



**PEM YAKIT PİLLERİNDE ORGANİK/İNORGANİK NANOKOMPOZİT
MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

Fahmin NURİYEV

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2018

Fahmin NURİYEV tarafından hazırlanan “Pem Yakıt Pillerinde Organik/İnorganik Nanokompozit Membran Geliştirilmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makine Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 12/10/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fahmin NURİYEV

12/10/2018

PEM YAKIT PİLLERİNDE ORGANİK/İNORGANİK NANOKOMPOZİT MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fahmin NURİYEY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2018

ÖZET

Membran, PEM (Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi – PEMYH) yakıt pilinin en önemli bileşenlerinden biridir. Membranlarda aranan özellikler yüksek proton iletkenlik değeri, minimum direnç kayıpları, sıfır elektronik iletkenlik, yeterli mekanik mukavemet ve kararlılık, çalışma koşullarında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık, çevre dostu ve ekonomik olmasıdır. Ayrıca yakıt pilinde hidrojen ve oksijenin doğrudan bir birine karışmasını engellemesi de önemli görevlerindendir. Bu çalışmada yukarıda belirtilen özelliklere sahip, polipropilen bazlı membran sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen membranların proton iletkenliğini artırmak için titanyum dioksit (TiO_2) katkı maddesi olarak kullanılarak organik-inorganik kompozit membranlar sentezlenmiştir. Ayrıca aktif grupların membran matrisine katılımında plazma uygulanmasının etkileri incelenmiştir. Membran sentezinden sonra FT-IR, su tutma, şişme özelliği, empedans ölçümleri, iyon değişim kapasitesi (IEC) ve yakıt hücresi performans testleri gibi karakterizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranlardan PPP+5T ve SPP+5T bazlı membranlar ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek proton iletkenlik değerleri 50°C 'de ve 100% nemlilikte PPP+5T ve SPP+5T kodlu membrandan elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 0.0637 S/cm ve 0.07531 S/cm'dir. Sülfolanmış polipropilenin titanyum dioksit katkısıyla su tutmasının arttığı gözlenmiştir. Plazma uygulanmış ve uygulanmamış polipropilen membranların şişme özelliğinde düzenli bir değişim görülmemiştir. İyon değişim kapasitesinde en iyi sonuç fosfolanmış titanyum dioksit katılmış membranlardan elde edilmiştir. Bu membranların iyon değişim kapasitesi değerleri titanyum dioksit miktarı ile diğerlerine göre daha düzenli artış göstermiştir. Performans deneyleri sonucunda titanyum dioksit katkısı arttıkça membran performansının iyileştiği gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91224
Anahtar Kelimeler : Membran, PEM yakıt pili, organik/inorganik membran geliştirilmesi, membran sentezi.
Sayfa Adedi : 125
Danışman : Prof. Dr. İrfan AR

ORGANIC / INORGANIC NANOCOMPOSITE MEMBRANE DEVELOPMENT IN
PEM FUEL CELLS

(M.Sc. Thesis)

Fahmin NURIYEV

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2018

ABSTRACT

Membrane is one of the main component of PEM (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell –PEMYH). Desired properties of membranes have high proton conductivity, minimum resistance losses, zero electrical conductivity, adequate mechanical, chemical and electrochemical stability and durability under working conditions, and environmentally friendly and economical. Further that, one of its main function is to prevent direct intermingling of hydrogen and oxygen. The aim of this study is to synthesis propylene-based membranes that have or having the above-mentioned properties. In order to increase the proton conductivity of synthesized membranes titanium dioxide (TiO_2) is addit to membrane matrix. Moreover, effects were of plasma application on membrane properties were investigated. After membranes, synthesized, characterization tests such as FT-IR, water hold up, swelling properties, ion exchange capacity (IEC) were performed and, impedance measurements, and fuel cell performance tests were carried out. Among synthesized membranes PPP+5T and SPP+5T based membranes showed better properties compared to others. The highest proton conductivity values were obtained at 50°C and 100% humidity for PPP+5T and SPP+5T coded membranes as 0.0637 S.cm⁻¹ and 0.07531 S.cm⁻¹ respectively. It has been observed that water hold up capacity of titanium dioxide doped membranes, increases as a result of sulfonation. Swelling properties of plasma applied and non-applied polypropylene membranes were not change regularly. The best ionic exchange capacity results were obtained for titanium dioxide doped phosphonated membranes. Ion exchange capacity of these membranes showed regular increase compared to others with increasing titanium dioxide amount. As a result of performance experiments it was observed that increase in amount of titanium dioxide added to membrane caused improvement in its performance.

Science Code : 91224
Keywords : Membrane, PEM fuel cell, organic/inorganic membrane development, membrane synthesis.
Page Number : 125
Supervisor : Prof. Dr. İrfan AR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren ve sınırsız desteğini esirgemeyen Hocam Prof. Dr. İrfan AR'a, Arş. Gör. Dr. Alpay ŞAHİN'e ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ediyorum. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri BAP 06/2018-02 ve BAP 06/2018-06 projeleri kapsamında alındığı için Gazi Üniversitesi BAP'a destekleri için teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRELERİ VE MEMBRANLAR.....	3
2.1. Yakıt Hücrelerinin Önemi	3
2.2. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri.....	3
2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri.....	5
2.4. Proton Değişim Yakıt Hücreleri	6
2.5. Yakıt Pilleri Uygulama Alanları	8
2.6. Yakıt Pillerinde Polarizasyonlar	9
2.7. Yakıt Pili Performansını Etkileyen Unsurlar	10
2.7.1. Yakıt pili ünitesinin çalışmasını etkileyen değişkenler	10
2.7.2. Elektrolit-elektrot çiftinin tasarımındaki değişkenler	15
2.8. Membranlar.....	16
2.8.1. Membranların özellikleri	17
2.8.2. Membranların enerji sistemlerinde uygulanmasına yönelik çalışmalar..	18
2.9. Polimerler, Sınıflandırılması ve Özellikleri.....	32
2.10. Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması.....	34

Sayfa

2.11. Polimerik Kompozitler	38
2.12. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları.....	39
2.12.1. Kullanım alanları	40
2.12.2. Malzeme özellikleri	41
3. PEM YAKIT HÜCRELERİ	43
3.1. Tarihsel Gelişimi	43
3.1.1. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi.....	43
3.1.2. PEM yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi	43
3.2. PEM Yakıt Hücreleri ve Teknik Özellikleri.....	45
3.3. PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi.....	48
3.4. PEM Yakıt Hücresi Çalışma Voltajı ve Polarizasyon Eğrileri.....	52
3.4.1. Voltaj düşüş nedenleri.....	53
3.4.2. Yakıt hücresi tersinmezlikleri	53
3.5. PEM Yakıt Hücrelerinin Donanım ve Malzeme Bileşenleri	54
3.5.1. Polimer elektrolit membran	55
3.5.2. PEM katalizörleri ve destek malzemeleri	56
3.5.3. Gaz difüzyon tabakaları	60
3.6. PEM Yakıt Hücrelerinin Performansına Etki Eden Faktörler	61
3.6.1. Katalizör kullanım oranı ve transport özellikleri	61
3.6.2. Su, hava, sıcaklık ve güç yönetimleri	63
3.7. Süperhidrofobik Yüzeyler	64
3.8. PEM Yakıt Hücrelerinin Maliyeti	69
3.9. PEM Yakıt Hücrelerinin Geleceği.....	69
4. MALZEME ve YÖNTEM.....	71
4.1. Polipropilen Bazlı Membranlar	71
4.1.1. Malzeme.....	71

Sayfa

4.1.2. Yöntem.....	72
4.2. Sentezlenen Membranların Karakterizasyonu	74
4.2.1. FT-IR analizleri.....	74
4.2.2. Membranın su tutma kapasitesi	75
4.2.3. Membranın şişme özelliği.....	75
4.2.4. Membranların iyon değişim kapasitesinin belirlenmesi (IEC)	75
4.2.5. Empedans analizleri	76
4.2.6. Tek hücre (Single Cell) performans deneyleri.....	78
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	81
5.1. Membranların Hazırlanması	81
5.1.1. Titanyum dioksit katkılı, polipropilen bazlı membranlar için elde edilen sonuçlar	81
5.1.2. Sülfolanmış ve fosfolanmış, TiO ₂ katkılı polipropilen membranlardan elde edilen sonuçlar.....	81
5.2. FT-IR Sonuçları	82
5.3. Su tutma Kapasiteleri.....	87
5.3.1. Plazma uygulanmamış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar.....	87
5.3.2. Plazma uygulanmış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar	88
5.4. Şişme Özelliği.....	90
5.4.1. Plazma uygulanmamış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar	91
5.4.2. Plazma uygulanmış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar	91
5.5. İyon Değişim Kapasiteleri	92
5.5.1. Plazma uygulanmamış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar	92
5.5.2. Plazma uygulanmış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar	93
5.6. Empedans Analizleri.....	95
5.6.1. Plazma uygulanmamış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar	96
5.6.2. Plazma uygulanmış TiO ₂ katkılı polipropilen membranlar	102

Sayfa

5.7. Tek Hücre (Single Cell) Performans Deneyleri.....	106
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	111
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	125



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri	5
Çizelge 2.2. Membran malzemelerinin gruplandırılması	18
Çizelge 5.1. Titanyum Dioksit katkılı membranlar	81
Çizelge 5.2. Sülfolanmış TiO_2 katkılı Polipropilen membranlar	82
Çizelge 5.3. Fosfolanmış TiO_2 katkılı Polipropilen membranlar	82
Çizelge 5.4. Titanyum dioksit katkılı membranların şişme değerleri.....	91
Çizelge 5.5. Sülfonasyon uygulanmış, TiO_2 katkılı membranların şişme değerleri	92
Çizelge 5.6. Fosfonasyon uygulanmış, TiO_2 katkılı membranların şişme değerleri	92
Çizelge 5.7. PP-5T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları.....	99

