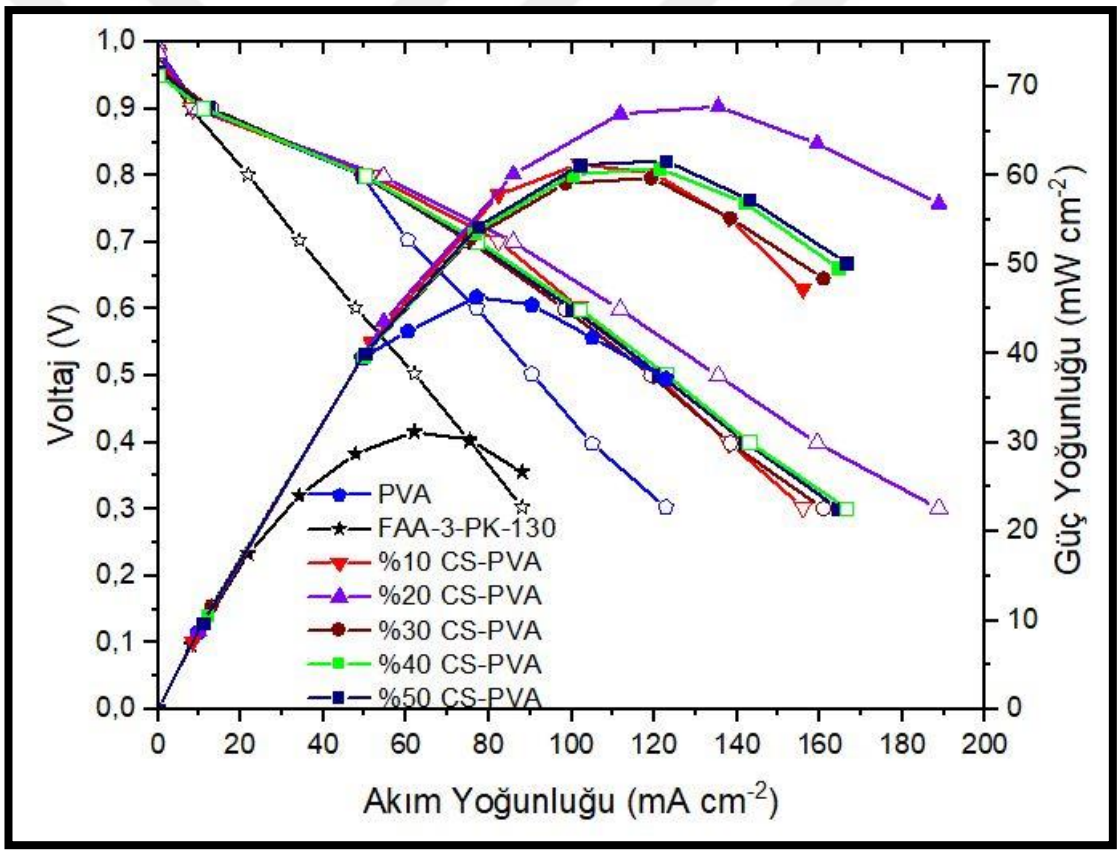


Şekil 4.18. PVA ADM kullanılan DBYP'nin performans grafiği

PVA ADM kullanılan DBYP'nin %8 $NaBH_4$ derişiminde farklı sıcaklıklardaki performans grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.18'e göre PVA harman ADM

kullanılan DBYP için en yüksek güç yoğunlukları 25 ^{0}C, 60 ^{0}C, 70 ^{0}C sıcaklıklarda sırasıyla 18,30 mW/cm^2, 41,61 mW/cm^2 ve 46,35 mW/cm^2 olarak bulunmuştur. 70^{0}C üzeri çalışma sıcaklıklarında membranların yumuşamaya başlamasından dolayı (Tg sınırı) stabil veriler alınamamıştır. Bu sebeple diğer membranların testleri için sıcaklık üst sınırı 70^{0}C seçilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan membranların aynı çalışma koşulları altındaki DBYP performansları, ticari FUMASEP ADM (FAA-3-PK-130) ile karşılaştırılmış ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Şekil 4.19'a göre %20 CS/PVA ADM kullanılan DBYP'de %at 8 yakıt derişimi ve 70^{0}C'de 67,74 mW/cm^2 en yüksek güç yoğunluğuna ulaşılırken ticari ADM kullanılan DBYP'de güç yoğunluğu 31,18 mW/cm^2 'de kalmıştır.