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yakıt hücreleri türleri, reaksiyonları ve çalışma sıcaklıkları	5
Şekil 2.2. Yakıt hücresi düzeneği	6
Şekil 2.3. PEMYH'nin çalışma düzeneği	7
Şekil 2.4. Tafel eğrisi.....	10
Şekil 2.5. Farklı geri basınçlar için polarizasyon eğrileri.....	11
Şekil 2.6. Yakıt pili sıcaklığına bağlı olarak yakıt pili performansı.....	12
Şekil 2.7. Pil ve nemlendirme sıcaklıklarına bağlı olarak yakıt pili performansı	13
Şekil 2.8. Anot nemlendirme sıcaklığına bağlı olarak yakıt pili performansı.....	14
Şekil 2.9. Katot nemlendirme sıcaklığına bağlı olarak yakıt pili performansı	15
Şekil 2.10. Membran yapımında kullanılan iki polimer malzemenin karşılaştırılması .	16
Şekil 2.11. Zincir türlerine göre polimerler.....	33
Şekil 2.12. Kompozit malzemeler	35
Şekil 2.13. Kil tanecikler ile takviye edilmiş polimerik kompozit yapı.....	39
Şekil 2.14. Elastiklik modülünün nanokompozitin tanecik içeriğine bağlı değişimleri.....	42
Şekil 3.1. PEM yakıt hücreli aracın genel çalışma prensibi	45
Şekil 3.2. PEM yakıt hücresinin çalışma şeması	46
Şekil 3.3. PEM yakıt hücresi ve içinde gerçekleşen reaksiyonlar.	47
Şekil 3.4. Hidrojen moleküllerinin anot yüzeyinde atomlarına ayrışması	49
Şekil 3.5. Katalizör desteği ile hidrojen atomlarının proton ve elektronlarına ayrışması 1) elektron 2) proton 3) anot 4) katot.....	50
Şekil 3.6. Protonların membranın içerisinden geçerek katot katalizöründe toplanması 1) proton 2) elektron 3) oksijen 4) katot 5) anot.....	50
Şekil 3.7. Oksijen, proton ve elektronların katot katalizörü desteğiyle reaksiyona girerek su oluşturmaları 1) proton 2) katot 3) su.....	51
Şekil 3.8. PEM yakıt hücresi teorik ve gerçek akım-voltaj karakteristiği	52
Şekil 3.9. PEM yakıt hücresi yığını.....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 3.10. Polimer elektrot membranlı yakıt pili şematik gösterimi.....	56
Şekil 3.11. GDT, aktif tabaka ve membranın MEA içindeki yerleşimi	61
Şekil 3.12. PEM yakıt pilindeki olayların bölgesel olarak iki boyutlu gösterimi	62
Şekil 3.13. Sıvı yüzeyindeki etkileşimlerin asimetrik dağılımından ötürü gelişen, sıvı yüzey geriliminin şematik gösterimi	66
Şekil 3.14. Pürüzsüz katı bir yüzeyle sıvı bir damlanın temasının şematik gösterimi (Θ_0 : temas açısı)	66
Şekil 3.15. Su damlasının yüzeylerdeki şematik görüntüsü.....	67
Şekil 3.16. Dört farklı yapıda oluşturulmuş yüzeyin şematik gösterimi ve ıslanabilme karakteristikleri	67
Şekil 4.1. Polipropilen	71
Şekil 4.2. Ortoksilenin yapısı	72
Şekil 4.3. Karıştırıcı ve geri soğutucu	73
Şekil 4.4. Parça halinde membran filmi	73
Şekil 4.5. Sülfirik asitin yapısı.....	73
Şekil 4.6. Jasco FT/IR-480+ cihazı	74
Şekil 4.7. Shott TA500 plus titratör.....	76
Şekil 4.8. Solartron 1296 - 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi	77
Şekil 4.9. 4 Proplu proton iletkenliği ölçüm sistemi	78
Şekil 4.10. Yakıt hücresi test donanım sistemi	79
Şekil 5.1. FT-IR spektrumları grafiği	83
Şekil 5.2. FT-IR spektrumları grafiği	84
Şekil 5.3. PP ve SPP'e ait FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 5.4. Polipropilenin fosfonasyon işleminden sonra TiO_2 miktarına göre değişimini veren FT-IR spektrum grafiği.....	85
Şekil 5.5. PPP-5T ve PP-5T arasındaki farkı veren FT-IR spektrum grafiği	86
Şekil 5.6. PPP-9T ve PP-9T arasındaki farkı veren FT-IR spektrum grafiği	87

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. Polipropilen membranların titanyum dioksit katkısıyla su tutma kapasitesinin değişimi	88
Şekil 5.8. Sülfolanmış polipropilen membranların titanyum dioksit katkısıyla su tutma kapasitelerinin değişimi	89
Şekil 5.9. Fosfolanmış polipropilen membranların titanyum dioksit katkısıyla su tutma kapasitesinin değişimi	90
Şekil 5.10. Titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi	93
Şekil 5.11. Sülfolanmış titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi	94
Şekil 5.12. Fosflanmış titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi	95
Şekil 5.13. Polipropilen membran için empedans ölçüm sonuçları	96
Şekil 5.14. Polipropilen membranın 25 oC ‘ye ait bode diagramı	96
Şekil 5.15. PP-5T membranı için empedans ölçüm sonuçları	97
Şekil 5.16. PP-5T kodlu membrana ait farklı sıcaklıklardaki bode diyagramı	98
Şekil 5.17. PP-5T membranına ait 25 oC’deki direnç değeri	99
Şekil 5.18. PP-5T membranına direnç değerlerinin sıcaklıkla değişimi	100
Şekil 5.19. PP-5T ve PP-9T membranları için empedans ölçüm sonuçları	101
Şekil 5.20. PP-5T ve PP-9T kodlu membralara ait bode diyagramı	101
Şekil 5.21. PP-5T ve SPP-5T membranları için empedans ölçüm sonuçları	102
Şekil 5.22. PP-5T ve SPP-5T kodlu membralara ait bode diyagramı	103
Şekil 5.23. SPP-5T'nin sıcaklığa karşı proton iletkenliği grafiği	104
Şekil 5.24. PPP-5T ve PP-5T’nin 25 °C’deki bode diagramı	105
Şekil 5.25. PPP-5T'nin sıcaklığa karşı proton iletkenliği grafiği	106
Şekil 5.26. NM ticari membranın hücre potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi	107
Şekil 5.27. Ticari nafyon membranın ve 9T, 5T, 1T kodlu membranın hücre potansiyeli-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)	108

Şekil	Sayfa
Şekil 5.28. 9T, 5T ve 1T kodlu membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi).....	108
Şekil 5.29. 9T, 5T ve 1T kodlu membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (sürme yöntemi)	109



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

A	Elektrot Yüzey Alanı, cm ²
CO₂	Karbondioksit
H₂	Hidrojen
m_{ıslak}	Nemli Membranın Ağırlığı, g
m_{kur}	Kuru Membranın Ağırlığı, g
m_{membran}	Membranın Ağırlığı, g
R	Direnç, Ohm
T	Sıcaklık, K
Te	Erime Sıcaklığı °C
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı °C

Kısaltmalar

Açıklamalar

AYH	Alkali Yakıt Hücreleri
CEP	Temiz Enerji Birliği
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
DMAc	Dimethylacetamide
EKYH	Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri
FAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücreleri
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
GDM	Gaz Difüzyon Ortamını
IEC	İyon Değişim Kapasitesi
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücreleri
LPG	Liquified Petroleum Gas
LPGL	Liquified Petroleum Gas
MEA	Membran Elektrot Yapısı
MEAs	Membran/Elektrot Hücresi
PEM	Proton Değiştiren Membranlar

Kısaltmalar**Açıklamalar**

PEMYH	Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri
PEMYH	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri
PEMYP	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
PP	Polipropilen
PP+1T	Yüzde 1 Titanyum Dioksit katkılı Polipropilen
PP+5T	Yüzde 5 Titanyum Dioksit katkılı Polipropilen
PP+9T	Yüzde 9 Titanyum Dioksit katkılı Polipropilen
PPP	Plazma uygulanmış Fosfolanmış Polipropilen
PPP+1T	Plazma uygulanmış Fosfolanmış Yüzde 1 Titanyum katkılı Polipropilen
PPP+5T	Plazma uygulanmış Fosfolanmış Yüzde 5 Titanyum katkılı Polipropilen
PPP+9T	Plazma uygulanmış Fosfolanmış Yüzde 5 Titanyum katkılı Polipropilen
PPSU	Polyphenylsulfone
SPP	Plazma uygulanmış Sülfolanmış Polipropilen
SPP+1T	Plazma uygulanmış Sülfolanmış Yüzde 1 Titanyum katkılı Polipropilen
SPP+5T	Plazma uygulanmış Sülfolanmış Yüzde 5 Titanyum katkılı Polipropilen
SPP+9T	Plazma uygulanmış Sülfolanmış Yüzde 1 Titanyum katkılı Polipropilen
SPPEK	Sülfolanmış Poly(Phthalazinone Ether Ketone
SPS	Sülfolanmış Polistiren
SPSU	Farklı Sülfonasyon Derecesine Sahip Sülfonlanmış Polysulfone

1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji alanında çalışan herkesin de belirttiği gibi fosil yakıtların giderek azalması ve fosil yakıtların enerji üretiminde kullanılmalarının neden olduğu olumsuz çevresel etkiler yeni ve temiz enerji üretim kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Diğer taraftan petrol gibi çok değerli malzemelerin yakıt olarak kullanılması petrolün en kötü kullanım şeklidir. Petrol aslında damla-damla satılacak kadar değerli bir malzemedir. Petrolden çok değerli kimyasallar üretilir. Bu yüzden petrolün gereksiz bir şekilde ziyan edilmesinin önüne geçmek, çevre üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmalıdır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının da çevre dostu temiz teknolojilerle kullanılması gerekir. En temiz enerji olarak günümüzde tüm bilim adamlarının üzerinde görüş birliğine vardığı çevre dostu, en temiz yakıt ve bir yakıtta bulunması gereken özelliklere bakıldığında bunların hepsini sağlayabilecek en iyi alternatif olarak hidrojen görünmektedir. Hidrojenin de kullanılabileceği temiz enerji teknolojisi olarak yakıt pilleri karşımıza çıkmaktadır. Yakıt pilleri yakıtların sahip olduğu kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirdikleri için diğer yakma teknolojilerine göre en yüksek verime sahiptirler. Bunun yanı sıra sessiz çalışmaları, çalışma şartlarındaki değişikliklere çabuk tepki verebilmeleri ve en önemlisi de yan ürün olarak sadece su ve ısı açığa çıkarmaları nedeniyle tercih edilmektedirler.

Cep telefonlarında veya dizüstü bilgisayarlarda kullanılabilecek kadar düşük enerjiden bir fabrikayı çalıştıracak hatta bir şehrin ihtiyacını karşılayabilecek termik santrallerin yerini alabilecek kadar yüksek enerjili sistemlere sahip yakıt pilleri vardır. Bu çalışmanın amacı taşınabilir aletlerde ve özellikle de taşıtlarda kullanıma en uygun olan PEM yakıt pillerinde kullanılmak üzere membran geliştirilmesidir.

Bu amaçla PEM yakıt pillerinde çalışabilecek kompozit membran hazırlamak için polimer matrisi olarak polipropilen düşünülmüştür. Polipropilen, film oluşturabilen, hafif, ucuz ve Türkiye’de üretilen bir malzeme olduğu için seçilmiştir. Ancak bazı özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir ve bu nedenle iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla katkı maddesi olarak nano boyutta titanium dioksit kullanılmıştır. Sentez yöntemi olarak da bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılmıştır.

2. YAKIT HÜCRELERİ VE MEMBRANLAR

2.1. Yakıt Hücrelerinin Önemi

Dünyanın enerji kaynakları sınırlıdır. Dünya nüfusunun artışı, sanayide ve teknolojiye yaşanan gelişmeler ise her geçen gün enerjiye olan ihtiyacı artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları dışındaki doğal kaynaklarının kullanılmasıyla enerji üretimi, çevresel açıdan da büyük zararlar doğurabilmektedir. Bütün bu nedenler, araştırmacıları yeni yakıt teknolojileri üretmeye yönlendirmiştir. Oldukça verimli bir enerji dönüşüm teknolojisi olan yakıt hücreleri, bu noktada ortaya çıkmaktadır (Şahin, 2007: 4).

Yakıt hücrelerinin diğer enerji üretimlerine yönelik sistemlerle karşılaştırılması, aşağıdaki üstünlüklerini ortaya koymaktadır (Köseler, 2009: 4; Larminie and Dicks, 2000):

- Yakıt hücreleri yüksek enerji üretimine sahiptir. Çevre kirliliğine diğer enerji sistemlerine göre daha düşük oranda yol açmaktadır.
- Doğalgaz, Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (*Liquified Petroleum Gas – LPG*), Metanol ve Nafta gibi farklı yakıtlar ile çalışabilmektedir.
- Egzoz ısısın geri kazanım olanağı vardır.
- Modüler yapıda olup kısa sürede montajı yapılabilmektedir.
- Soğutma suyunun çok miktarlarda olması gerekmemektedir.
- İşletime yönelik karakteristikleri, uygulama aşamasında kolaylık sağlamaktadır.
- Gürültü, katı atık gibi problemleri olmayan bir sistemdir.
- Yakıt hücreleri diğer enerji sistemlerine göre daha güvenilir bir yapıya sahiptir.
- Gelecekte geliştirilebilme potansiyeline sahiptir.

2.2. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri

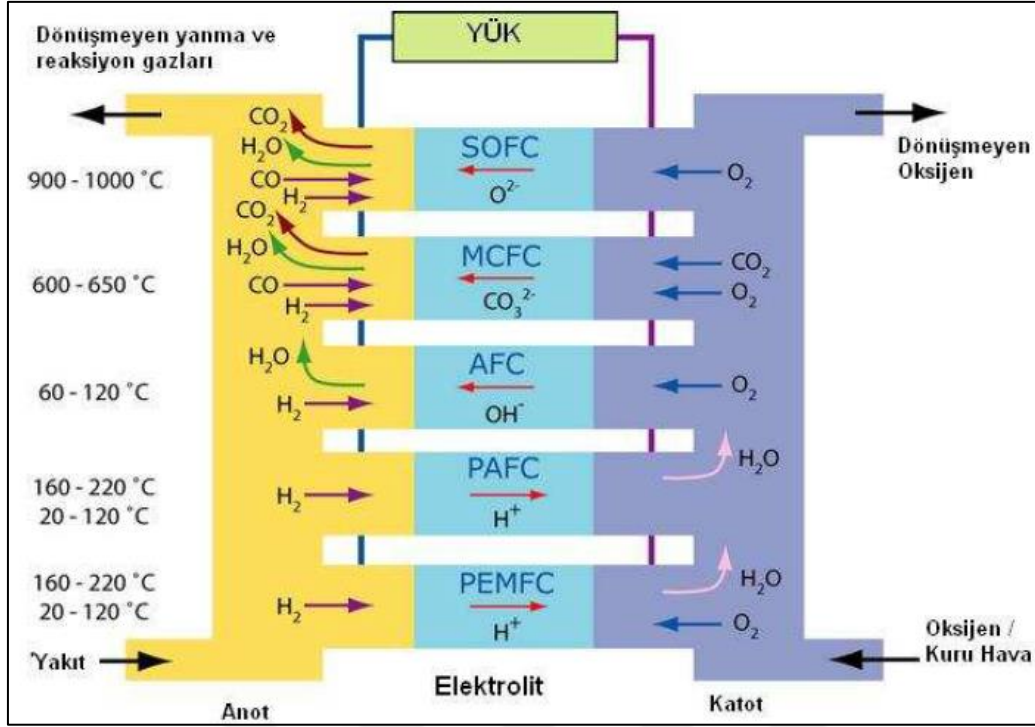
Teknolojik gelişmelerle birlikte yakıt hücrelerine yönelik yapılan araştırmalarda çalışma ve yakıt türlerine ve elektrolit sistemlere göre farklı yakıt hücreleri ortaya çıkmaktadır. Genel olarak yakıt hücrelerin aşağıdaki gibi beş grupta ele almak mümkündür (Yeğen, 2009: 13).

1. PEMYH - Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri
2. FAYH - Fosforik asit yakıt hücreleri

3. AYH - Alkali yakıt hücreleri
4. EKYH - Erimiş karbonat yakıt hücreleri
5. KOYH - Katı oksit yakıt hücreleri

Özel uygulama alanlarında her yakıt hücresi teknolojisi kendini çekici kılan uygulama özelliklerine sahiptir. Pil pazarı büyük güç ünitelerinden düşük güç uygulamalarına taşımada büyük değişiklikler gösterir. Fosforik asit teknolojisi yüksek uygulama derecelerinde sıvı asidi kontrol edebilmek için düşük dereceli destek sistemlerinde, çok pahalı malzemelerin kullanımında ve daha iyi durumda muhafazasında başarıyla uygulanır. Alkali pil teknolojisi uzay mekiği uygulamalarında ve NASA'nın diğer uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bıyıkoglu, 2003: 524). Havada bulunan karbon oksitlere karşı çok duyarlı olduğu için yer uygulamalarında kullanmak zordur. Erimiş karbonat yakıt hücreleri daha yüksek sıcaklıklarda çalışırlar ve en çok 1-20 MV kapasite aralığına uygundur. Büyük güç santralleri ile geri dönüşüm tesislerinde kullanılırlar. Dünyada sınırlı sayıda uygulama alanları vardır. Katı oksit yakıt hücresi de yüksek sıcaklıklarda kullanılır. Plakaları soğutmak için basınçlı katot havasını kullanır. Yakıt hücresi yığının sıcaklık, su ve basıncı kontrol eden ve sistemin kendi başına çalışmasını sağlayan pek çok alt sisteme sahiptir. Bu alt sistemler; su pompaları, su arıtma istasyonları, hava kompresörleri, soğutma pompaları ve radyatörler olabilir (Şahin, 2007: 6). Bir yakıt hücresinin gücü ve verimi çok farklı değerlerde olabilir. Birçoğunun ebatları küçük olup 0,5 ve 0,9 Volt arasında doğru akım (DC) elektrik üretirler. Bazı piller düşük ve orta voltajlı sistemlere daha yüksek voltaj üretmek için bir grup halinde (yığın) çalıştırılabilirler. Yakıt hücresi üretim tesisinde güç bölümünün en önemli kısmı “yığın” kısmıdır. Diğerleri ise yakıt alıcısı (işleyicisi) ve güç düzenleyicisidir (Şahin, 2007: 6).

Yakıt hücreleri türleri, reaksiyonları ve çalışma sıcaklıkları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Yakıt hücreleri türleri, reaksiyonları ve çalışma sıcaklıkları (Gürbüz, 2010)

Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri (Şahin, 2007: 7; Yeğen, 2009: 14)

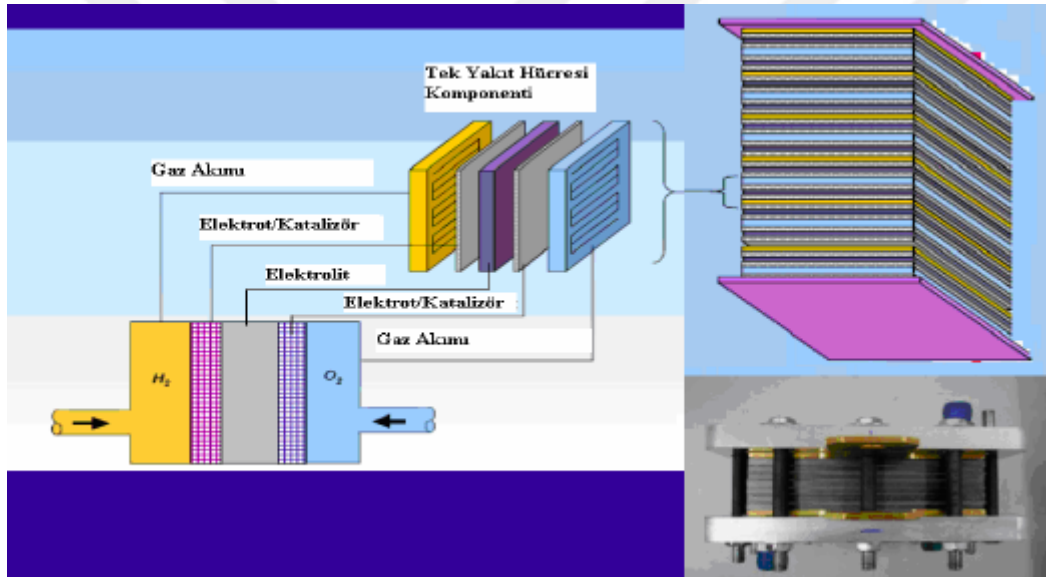
Parametre	Alkali Yakıt Hücresi	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi	Proton Değiştirici Membranlı Yakıt Hücresi
Çalışma Sıcaklığı (°C)	80 – 250	150 – 220	650 – 1000	600 – 700	50 - 120
Platin Kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var
Güç Yoğunluğu (W/Kg)	35 – 105	120 – 180	15 – 20	30 – 40	350 - 1500
Verim (%)	42 – 73	40 – 47	45 – 50	50 – 57	40 - 60
Artık Isı Kullanımı	Yok	Sınırlı	Var	Var	Yok
Yakıt Kaynağı	Saf H ₂	İşlenmiş Metanol, Doğal Gaz	Doğal Gaz	Doğal Gaz	İşlenmiş Metanol, Doğal Gaz

2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri

Çevresel kirlilik oranının düşük olması, enerji üretim veriminin yüksek olması, farklı yakıtlarla çalışabiliyor olması (Doğal gaz, LPG ve Metanol gibi), egzoz ısısının yeniden kazanılabiliyor olması, modüler yapıda olması, montaj süresinin kısa olması, çok yüksek

miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmemesi, güvenilir bir sistem olması, işletim özelliklerinin uygulamada kolaylıklar sağlaması, geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyelinin oldukça yüksek olması, katı atık ve gürültü problemi olmaması yakıt hücrelerinin diğer güç üretim sistemlerine üstünlükleri olarak öne çıkmıştır (Taşkın, 2008).

Yakıt hücrelerinde yakıt olarak oksijen (H_2) kullanılmaktadır. H_2 , elektron vererek anotta yükseltgenir. Elektron, anottan katoda giderek elektrik enerjisi elde edilmektedir. H^+ protonu ise elektrolitten katoda ulaşmakta ve katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte oksijen iyonları ile birleşerek atık olarak suyu oluşturmaktadır. Şekil 2.2’de yakıt hücre düzeneği görülmektedir.