Şekil 4.19. ADM'lerin DBYP performans grafiği

Ayrıca %20 CS/PVA harman membran ile PVA'ya göre %46 daha fazla güç yoğunluğu elde edilmiştir. İçerisinde %at 30, %at 40 ve %at 50 kitosan bulunan harman membranlar %20 CS/PVA'ya göre daha iyi iyonik iletkenlik değerlerine sahip olmalarına rağmen DBYP performanslarında aynı eğilim görülmemiştir. Buna sebep olarak bu membranların yakıt pili çalışma koşullarında iyi dayanım göstermedikleri ve

kısa sürede iyonik iletkenliklerini kaybettikleri düşünülmektedir. Ayrıca bu membranlardaki yüksek yakıt geçirgenliğinin olumsuz etkilerinin DBYP performansının düşmesinde yüksek iletkenliğe göre daha baskın olduğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Diğer yakıt pili türlerinde olduğu gibi membran, DBYP'nin ticarileşme sürecinde de kritik öneme sahip bileşenlerden biridir. Çünkü DBYP'nin performansı, dayanıklılığı ve maliyeti büyük ölçüde membran seçimine bağlıdır. DBYP geliştirme çalışmalarında halen Dupont firmasının ürettiği katyon değişim membran türü olan perflorosülfonik asit (Nafyon) membranlar kullanılmaktadır. Ancak bu membranların pahalı olması ve nafyon membranlar kullanıldığında anotta zamanla alkali derişiminin azalarak sodyum borhidrürün bozunması DBYP'nin uzun dönem performansını sınırlamaktadır. Diğer yandan DBYP'nin alkali ortamı anyon değişim membranlarının da kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Ancak bu tür membranlarda iyonik iletkenlik ve alkali ortamdaki dayanıklılık çözülmesi gereken problemlerin başında gelmektedir.

Bu çalışmada, PVA tabanlı membranlar farklı oranlarda kitosan ile harmanlanarak DBYP'de kullanmak üzere anyon değişim membranları hazırlanmıştır. Membranlar, alkali dayanımlarını artırmak amacıyla glutarladehit ile çapraz bağlanmıştır. Membranların DBYP performansları farklı sıcaklık ve yakıt derişimlerinde incelenerek ticari FUMASEP (FAA-3-PK-130) ADM ile karşılaştırılmıştır. Membranlar hazırlanırken izlenen deneysel yöntem, yapılan fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar ve bulgular Bölüm 3 ve Bölüm 4'te verilmiştir. Çalışma süresince elde edilen önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Harmandaki kitosan oranının artması kristal yapının bozularak harmanda daha fazla amorf bölge oluşmasına dolayısıyla membranların su tutma kapasitelerinin artmasına sebep olmuştur. PVA membran %82 su tutma kapasitesine sahipken %50 CS/PVA harman membranın su tutma kapasitesi %117'ye çıkmıştır.

Çekme testleri sonucu harman membranların kopma gerilimlerinin 69,8 MPa ile 92,1 MPa arasında değiştiği bulunmuştur. Harmanlama işleminin iki polimerin yapısındaki –OH ve $–NH_2$ gruplarının birbirleri ile etkileşime girmesiyle membranların mekanik dayanımlarını artırdığı düşünülmektedir.

%50 CS/PVA harman membranda en yüksek iletkenlik (0,033 S/cm) ve yakıt geçirgenliği değerlerine (3,31x 0^{-6} cm^2/sn) ulaşılmıştır. İletenlik artarken yakıt geçirgenliğinin de artması, BH_4- anyonlarının OH- anyonları ile aynı davranışı sergilemesi ile açıklanabilir. Ayrıca bu sonuç harman membranların BH_4- seçiciliklerinin düşük olduğunu göstermektedir.