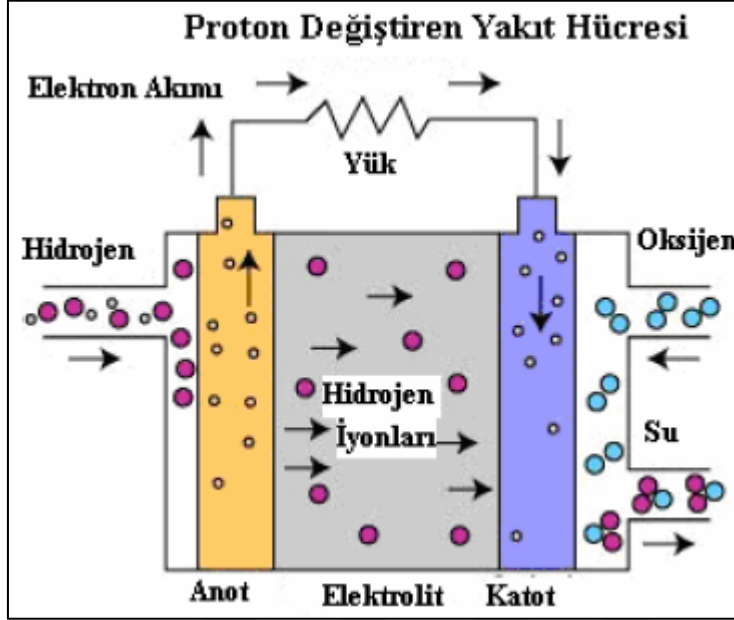


Şekil 2.2. Yakıt hücresi düzeneği (Taşkın, 2008)

2.4. Proton Değişim Yakıt Hücreleri

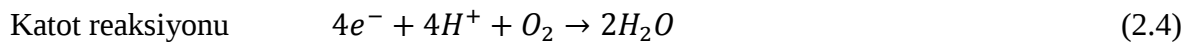
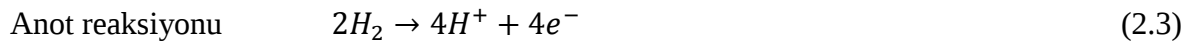
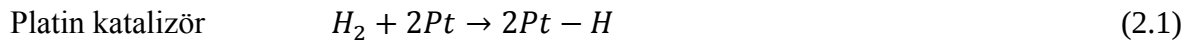
Proton Değiştiren Yakıt Hücresi’nde proton geçirgen membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan Proton Değiştiren Membranlar, poli [perflorosülfonik] asit veya Nafyon’dur. Membranların kalınlığı yaklaşık 50-100 μm ’dir. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. PEM yakıt hücreleri anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içermektedir. PEM yakıt hücreleri düşük sıcaklıkta çalıştıklarından ve bu sıcaklık, gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için düşük olduğundan elektrotlar ince platin tabakalar ile desteklenmektedirler. Katalizör olarak Pt içeren karbon elektrotlar proton değiştirici membranın iki yüzeyine

preslenmiştir. Anotta platin katalizör varlığında Hidrojen, serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Protonlar proton değıştiren membran elektroliti geçerek katota doğru hareket ederler, katotta havadan gelen oksijen dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere Şekil 2.3’de görüldüğü gibi birleşirler (Taşkın, 2008).



Şekil 2.3. PEMYH’nin çalışma düzeneği (Taşkın, 2008)

Pt yanında, hidrojeni difüzleyen ve diğer gazların geçişine izin vermeyen paladyum ya da paladyum-gümüşlerde “katalizör” olarak kullanılmaktadır. Proton Değıştiren Membran Yakıt Hücrelerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80-100 °C’dir (Yıldırım, 2011; Taşkın, 2008).



Proton değiştiren membran yakıt hücresinde termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum potansiyel Gibbs denkleminde hesaplanabilir ve bu değer standart şartlarda (1 atm, 25 °C) 1,229 V'tur. Bu değer teoriktir. Yakıt hücrelerinin polarizasyon (kinetik, direnç ve konsantrasyon) kayıplarından dolayı, pratikte elde edilen voltaj 0,4 -0,9 V civarındadır. Tek bir hücreden elde edilen güç pek çok durumda yeterli olmadığından istenilen elektriksel güç miktarını karşılamak için yakıt hücreleri birleştirilmektedirler. PEM yakıt hücrelerinin kullanımının, küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleri gibi avantajları vardır. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt hücrelerini tercih edilir konuma getirmektedir (Taşkın, 2008).

2.5. Yakıt Pilleri Uygulama Alanları

Çevreye zarar vermeyen, elektrik üretim verimi oldukça yüksek, sesiz çalışan, atık olarak sadece su, elektrik akımı ve ısı üreten yakıt pillerinin, çevre kirliliğinin oldukça yüksek boyutlara ulaştığı günümüzde ulaştırma sektöründe de yerini alması yakın gözükmeaktadır. Dünya çapında hala testleri devam etmekte olan ve yakıt pilleri ile çalışan otobüs, tren, otomobil ve denizaltı gibi taşıt uygulamaları da mevcuttur. Kullanılan elektrolit tipine göre çeşitli isimler alan yakıt pili tipleri arasında birim hacim başına üretilen güç miktarı en yüksek olan proton değişim membranlı yakıt pili oldukça sık kullanılmaktadır. Yakıt pili ile çalışan otomobiller diğer akülü araçlara göre daha fazla ilgi görmektedir. Akülü araçların avantajlarını sunmaları yanında, yakıt pilli araçlar daha çabuk yakıt ikmali yapıp ikmal aralığını artırırlar. Yakıt pilli arabalar, içten yanmalı motorlu araçlara göre daha az bakım gerektirirler ve daha sessizdirler. Aynı zamanda standart bir motora göre daha az hareketli parçası bulunur. PEMFH'nin işletim ömrü, araba ömründen daha uzundur. Yakıt pilli araba hurdaya çıktığı zaman PEMFH çalışır durumdadır ve kullanılabilir (şahin, 2007).

Ayrıca yakıt pilleri hidrojen kullanımı ile araçlarda sıfır emisyon ve diğer yakıtların kullanımı ile de yaklaşık sıfır emisyon sağlanabilir. Yakıt pilleri bir ızgara – güçlü aküsü olan araçtan daha etkili çalışma sağlayabilir. Yakıt pilli arabalar türlü gazların oluşumundan daha az bir sistem genişliği sağlarlar. Çevresel etmenler göz önüne alındığında enerji verimi ve çıkan zararlı madde oranları karşılaştırıldığında yakıt pilleri en iyi durumdadır. Bazı demir yolu şirketleri ve lokomotif üreticileri gelecek 10 – 15 yıl içerisinde ticari yakıt pilli

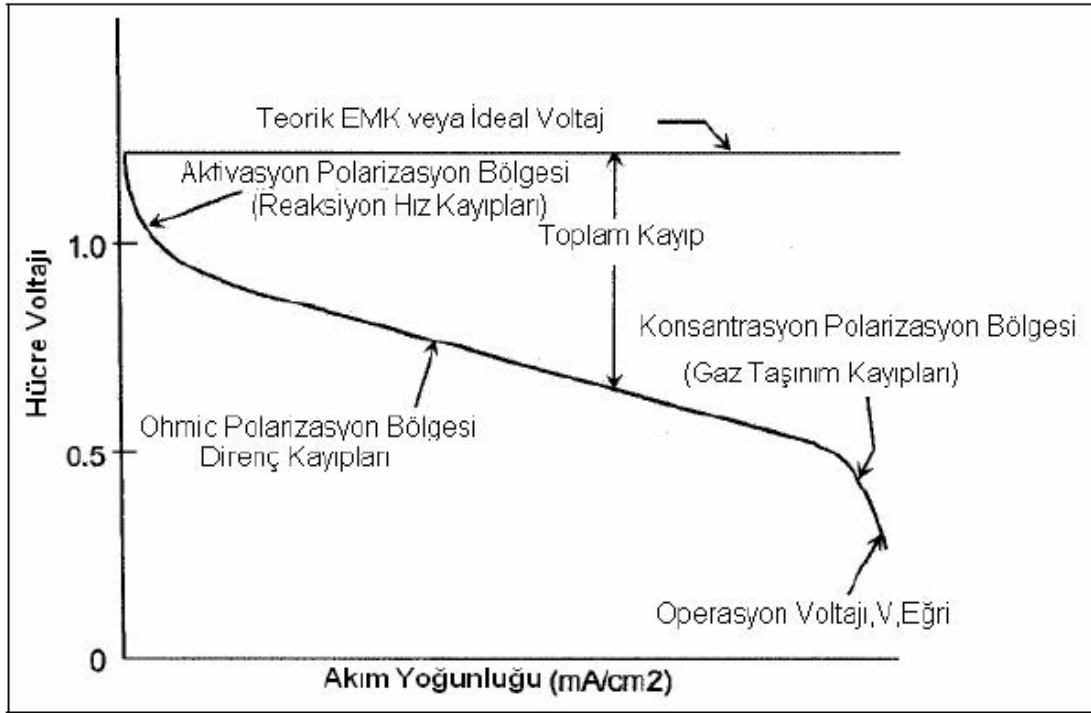
lokomotif üretimi planlamaktadır. Özellikle uzun mesafeler arasında (çöl veya geniş ova) ve elektrikli tren ulaşımının elektrik direkleri, enerji kablo ve taşıma maliyetlerinin arttığı durumlarda yakıt pilleri enerji üreten bir sistem olarak alternatif gözükmetedir (Yılmaz, 2011).

Denizaltı uygulamalarında ise, nükleer enerji ile çalışan denizaltıların artan maliyetleri ve çevre tehditleri, dizel motorlu denizaltıların gürültü ve belirli aralıklarla yüzeye çıkma zorlukları nedeniyle yakıt pilleri ile çalışan denizaltılar üreticiler için oldukça caziptir. Yakıt pillerinin ilk uygulamalarını meydana getiren uzay aracı çalışmaları devam etmektedir. Bu tür uygulamalar oldukça ilginçtir: uzay aracı güneş görebildiği sürece enerjisini güneş pilleri ile sağlamakta ve artan enerjinin bir kısmı ile araçta bulunan su elektroliz yolu ile bileşenleri olan hidrojen ve oksijene ayrılmakta ve güneş görülmeyen vakitlerde ise üretilen hidrojen ve oksijen yakıt hücrelerinde bir araya getirilerek su, elektrik akımı sağlamaktadır. Bu konuda NASA'da yoğun çalışmalar sürmektedir (Şahin, 2007).

2.6. Yakıt Pillerinde Polarizasyonlar

Teorik olarak yakıt pilinden 1,229 V voltaj elde edilmelidir. Fakat yakıt pilindeki tersinmez kayıplar yüzünden bu değer elde edilemez. Tersinmez kayıplara polarizasyon adı verilir. Yakıt pilinde 3 farklı kayıp şekli vardır. Bunlar aktivasyon polarizasyonları, direnç polarizasyonları ve konsantrasyon polarizasyonlarıdır (Kurtcephe, 2006).