1M NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında 250 saat süreyle yapılan alkali dayanım sonuçlarına göre PVA membran alkali dayanımının harman membranlara göre nispeten daha yüksek olduğu bulunmuştur. PVA membran 250 saat sonunda iyonik iletkenliğinin yaklaşık %30'unu kaybederken bu değer harmandaki kitosan oranı arttıkça %55'e kadar çıkmıştır.

Membranların DBYP performansları incelenmiş ve %20 CS/PVA ADM kullanılan DBYP'de %at 8 $NaBH_4$ yakıt derişiminde, 70^0C sıcaklıkta 67,74 mW/cm^2 en yüksek güç yoğunluğu ile ticari FUMASEP ADM'den daha yüksek güç yoğunluğuna (31,18 mW/cm^2) ulaşılmıştır.

Çalışmada ayrıca sıcaklık, derişim ve yakıt besleme debisi gibi çalışma parametrelerinin Nafyon 117 kullanılan DBYP'nin performansına etkisi incelenerek en uygun çalışma koşulları bulunmuştur. % at 4 $NaBH_4$ derişiminde, 80^0C sıcaklıkta ve 5 mL/dk yakıt debisinde Nafyon 117 kullanılan DBYP en yüksek performansı göstermiştir.

Literatürde DBYP için yapılan ADM geliştirme çalışmaları kısıtlı sayıdadır. Elde edilen sonuçlara göre, bu tez kapsamında hazırlanan harman ADM'ler DBYP uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek potansiyele sahiptir. Membranların alkali dayanımlarının artırılmasıyla bu potansiteyelin daha da artacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla farklı çapraz bağlama ajanları kullanılarak membranlar hazırlanıp DBYP performansları incelenebilir. Ayrıca grafen, grafen oksit, tek veya çok duvarlı karbon nanotüp, killer ve hekzagonal bor nitrür gibi inorganik malzemelerle kompozit membranlar hazırlanarak iyonik iletkenlik geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

Akay R. G., Ata K. C., Kadioglu T., Celik C., Evaluation of SPEEK/PBI Blend Membranes for Possible Direct Borohydride Fuel Cell (DBFC) Application, *Journal of International Hydrogen Energy*, 2018, **43**(40), 18702-18711.

Amendola S. C., Onnerud P., Kelly M. T., Petillo P. J., Sharp-Goldman S. L., Binder M., A Novel High Power Density Borohydride-Air Cell, *Journal of Power Source*, 1999, **84**(1), 130-133.

An L., Jung C. Y., Transport Phenomena in Direct Borohydride Fuel Cells, *Applied Energy*, 2017, **205**, 1270-1282.

Antolini E., Recent Developments in Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, **34**(6), 563-576.

Bahrami S. B., Kordestani S., Mirzadeh H., Mansoori P., Poly(vinyl Alcohol)-Chitosan Blends: Preperation, Mechanical and Physical Properties, *Iranian Polymer Journal*, 2002, **12**(2), 139-146.

Bello M., Assesment Of Electrochemical Methods For Methanol Crossover Measurement Through PEM Of Direct Methanol Fuel Cell, *International Engineering & Technology*, 2011, **11**, 92-111.

Boyaci San F., Karadag C. I., Okur O., Okumus E., Optimization of the Catalyst Loading for the Direct Borohydride Fuel Cell, *Energy*, 2016, **11**4, 214-224.

Braesch G., Bonnefont A., Martin V., Savinova E. R., Chatenet M., Borohydride Oxidation Reaction Mechanisms and Poisoning Effects on Au, Pt And Pd Bulk Electrodes: From Model (Low) to Direct Borohydride Fuel Cell Operating (High) Concentrations, *Electrochimica Acta*, 2018, **273**, 483-494.

Celik C., Boyaci San F., Sarac H. I., Effects of Operation Conditions oOn Direct Borohydride Fuel Cell Performance, *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(1), 197-201.

Celik C., Boyaci San F., Sarac H. I., Influences of Sodium Borohydride Concentration on Direct Borohydride Fuel Cell Performance, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(9), 2599-2603.

Chen D., Yu S., Liu X., Li X., Porous Polybenzimidazole Membranes With Excellent Chemical Stability And Ion Conductivity For Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal Of Power Sources*, 2015, **282**, 323-327.

Cheng H., Scott K., Lovell K. V., Horsfall J. A., Waring S. C., Evaluation of New Ion Exchange Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*, 2007, **288**, 168-174.

Choudhury N. A., Ma J., Sahai Y., High Performance and Eco-friendly Chitosan Hydrogel Electrolytes for Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2012, **210**, 358-365.

Choudhury N. A., Sahai Y., Buchheit R. G., Chitosan Chemical Hydrogel Electrode Binder for Direct Borohydride Fuel Cells, *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 1-4.

Choudhury N.A., Prashant S. K., Pitchumani S., Srıdhar P., Shukla A. K., Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel Membrane as Electrolyte for Direct Borohydride Fuel Cells, *Indian Academy Of Science*, 2009, **121**, 647-654.

Demirci U. B., Direct Borohydride Fuel Cell: Main Issues Met by the Membrane-Electrodes-Assembly and Potential Solutions, *Journal of Power Sources*, 2007, **172**, 676-687.

Dekel D. R., Review of Cell Performance in Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Source*, 2018, **375**, 158-169.

Dicks A. L., Molten Carbonate Fuel Cells, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, **8**, 379-383.

Diesendruck C. E., Dekel D. R., Water- A Key Parameter in the Stability of Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, **9**, 173-178.

Fu J., Qiao J., Wang X., Ma J., Okada T., Alkali Doped Poly(vinly Alcohol) for Potential Fuel Cell Applications, *Synthetic Metals*, 2010, **160**(1), 193-199.

Hagesteijn K., F. L., Jiang S., Ladewig B. P., A Review of the Synthesis and Characterization of Anion Exchange Membranes, *Journal of Material Science*, 2018, **53**(16), 11131-11150.

Haijun W., Cheng W., Zhixiang L., Zongqiang M., Influence of Operation Conditions on Direct $NaBH_4/H_2O_2$ Fuel Cell Performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, *2010*, **35**(7), 2648-2651.

He S. S., Designing Polymer Electrolytes for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells, Doctor of Philosophy, Stanford University, Chemical Engineering Department, California, 2015.

Hefian E. A., Nasef M. M., Yahaya A. M., Preperation and Characterization of Chitosan/Poly(Vİnyl Alcohol) Blended Films: Mechanical, Thermal and Surface Investigations, *E-Journal of Chemistry*, 2011, **8**(1), 91-96.

Herranz D., Escudero-Cid R., Montiel M., Palacio C., Fatas E., Ocon P., Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (Benzimidazole) Blend Membranes for High Performance Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells, *Renewable Energy*, 2018, **127**, 883-895.

Hosseini M. G., Mahmoodi R., Preparation Method of Ni@Pt/C Nanocatalyst Affects the Performance of Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cell: Improved Power Density and Increased Catalytic Oxidation of Borohydride, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **500**, 264-275.

Hu H., Xin J., Chan A., He L., Glutaraldehyde-Chitosan and Poly(vinyl Alcohol) Blends, and Flourescence of Their Nano-silica Composite Films, *Carbohydrate Polymers*, 2012, **91**, 305-313.

Huang C. Y., Lin J. S., Pan W. H., Shih C. M., Liu Y. L., Lue S. J., Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell Performance Using Alkali-Impregnated Polyvinylalcohol/Functionalized Carbon Nano-tube Solid Electrolytes, *Journal of Power Source*, 2016, **303**, 267-277.

Huang C., Liu Y., Pan W., Chang C., Shih C., Chu H., Chien C., Huan C., Lue S. J., Direct Borohydride Fuel Cell Performance Using Hydroxide-Conducting Polymeric Nanocomposite Electrolytes, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, **51**(24), 1779-1789.

Igarashi H., Fujino T., Watanabe M., Hydrogen Electro-oxidation on Platinum Catalysts in the Presence of Trace Carbonmonoxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, **391**(2), 119-123.

Indig M. E., Snyder R. N., Sodium Borohydride, An Interesting Anodic Fuel, *Journal of The Electochemical Society*, 1963, **109**(11), 1104-1106.