Aktivasyon polarizasyonları, yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan voltaj farkından kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonları, iyonların elektrolitten ve elektronların elektrot maddesinden geçişi sırasında oluşan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonu, membranın iyon iletkenliğini artırılarak düşürülebilir. Konsantrasyon polarizasyonları, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenen reaktantlar ve yeni gelecek olan reaktantların yeterince hızlı iletmemesi sonucu görülen kayıplardır (Şahin, 2007).



Şekil 2.4. Tafel eğrisi (Şahin, 2007)

Şekil 2.4’de hücre voltajına karşı akım yoğunluğu grafiği görülmektedir. Teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj değeri yakıt hücresindeki kayıplar nedeniyle farklılaşmıştır. Bu kayıpların bir bölümünü de polimer elektrolit membran meydana getirmektedir. Bu nedenle sentezlenen membrandan elde edilecek akım yoğunluğu önem kazanmaktadır. Sentezlenen membranın direncinden meydana gelecek kayıplar düşük olursa ideal voltaj değerinde sabit bir akım yoğunluğu değeri elde edilebilir (Şahin, 2007).

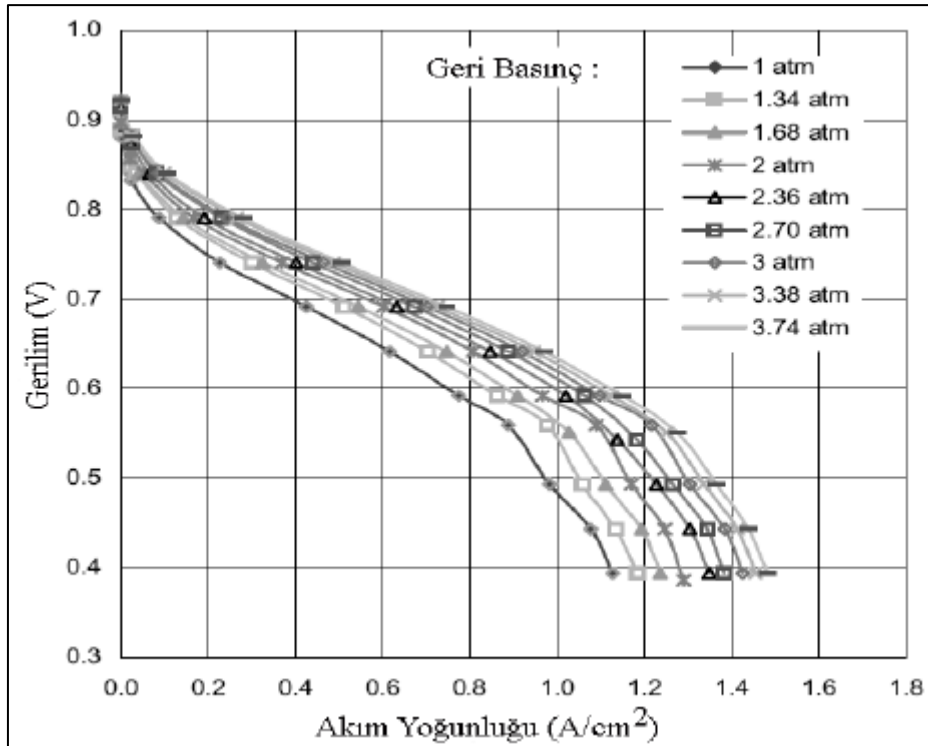
2.7. Yakıt Pili Performansını Etkileyen Unsurlar

Yakıt pili performansını etkileyen unsurlar, yakıt pili ünitesinin çalışmasını etkileyen değişkenler ve elektronik-elektrot çiftinin tasarımındaki değişkenler olmak üzere iki grupta incelenmiştir.

2.7.1. Yakıt pili ünitesinin çalışmasını etkileyen değişkenler

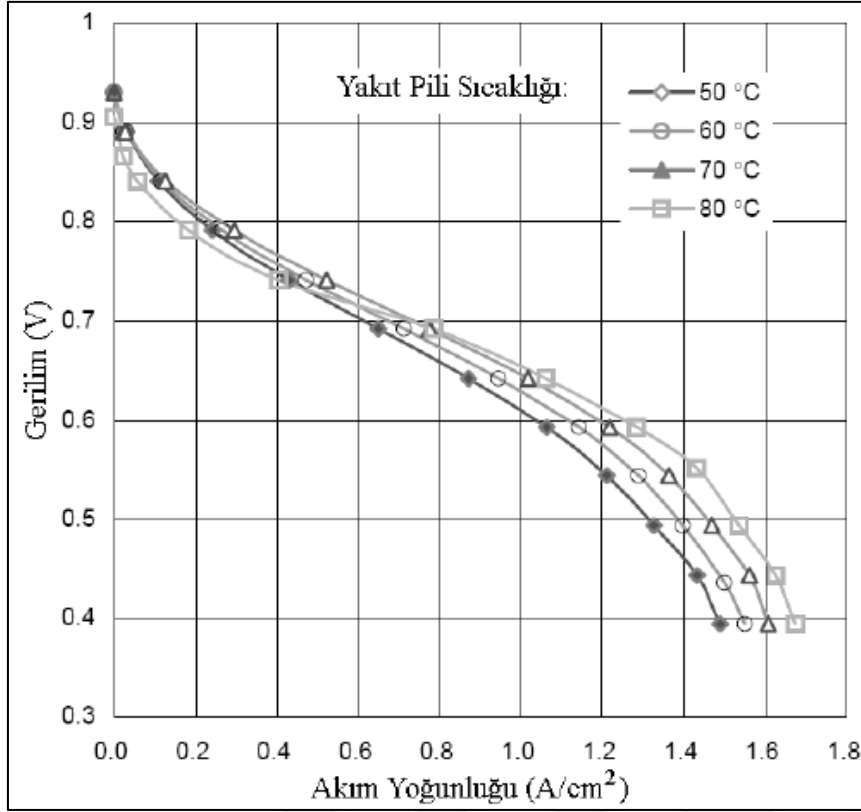
Yakıt pili ünitesinin çalışmasını etkileyen değişkenler, basınç, sıcaklık, nemlendirme ve stokiometrik oran olmak üzere dört grupta açıklanmıştır.

a. Basınç: Üniteye giren yakıt ve havanın giriş basınçları yakıt pili performansını etkileyen önemli parametrelerindendir. Farklı çalışma basınçlarında 1 ila 3,72 atm arasında değişen polarizasyon eğrileri 0,34 atm aralıklarla Şekil 2.5’de görülmektedir. Anot ve katot taraflarının basınçları her zaman aynı tutulmuştur. Basıncın artmasıyla yakıt pili performansı da artmıştır. Basıncın artmasıyla tüm polarizasyon eğrileri pozitif yönde kaymaktadır. Artan performansların diğer bir sebebi de artan çalışma basıncıyla reaktant gazların kısmi basıncının da artmasıdır (Silva ve diğerleri, 2006).



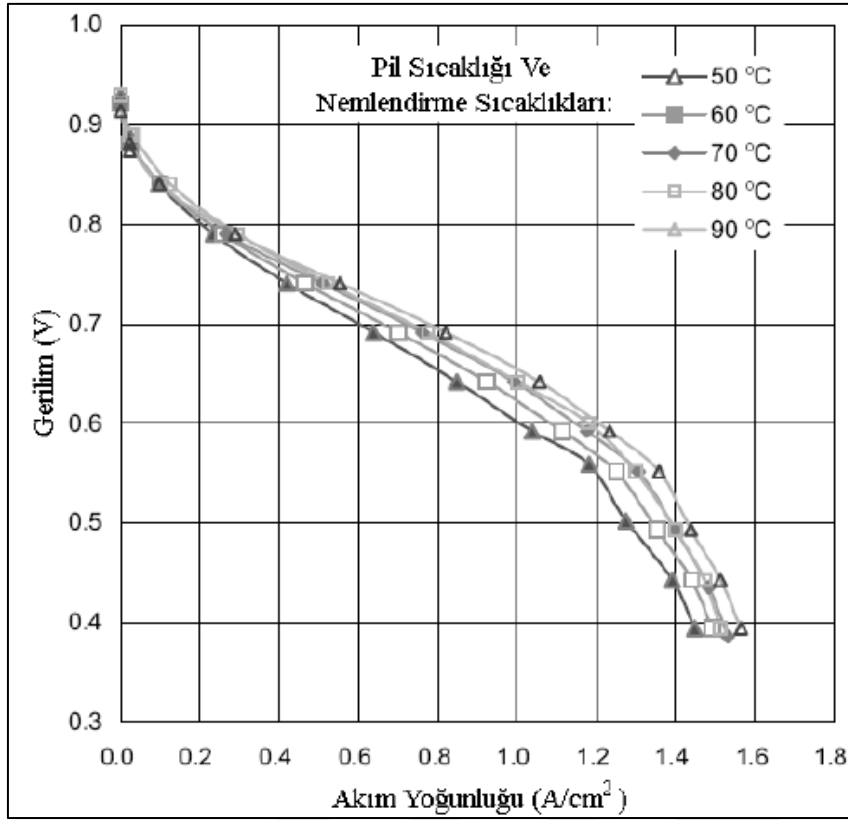
Şekil 2.5. Farklı geri basınçlar için polarizasyon eğrileri (Silva ve diğerleri, 2006)

b. Sıcaklık: Ünitenin değişik bölgelerindeki sıcaklıklar yakıt pili performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Performansı etkileyen sıcaklıklardan ilk önce yakıt pili sıcaklığı incelenebilir. Yakıt pili sisteminin sıcaklığı arttırıldığında yakıt pili performansı da artmaktadır. Şekil 2.6’da yakıt pili sıcaklığının 50 °C’den 70 °C’ye çıkarılmasıyla yakıt pili performansındaki artış görülmektedir. Yakıt pilinin sıcaklığının artmasıyla değişen akım yoğunluğu, aktivasyon kayıplarının azalmasından dolayı, artar. Pil sıcaklığı arttırıldığı zaman polarizasyon eğrilerinin yüksek akım yoğunluklarında yüksek voltaja doğru kaydırılması da ayrıca membran iletkenliğinin artmasından kaynaklanmaktadır (Kireç, 2009).



Şekil 2.6. Yakıt pili sıcaklığına bağlı olarak yakıt pili performansı (Silva ve diğerleri, 2006)

Pil ve nemlendirme sıcaklıklarına bağlı olarak yakıt pili performansı Şekil 2.7’de pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığını eş zamanlı olarak 50 °C’den 90 °C’ye değiştirilmesiyle oluşmuştur. Bu şekilde, nemlendirme sıcaklığı yakıt pili sıcaklığına eşit tutularak reaktant gazlar iyi nemlendirilmiştir. Bundan dolayı yakıt pili performansını etkileyen ana faktör yakıt pili sıcaklığı olmuştur. Şekil 2.7 yakıt pilinin performansının yakıt pili sıcaklığının artmasıyla iyileştiğini göstermektedir. Eğrinin doğrusal kısmının eğimi pil sıcaklığının artmasıyla azalır. Bu yakıt pili sıcaklığının artması, akım yoğunluğunun düşmesi ve proton iletkenliğinin artmasından kaynaklanmaktadır. Limit akım yoğunluğu da, yakıt pili sıcaklığının artmasıyla kütle transferinin gelişmesine bağlı olarak, artar (Silva ve diğerleri, 2006).

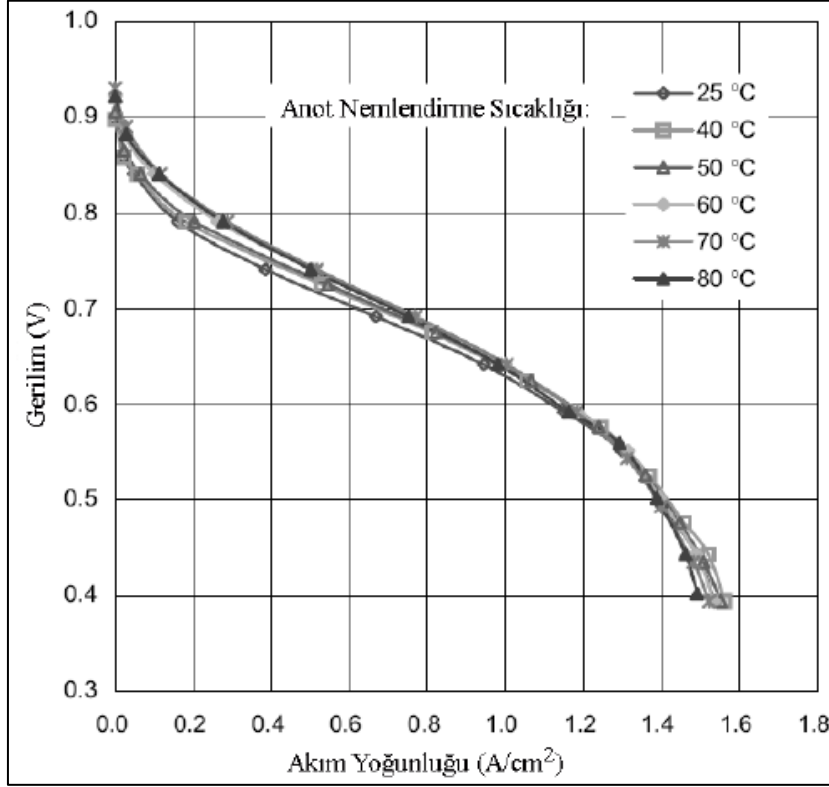


Şekil 2.7. Pil ve nemlendirme sıcaklıklarına bağlı olarak yakıt pili performansı (Silva ve diğerleri, 2006)

c. Nemlendirme: Ünitenin nemlendirilmesi pil performansı için oldukça önemlidir. Sistemde kullanılan reaktantlar sisteme girmeden önce bir nemlendirme ünitesinden geçerek nemlendirilirler. Sisteme sürüldüklerinde sistem içerisindeki nemlendirilmesi gerekli olan diğer parçaların nemlendirilmesi işlevini yerine getirirler (Kireç, 2009).

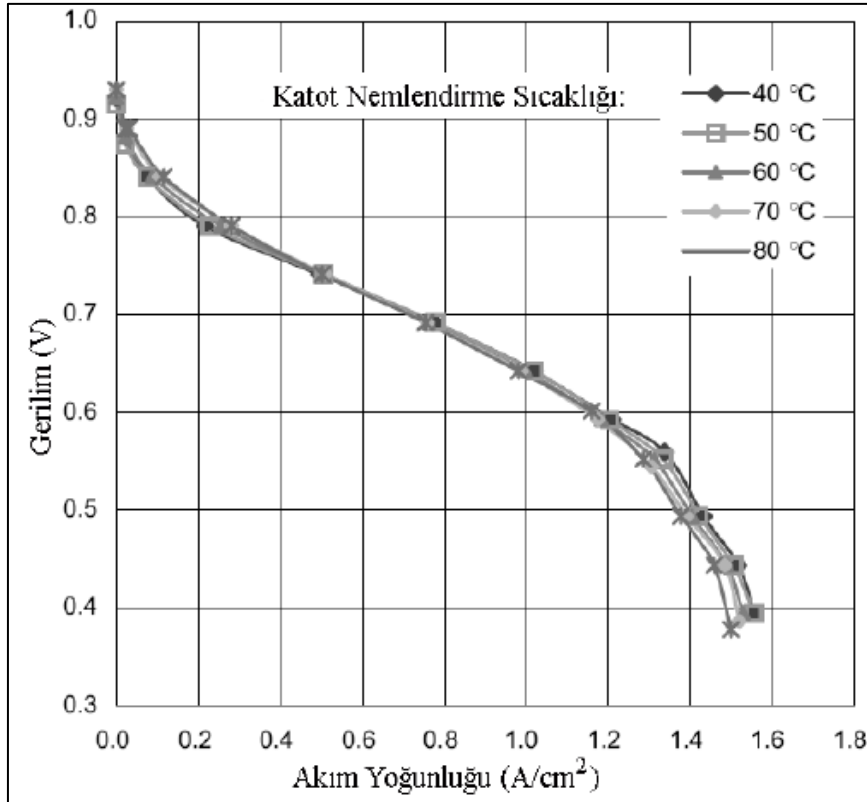
Şekil 2.8'de farklı anot nemlendirme sıcaklıklarındaki polarizasyon eğrileri sunulmuştur. Anot nemlendirme sıcaklığı 25 °C olduğu zaman verilen voltajda yakıt pili akım yoğunluğu en azdır. Şekil 2.8'de gösterilen farklı anot nemlendirme sıcaklıkları için polarizasyon eğrilerinin doğrusal kısımları birbiriyle neredeyse paraleldir. Bunlar yakıt pilinin sebep olduğu omik kayıpların elektriksel direncinin önemli miktarda değişmediğini gösterir. Düşük akım yoğunluklarında, düşük anot nemlendirme sıcaklığı ve sonucunda düşük pil voltajı. Bu olgu katalist katmanında su eksikliğinden aktif katalist yüzeyinin düşmesiyle açıklanabilir. Anot kuru olduğu zaman katot tarafından anot tarafına membran boyunca su transferi geri difüzyondan dolayı baskındır. Başka bir deyişle elektron geçişine bağlı olarak su transferi az olduğu zaman akım yoğunluğu da az olur. Her iki etkinin sonucu katot katalist katmanında su eksikliğidir. Yüksek akım yoğunluklarında, farklı anot nemlendirme

sıcaklıklarındaki pil gerilimleri yaklaşır. Bu yine katalist katmanının hidratlanmasıyla açıklanabilir. Yüksek akım yoğunluklarında, su üretim oranı yüksek ve su transferi elektro ozmosa bağlı olarak yüksektir. Böylece her ne kadar anot nemlendirmesi düşük olsa da katot katalist katmanı daha iyi hidratlanmıştır (Kireç, 2009).



Şekil 2.8. Anot nemlendirme sıcaklığına bağlı olarak yakıt pili performansı (Silva ve diğerleri, 2006)

Farklı katot nemlendirme sıcaklıklarındaki polarizasyon eğrileri Şekil 2.9'da sunulmuştur. Bu grafikte görülmektedir ki katot nemlendirme sıcaklığındaki değişimler ile yakıt pili performansında görünen bir değişiklik olmamıştır. Sadece katot nemlendirme sıcaklığının artırılması ile limit akım yoğunluğunun eğiminin azaldığı gözlemlenebilir. Gaz difüzyon katmanının etkin gözeneklerinin azalması ve reaktant yoğunluğunun azalması bu olgunun sebebi olarak açıklanabilir (Kireç, 2009).

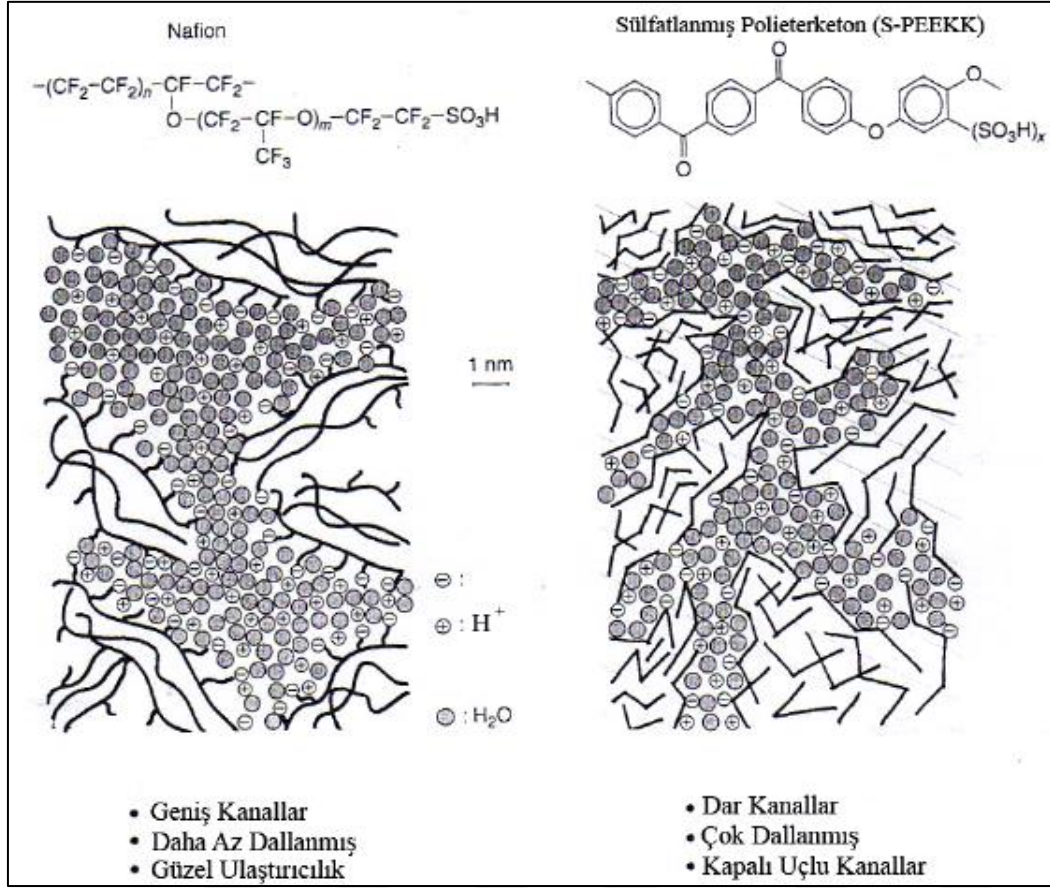


Şekil 2.9. Katot nemlendirme sıcaklığına bağlı olarak yakıt pili performansı (Silva ve diğerleri, 2006)

d. Stokiyometrik oran: Ünite içerisine gönderilen hava/yakıt oranı yakıt pili performansını etkileyen önemli parametrelerdendir. Hava stokiyometrik oranı arttıkça hücre gerilimi artmaktadır ve daha fazla güç elde edilebilmektedir (Kireç, 2009).