Kumar S. R., Juan C., Liao G., Lin J., Fumed Silica Nanoparticles Incorporated in Quaternized Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Membrane for Enhanced Power Densities in Direct Alcohol Alkaline Fuel Cells, *Energies*, 2016, **9**(1), 1-19.

Lewandowska K., Thermal Study of Chitosan Blends with Vinyl Polymers, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivatives*, 2007, **12**, 65-70.

Li P., Liao G., Kumar S. R., Shih C., Yang C., Wang D., Lue S. J., Fabrication and Characterization of Chitosan Nanoparticle-Incorporated Quaternized Poly(Vinyl Alcohol) Composite Membranes as Solid Electrolytes for Direct Methanol Alkaline Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2016, **187**, 616-628.

Li P., Liao G., Kumar S. R., Shih C., Yang C. C., Wang D., Lue S. J., Fabrication and Characterization of Chitosan Nanoparticle-Incorporated Quaternized Poly(Vinyl Alcohol) Composite Membranes as Solid Electrolytes for Direct Methanol Alkaline Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2016, **187**, 616-628.

Liao G., Yang C., Hu C., Pai Y., Lue S. J., Novel Quaternized Polyvinyl Alcohol/Quaternized Chitosan Nano-Composite as An Effective Hydroxide-Conducting Electrolyte, *Journal of Membrane Science*, 2015, **485**, 17-29.

Lima F., Pasqualeti A. M., Concha M. B. M., Chatenet M., Ticianelli E. A., Borohydride Electrooxidation on Au and Pt Electrodes, *Electrochimica Acta*, 2012, **84**, 202-212.

Liu B. H., Li, Z. P., Arai, K., Suda, S., Performance Improvement Of A Micro Borohydride Fuel Cell Operating At Ambient Conditions, *Electrochemical Acta*, 2005, **50**, 3719–3725.

Liu B. H., Li Z. P., Current Status and Progress of Direct Borohydride Fuel Cell Technology Development, *Journal of Power Sources*, 2009, **187**, 291-297.

Liu B. H., Li, Z. P., Arai, K., Suda, S., Performance Improvement of A Micro Borohydride Fuel Cell Operating at Ambient Conditions, *Electrochemical. Acta*. 2005, **50**, 3719–3725.

Lue S. J., Wang W. T., Mahesh K. P. O., Yang C. C., Enhanced Performance of a Direct Methanol Alkaline Fuel Cell (DMAFC) Using a Polyvinyl Alcohol/Fumed Silica/KOH Electrolyte, *Journal of Power Source*, 2010, **195**, 7991-7999.

Ma J., Choudhury N. A., Sahai Y., Buchheit R. G., A High Performance Direct Borohydride Fuel Cell Employing Cross-Linked mai Membrane, *Journal of Power Source*, 2011, **196**(20), 8257-8264.

Ma J., Sahai Y., Buchheit R. G., Evaluation of Multivalent Phosphate Cross-linked Chitosan Biopolymer Membrane for Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2012, **202**, 18-27.

Ma J., Development Of Cost-Effective Membrane-Electode-Assembly (MEA) For Direct Borohydride Fuel Cells, Ohio State University, Materials Science And Engineering, Columbus, 2012.

Ma J., Sahai Y., Chitosan Biopolymer for Fuel Cell Applications, *Carbohydrate Polymers*, 2013, **92**, 955-975.

Ma J., Choudhury, N. A., Sahai, Y., Buchheit, R. G., A High Performance Direct Borohydride Fuel Cell Employing Cross-Linked Chitosan Membrane, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 8257-8264.

Ma J., Choudhury, N. A., Sahai, Y., Buchheit, R. G., Performance Study of Direct Borohydride Fuel Cells Employing Polyvinyl Alcohol Hydrogel Membrane and Nickel-Based Anode, *Fuel Cells*, 2011, **5**, 603-610.

Ma J., Choudhury, N. A., Sahai, Y., A Comprehensive Review of Direct Borohydride Fuel Cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 183–199.

Mai Z., Zhang H., Li X., Geng X., Zhang H., Polymer Electrolyte Based on Chemically Stable and Highly Conductive Alkali-Doped Polyoxadiazole for Direct Borohydride Fuel Cell, *Electrocehmistry Communications*, 2011, **13**(9), 1009-1012.

Mansur H. S., Sadahira C. M., Souza A. N., Mansur A. A. P., FTIR Spectroscopy Characterization of Poly(vinyl Alcohol) Hydrogel With Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked With Glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering: C*, 2008, **28**(4), 539-548.

Maurya S., Sung-Hee S., Kim Y., Moon S. H., A Review on Recent Developments of Anion Exchange Membranes for Fuel Cells and Redox Flow Batteries, *RSC Advances*, 2015, **5**(47), 37206-37230.

Merle G., Hosseiny S. S., Wessling M., Nijmeijer K., New Cross-linked PVA Based Polymer Electrlyte Membranes for Alkaline Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*, 2011, **409**, 191-199.

Mclean G. F., Niet T., Prince-Richard S., Djilali N., An Assessment of Alkaline Fuel Cell Technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, **27**(5), 507-526.

Osman Z., Arof A. K., FTIR Studies of Chitosan Acetate Based Polymer Electrolytes, *Eletrochimica Acta*, 2003, **48**(5), 993-999.

Ormerod R. M., Solid Oxide Fuel Cells, *Chemical Society Reviews*, 2003, **32**, 17-32.

Pan Z. F., An L., Zhao T. S:, Tang Z. K., Advances and Challenges in Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, **66**, 141-175.

Parparita E., Cheaburu C. N., Vasile C., Morphological, Thermal and Rheological Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blends, *Cellulose Chemistry and Technology*, 2012, **46**(9), 571-582.

Qin H., Hu Y., Zhu C., Chu W., Sheng H., Dong Z., He Y., Wang J., Li A., Chi H., Ni H., Ji Z., Liu J., Functionalization of Polyvinyl Alcohol Composite Membrane by CoOOH for Direct Borohydride Fuel Cells, *Electrochemistry Communications*, 2017, **77**, 1-4.

Qin H., Lin L., Chu W., Jiang W., He Y., Shi Q., Deng Y., Ji Z., Liu J., Tao S., Introducing Catalyst in Alkaline Membrane for Improved Performance Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2018, **374**, 113-120.

Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T., Glass Transition Temperature of Chitosan And Miscibility of Chitosan/Poly(N-Vinyl Pyrrolidone) Blends, *Polymer*, 2000, **41**, 7051-7056.

Santos D. M. F., Sequeira C. A. C., Sodium Borohydride as a Fuel for the Future, *Renewable and Sustaimable Energy Reviews*, 2011, **15**, 3980-4001.

Shukla A. K., Jackson C. L., Scott K., The Promise of Fuel Cell-Based Automobiles, *Bulletin of Materials Science*, 2003, **26**(2), 207-214.

Šljukić B., Ana, L. M., Diogo, M. F. S., César A. C. S., Anion- or Cation-Exchange Membranes for $NaBH_4/H_2O_2$ Fuel Cells?, *Membranes*, 2012, **2**, 478-492.

Smitha B., Sridhar, S., Khan, A. A., Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications A Review, *Journal Of Membrane Science*, 2005, **259**, 10–26.

Song M. K., Li H., Li J., Zhao D., Wang J., Liu M., Tetrazole-based, Anhydrous Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, *Advanced Materials*, 2014, **26**(8), 1277-1282.

Steele Brian C. H., Heinzel A., Materials For Fuel-Cell Technologies, *Nature,* 2001, **414**, 345-352.

Vijayakumar V., Nam S. Y., Recent Advancements in Applications of Alkaline Anion Exchange Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, **70**, 70-86.

Wee J. H., Which Type of Fuel Cell is More Competitive for Portable Application: Direct Methanol Fuel Cells or Direct Borohydride Fuel Cells?, *Journal of Power Source,* 2006, **161**(1), 1-10.

Wang Y., Qiao J., Baker R., Zhang J., Alkaline Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(13), 5768-5787.

Wang G., Gao Y., Wang Z., Du C., Yin G., A Membrane Electrode Assembly with High Fuel Coulombic Efficiency for Passive Direct Borohydride Fuel Cells, *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**, 1070-1073.