2.7.2. Elektrolit-elektrot çiftinin tasarımındaki değişkenler

a. Elektrolit: Membranın yapısı ve kalınlığı yakıt pili performansını etkileyen önemli parametrelerdendir. Elektrolit olarak kullanılan malzemenin hidrojen yalıtımının yüksek olmasına karşın iyon geçirme özelliğinin yüksek olması gerekmektedir. Bunun için malzemelerin nano boyuttaki özellikleri önem kazanmaktadır (Kireç, 2009).



Şekil 2.10. Membran yapımında kullanılan iki polimer malzemenin karşılaştırılması (Kireç, 2009)

b. Elektrot: Elektrot olarak seçilen malzeme ve bu malzemenin miktarı ve yapısı önemlidir. Elektrotlar iki önemli malzemedен oluşur. Bunlardan ilki hidrojen üzerinden elektronu kopartmak için kullanılan katalizör malzemesidir. PEM Yakıt pillerinde genellikle katalizör olarak platin kullanılır. İkinci kısım ise koparılan elektronların toparlanması için kullanılan malzemedir. Bu iş için kullanılan malzeme de genellikle karbondur. Tabiki en ideal çalışma için bu malzemelerin miktarlarının ve dağılımlarının iyi ayarlanması gerekmektedir.

2.8. Membranlar

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, diğer adıyla proton değiştirici membran yakıt hücreleri (PEMYH); çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi özellikleri nedeniyle en çok üzerinde durulan yakıt hücresi çeşididir. Proton değişim membran yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimer membrandır (<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/protondegisim.htm>).

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde membranın işlevi protonu anot bölgesinden katot bölgesine iletmektir. Hidrojen, elektronunu platin ile asidik membran üzerindeki aktif sitelerin ki genelde sülfon ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) gruplarıdır, temas ettiği yerlerde verir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar. Başka bir deyişle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenin elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda ilerlemesi ile sorumludur. Polimer elektrolit olarak kullanılan membranlar ile ayırma proseslerinde kullanılan membranlar arasında büyük farklılık vardır. Ayırma proseslerinde ortamdaki gazlar geçirilirken yakıt hücrelerinde kullanılan membranlarda gazların geçişi istenmez. Yakıt hücresinde kullanılan membranların gazları iyonlarına ayırıp o şekilde iletmeleri istenir. Böylece elektrik enerjisi elde edilir (Şahin, 2007).

2.8.1. Membranların özellikleri

Membranın yüksek proton iletkenliğine, düşük elektrik direncine sahip olması ve bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması istenir. Ayrıca sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Membran uzun süreli ve sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarına, mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin parasal boyutu göz önünde bulundurulursa; membran için seçilen ve yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolay sağlanabilir olmalıdır (Şahin, 2007).

İletkenlik: İletkenlik, iyon değiştiren membranların verimliliğini etkileyen faktörlerdendir. İletkenliği etkileyen parametrelerin en önemlileri ise iyon boyutu, iyon tipi ve membran taşıyıcı kısmıdır. Hareketli iyonu hidrojen ve taşıyıcısı su olan membran elektrolitler, yüksek iletkenliğe sahiptirler (Taşkın, 2008).

Su geçirgenliği: Yakıt hücreleri uygulamalarında su geçirgenliği verimi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Su, hücrede temas halindeki iyonların sebep olduğu elektroosmotik geçişle ve hücrenin anot ve katot bölgelerinde oluşan konsantrasyon farkından dolayı difüzyon ile iletilir. PEM yakıt hücrelerinde su transferinin önemi; göç eden iyonların, suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu durum suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek dirence sebep olmaktadır. İyon değiştiren membranların, yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmasında, membranın dehidrasyon özelliğinin

membranın fiziksel boyutları ve elektrolit direnci üzerindeki etkisi çok önemlidir (Şahin, 2007).

Kimyasal Dayanıklılık: Yakıt olarak saf hidrojen kullanılmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi maddeler, membranın aktifliğini kaybettirmemelidir. Aksi takdirde membranlar yakıt hücrelerinde kullanılamaz hale gelir. Bu nedenle, yakıt hücrelerinde oksitleyicilere karşı dayanıklılık çok önemlidir (Taşkın, 2008).

Mekanik özellikler: Proton iletkenliğini sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır (Martins ve diğerleri, 2003). Bu sebeple yakıt hücreleri uygulamalarında bir avantaj sağlayan yüksek yoğunluktaki aktif grup bulunduran membranların mekanik olarak güçlendirilmeye ihtiyacı vardır.

Membranın elektrokimyasal araçlarda proton iletken olarak kullanılabilmesi için; çalışma şartlarında kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlılık, mekanik dayanıklılık ve kararlılık, reaktif gazlara karşı düşük geçirgenlik, yüksek elektrolit taşınımı, yüksek proton iletkenliği göstermeli ve üretim maliyetleri uygulamalarla uyumlu olmalıdır. Proton iletken membranların elde edilmesinde kullanılan hammadde ve sentezlenme tipine göre gruplandırılması Çizelge 2.2’de verilmiştir (Taşkın, 2008).

Çizelge 2.2. Membran malzemelerinin gruplandırılması (Hirschenhofer ve diğerleri, 1998)

Perflorlanmış	Parçalı Florlanmış	Florlanmamış	Asit-Baz Karışımı	Diğerleri
PFSA	PTFE-g TFS	NPI	SPEEK/PBI/P4VP	Desteklenmiş Kompozit Membran
PFCA	PVDF-g-PSSA	BAM3G	SPEEK/PEI	Poly-AMPS
PFSI		SPEEK	SPEEK/PSU (NH ₂) ₂	
Gore-select		SPPBP	SPSU/PBI/P4VP	
		MBS-PBI	SPSU/PEI	
			SPSU/PSU (NH ₂) ₂	
			PVA/H ₃ PO ₄	

2.8.2. Membranların enerji sistemlerinde uygulanmasına yönelik çalışmalar

Günümüzde PEMYH’de kullanılan standart elektrolit maddesi, tamamen florla doyurulmuş Nafion membranlardır. Diğer membranlardan farklı olarak 125 °C’a kadar yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık gösterirler ve güçlü bazik, yüksek oksitleyici, H₂O₂, Cl₂, H₂ ve O₂ gibi

indirgeyici asit ortamlarda kimyasal etkilenmeye karşı kararlıdır. Nafion, teflona benzeyen florlu polimer yapısına sülfonik asit gruplarının kimyasal bağlarla bağlanmış şeklidir. DuPont'a ait florlu elektrolitler, geliştirilen diğer elektrolitlere göre çalışma ömrü olarak önemli bir üstünlüğe sahiptir ve bu membranlarla 50 000 saat çalışma süresinde ulaşılmıştır (Jalani ve diğerleri, 2005).

Nafion membranlar

Halen kullanılan, Nafion membranlarla ilgili Halim ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, Nafion'un elektrik direnci; farklı akım yoğunlukları, sıcaklık ve basınçta incelenmiştir (Halim ve diğerleri, 1994).

Okada ve diğerleri tarafından Nafion üzerine yapılan bir diğer araştırma, iyon ve su aktarım özelliklerinin belirlenmesi için yapılmış ve çalışmanın sonucunda iyon çapının membrandaki kanalcıklardan daha önemli olduğu gözlenmiştir (Okada ve diğerleri, 1998).

Mecheri ve diğerleri, tarafından Nafion bazlı kompozit membranlar üzerine araştırmalar yapılmıştır. DSC, SEM, WU ve EIS ile kompozit membranların fiziko kimyasal özelliklerini incelemiş, çalışmalar sonucunda Nafion 117'ye göre mekanik olarak daha iyi ve yüksek sıcaklığa dayanıklı membranlar elde edilmiştir (Mecheri ve diğerleri, 2007).

Zhai ve diğerleri fosforik asit katılmış Nafion polybenzimidazole membran üzerine çalışmalar yapmıştır. 150 °C'da tekli hücrede belirli H₂/O₂ yakıt oranlarında membranların performans ölçümlerini gerçekleştirmiştir. Tekli hücre testi sonucunda sentezlenen membranın PEMYH'de kullanılabileceğini göstermiştir (Zhai, 2007).

Cheng ve diğerleri yüksek sıcaklıklı proton değiştirici membranda hidrojen bağlarını incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kalınlığın hidrojen bağlarında bir rol oynamadığını Nafion 112 ve Nafion 117 membranlarının aynı özellikleri gösterdiğini bulmuştur (Cheng ve diğerleri, 2007).

Lee ve diğerleri, Nafion bazlı organik inorganik kompozit membranları MEA şekline getirip DMYH'de test etmiştir. Çalışmaları sonucunda sentezlenen membranlardan elde edilecek elektrik enerjisinin yüksek olduğu bulunmuştur (Lee, 2007).

Dong-Hoon Son ve diğerkleri, Pt/zeolit Nafiondan oluşan polimer elektrolit kompozit membran üzerine araştırma yapmışlardır. Kuru koşullarda 50 °C’da farklı H₂/O₂ oranlarında membran performansını test etmişlerdir. Nemlenmiş koşulda 75 °C’de membrandan %75 verim alıp 0,6 V’luk performans elde etmişlerdir (Son ve diğerkleri, 2007).

Vayenas ve diğerkleri tümüyle hidratlanmış Nafion membranın proton iletkenliğinin membran kalınlığına ve potansiyeline lineer olmayan bir şekilde bağlı olduğunu modellemişlerdir (Vayenas ve diğerkleri, 2007).

Wang ve diğerkleri PEMYH için çok katmanlı membran geliştirmişlerdir. Bu membran sülfolanmış polyimide ve Nafiondan oluşmaktadır. Yakıt hcreti performans sonuçları ticari Nafion membranla benzer özellik göstermiştir (Wang ve diğerkleri, 2007).

Liu ve diğerkleri PEMYH’de kullanılmak üzere kendi kendini nemlendiren kompozit membran sentezlemişlerdir. Bu membranı Pt/karbon nanotüp ve Nafion’dan meydana getirmişlerdir. Çalışmaların sonucunda kendini nemlendiren membranların kuru koşullarda iletkenlik kaybına uğradığı görülmüştür (Liu ve diğerkleri, 2007).

Byun ve diğerkleri zeolit katkılı Nafion membran üzerine araştırma yapmışlardır. Kristal boyutu ve çözücünün etkisini incelemişlerdir. Çalışmaların sonucu küçük kristal taneli zeolitlerin hidrofilik olduğunu ve DMYH için uygun olduğu görülmüştür (Byun ve diğerkleri, 2006).

Casciola ve diğerkleri, 120 °C’da ve nemli koşullarda iki proflu empedans analizleri ile Nafion 117 membranın iletkenliğini incelemişlerdir. Normal ve teğetsel iletkenlikleri karşılaştırmışlardır (Casciola ve diğerkleri, 2006).