Wang Y., Chen K. S., Mishler J., Cho S. C., Adroher X. C., A Reviwq of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Technology, Applications, and Needs on Fundamental Research, *Applied Energy*, 2011, **88**(4), 981-1007.

Watanabe M., Tsurumi K., Mizukami T., Nakamura T., Stoneheart P., Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosporic Acid Fuel Cells, *Journel of Electrochemical Society*, 1994, **141**(10), 2559-2568.

Wu Q. X., Pan Z. F., An L., Recent Advances in Alkali-Doped Polybenzimidazole Membranes for Fuel Cell Applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **89**, 168-183.

Xiong Y., Fang J., Zeng Q. H., Liu Q. L., Preperation And Characterization of Cross-linked Quaternized Poly(Vinyl Alcohol) Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Membrane Science,* 2008, **311**, 319-325.

Yang J. M., Chiu H. C., Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blended Membrane for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*, 2012, **419**, 65-71.

Yang J., Wang S., Preperation of Graphene-Based Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan Nanocomposite Membrane for Alkaline Solid Electrolytes Membrane, *Journal of Membrane Science,* 2015, **477**, 49-57.

Yang C., L, Li Y. J., Chiu S., Lee K., Chien W., Huang C., A Direct Borohydride Fuel Cell Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Hydroxyapatite Composite Polymer Electrolyte Membrane, *Journal of Power Sources*, 2008, **184**, 95-98.

Yang Z., Ran J., Wu B., Wu L., Xu T., Stability Challenge in Anion Exchange Membran for Fuel Cells, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, **12**, 22-30.

Yang J. M., Fan C., Wang N., Chang Y., Evaluation of Membrane Preperation Method on the Performance of Alkaline Polymer Electrolyte: Comparison Between Poly(vinyl Alcohol)/Chitosan Blended Membrane and Poly(vinyl Alcohol)/Chitosan Electrospun Nanofiber Composite Membranes, *Electrochimica Acta*, 2018, **266**, 332-340.

Yilmaz E. S., Canan B., Günlü G., Sanli A. E., Effects of Power Control Techniques on Hydrogen and Oxygen Evolution in Direct Borohydride Peroxide Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(4), 2617-2625.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Kadıoğlu T., Akay R. G., Çelik C., Preperation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blended Anion Exchange Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

Kadıoğlu T., Akay R. G., Türkmen A. C., Çelik C., Preperation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blend Membranes for DBFC, *22th World Hydrogen Energy Congress*, Rio de Janeiro, Brazil, 17-22 June 2018.

Ata K. C., **Kadıoğlu T.,** Akay R. G., Çelik C., A Comperative Study on the Determination of Borohydride Permeability of Cation Exchange Membranes for DBFC, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

Akay R. G., Ata K. C., **Kadıoğlu T.,** Çelik C., Evaluation of SPEEK/PBI Blend Membranes for Possible Direct Borohydride Fuel Cell (DBFC) Application, *Journal of International Hydrogen Energy*, 2018, **43**(40), 18702-18711.

Turkmen A. C., **Kadıoğlu T.,** Ata K. C., Çelik C., Tikiz I., Sarac H. I., Investigation of the Performance of a Direct Borohydride Fuel Cell with Low Pd/C Catalyst Loading Under Different Operating Conditions, *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Edirne, Turkey, 20-23 June 2019.

Turkmen A. C., Ata K. C., **Kadıoğlu T.,** Celik C., Tikiz I., Akay R. G., Investigation of the Performance of a Direct Borohydride Fuel Cell with Low Pt/C Catalyst Loading, *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Edirne, Turkey, 20-23 June 2019.

Yüzer N. Y., **Kadıoğlu T**., Akay R. G., Hilmioğlu N. D., Investigation of Applicability of PVA Based Membranes Sulfated by Different Sulfonation Agents for DMFC, *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Edirne, Turkey, 20-23 June 2019.

ÖZGEÇMİŞ

29 Nisan 1990 tarihinde Devrek/Zonguldak'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Devrek'te tamamladı. 2009 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.