Shao ve diğerkleri, Nafion-silikon oksit ve Nafion-fosfotungustik asit kompozit membranları ile H₂/O₂ PEMYH’de 100 °C’nin üstünde çalışmıştır. Hazırlanan bu kompozit membranların fizikokimyasal zellikleri SEM, XRD, TG-DTA ve FT-IR analizleri ile ölçülmüştür. Yapılan analizler sonucunda kompozit membranların proton iletkenliği yüksek sıcaklık ve %100 bağlı nemde doğal Nafion membranla aynı görülmüştür. Buna karşın düşük bağlı nemde proton iletkenliğide yüksektir (Shao ve diğerkleri, 2004).

Ramani ve diğerkleri, Nafion bazlı çeşitli organik/inorganik kompozit membranlar ile yüksek sıcaklık (120°C) ve düşük bağıl nem (%38) şartlarında PEMYH'de çalışmışlardır. Yapılan analizler sonucunda membranların proton iletkenliği 0,015 S/cm olarak ölçülmüştür. Hazırlanan tüm membranlar aynı şartlar altında çalıştırılmış ve yaklaşık olarak akım yoğunluğu 1 mA/cm₂'dir (Ramani ve diğerkleri, 2004).

Kim ve diğerkleri yüksek sıcaklıklarda (100 °C'nin üstü) Nafionun proton iletkenliğini artırmak için zirkonyum sülfenil fosfat (ZrSPP) parçacıkları, katı proton iletkeni ve hidroskopik madde olarak kullanmışlardır. Nafion/ZrSPP kompozit membran 110°C ve %98 bağıl nemde bile yüksek proton iletkenliği göstermiştir. Bu sonuç Nafion/ZrSPP kompozit membranın 100 °C'deki Nafion membrandan daha yüksek performanslı olduğunu göstermiştir (Kim ve diğerkleri, 2006).

Poly(arylene ether) membranlar

Ghassemi ve diğerkleri PEMYH'de kullanılmak üzere membran sentezlemişlerdir. Bu membran sülfolanmış poly(arylene ether) ve yüksek derecede florlanmış decafluorobiphenyl'den oluşmaktadır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonucu yüksek sıcaklıkta ve düşük nemlilikte sentezlenen membranın iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermiştir (Ghassemi ve diğerkleri, 2006).

Wiles ve diğerkleri poly(arylene ether) membranın kısmi florlanmasının 120 °C'de ve %50'den daha düşük nemlilikte yakıt hücresindeki davranışını incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda farklı H₂/O₂ oranlarında 0,5 V'da direnç yüksek değerkleri görmüşlerdir (Wiles ve diğerkleri, 2007).

Jung ve diğerkleri, DMYH'da kullanmak üzere sülfolanmış poly(arylene ether sulfone)'un sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen membran hücre testi sonucunda yüksek kararlılık göstermiştir (Jung ve diğerkleri, 2007).

Hill ve diğerkleri PEMYH için poly(arylene ether) ve zirkonyum hidrojen fosfattan oluşan kompozit membran sentezlemişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda membranın proton iletkenliğini oda koşullarında 0,06 S/cm olarak bulmuşlardır (Hill ve diğerkleri, 2006).

Aoki ve diğerkleri, yakıt hücrelerinde kullanmak üzere uzun ömürlü sulfofluorenyl grupları içeren poly(arylene ether) membranı sentezlemişlerdir. Bu membranın 80 °C’de tekli hücre testlerini gerçekleştirmişlerdir. %60 nemlilikte 2350 saat geçtikten sonra molekül ağırlığında bazı değışikliklerin olduğunu görmüşlerdir (Aoki ve diğerkleri, 2006).

Woo ve diğerkleri, PEMYH de yaklaşık 100-140 °C’de çalışmak üzere organik inorganik kompozit membran geliştirmişlerdir. Bu membran zirkonyum fosfat ve sülfolanmış poly(fluorinated arylene ether)’den oluşmaktadır. TGA, SEM, XRD, EIS ve LSV deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda bu sıcaklıklarda membranın kararlı olduğunu görmüşlerdir (Woo ve diğerkleri, 2006).

Poly(ether sulfone) membranlar

Swier ve diğerkleri, PEMYH’de poly(ether sulfone) karışımından oluşan membranın yapısal ve iletkenlik etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen membranı SPEKK/PES’ten meydana getirmişlerdir. Karşımların şişme göstermediğini ve yakıt hücresi testlerinde kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır (Swier ve diğerkleri, 2005).

Dai ve diğerkleri farklı sülfanasyon ajanları ile (sülfürik asit, klorosülfonik asit) sülfolan poly(ether sulfone) membranları hazırlamışlardır. Sülfonasyon derecesini, iyon değışim kapasitesi ve ¹H NMR yöntemi ile belirlemişlerdir. Buna göre membranların proton iletkenlikleri 10⁻⁴-10⁻¹ S/cm arasında değışmektedir. Elde edilen sonuçlar PEMYH’de özellikle DMYH’da bu membranların kullanılabileceğini göstermiştir (Dai ve diğerkleri, 2007).

Shahi, kloroform içinde bulunan klorosülfoik asitle sülfolanmış poly(ether sulfone) ile aminopropyltriethoxysilane’den oluşan kompozit membranı sentezleyip TGA, FTIR, SEM, metanol tutma kapasitesi ve DMA gibi karakterizasyon çalışmalarını yapmıştır. Sonuçlar %20 silika katkılı membranın diğerk sentezlenen membranlar arasında PEMYH için en uygun membran olduğunu göstermiştir (Shahi, 2007).

Wang ve diğerkleri sülfolanmış poly(ether ether sulfone)’dan oluşan bir dizi membran sentezlemişlerdir. Sülfonasyon derecesini kontrol etmişler ve FTIR, TGA ve DSC gibi

karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda farklı fiziksel ve elektrokimyasal davranışlarla karşılaşmışlardır (Wang ve diğerleri, 2006).

Polyimide membranlar

Woo ve diğerleri, DMYH uygulamalarında kullanmak için inorganik destek malzemesi katkılı sülfolanmış polyimide membranı sentezlemişlerdir. Membranlar çalışmaların sonucunda yüksek proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği göstermiştir (Woo ve diğerleri, 2003).

Pu ve Wang, fosforik asit ve imidazole katılmış polyimide membranlar üzerine araştırma yapmışlardır. İmidazole katkısının suya karşı davranışı bu membranın PEMYH'de çok belirgin bir şekilde uygulanabilirliğini göstermiştir (Pu ve Wang, 2006).

Jang ve diğerleri asit bazlı polyimide membran sentezlemişler ve polimer elektrolit olarak uygunluğunu araştırmışlardır. İyonik çapraz bağlanma arttıkça hidrolik kararlılık artmış ve membranın şişmesi azalmıştır (Jang ve diğerleri, 2006).

Vallejo ve diğerleri sülfolanmış polyimide membranın iyon değişim izotermini, elektriksel iletkenliğini ve seçiciliğini incelemişler. Sentezlenen membranlardan elde ettikleri sonuçları Nafion membran ile karşılaştırmışlardır. Protonlar için gereken aktiflik değeri Nafion membranından %10 fazladır. Sentezlenen sülfolanmış polyimide membranların elektro membran süreçleri için ilgi çekici olduğunu görmüşlerdir (Vallejo ve diğerleri, 1999).

Rodgers ve diğerleri, polyimide polimerindeki monomerlerin lineer ve açılı dizilişinin proton iletkenliğine ve su tutma kapasitesine etkisini incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda iyon değişim kapasitesi 0,79-2,75 meq/g arasında değiştiğini, proton iletkenliğinin de 0,1-0,2 S/cm arasında değiştiğini bulmuşlardır. Su tutma kapasiteleri ise beklenen aksine düşük çıkmıştır (Rodgers ve diğerleri, 2006).

Poly phthalazinone ether ketone membranlar

Sun ve diğerleri, yaptıkları çalışmada sülfolanmış poly(phthalazinone ether ketone) (SPPEK) N,N-dimethylacetamide (DMAc) çözeltisi ile membran sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen membranın doğrudan metanol yakıt hücrelerinde proton değiştirici

membran olarak kullanılması araştırılmıştır. Metanol ve su tutma kapasitesi ve birçok geçirgenlik testleri göstermiştir ki SPPEK Nafiona göre daha düşük metanol ilgisine sahiptir. Ayrıca daha az geçirgendir. 70 °C’de tekli DMYH testleri SPPEK için geliştirilmiştir ve bu testlerin sonucunda maksimum güç yoğunluğu 55 mW/cm², akım yoğunluğu 276 mA/cm², limit akım yoğunluğu 360 mA/cm² olarak bulunmuştur. Nafiona göre daha düşük geçirgenliğe sahip olmasının sebebi metanol geçişi ile açıklanmaktadır. Sonuç olarak, benzer koşullar altında SPPEK MEA için optimum sıvı metanol besleme konstrasyonu (3M) Nafionunkine (2M) göre daha büyüktür (Sun ve diğerleri, 2005).

Gao ve diğerleri, yaptıkları çalışmada sülfolanmış poly(phthalazinone ether ketone)/aminlenmiş polimer karışımı proton değiştirici membranları incelemiştir. Asit-baz karışımı proton değiştirici membran filmleri, sülfolanmış poly(phthalazinone ether ketone) (SPPEK) ve 3 çeşit amine edilmiş polysülfon ile hazırlanmıştır. SPPEK, sülfolanmış SPEEK monomeri veya post sülfolanmış (PSPPEK)’dan her ikisinden birinin polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Amine edilmiş polisülfonun 3 çeşidi şunlardır; etere orto pozisyonunda bağlanan amine edilmiş Udel PSf (orto-O-APSf), sülfona orto pozisyonunda bağlanan amine edilmiş phenylmethylen PSf (orto-S-PMAPSf), sülfona orto pozisyonunda bağlanan amine edilmiş 6F polysulfone (orto-S-6F-APSf). Filmler, N,N-dimethylacetamide (DMAc) ile amonyum veya sodyum tuzu içinde bulunan SPPEK ve aminlenmiş polysulfone’un çözeltisinin dökümü ile elde edilmiştir. Bu çözelti sulu çözelti içinde sülfürik asit içinde karışım membranını desteklemiştir. Bu karışım membranı SPPEK’e göre daha düşük termal kararlılık göstermiştir. M-SPEEK bazlı membran karışım filmi, sülfolanmış polimer ile karşılaştırıldığında açık bir şekilde proton iletkenliğinin düştüğü görülmüştür. Oysa oda koşulları ile 80 °C’de arasında PSPPEK bazlı karışım membran filmleri, kendi polimerleri ile aynı proton iletkenliği göstermiştir. Bütün karışım membran filmleri şişmede kararlılık göstermiştir (Gao ve diğerleri, 2005).

Su ve diğerleri değişen silika miktarıyla sülfolanmış poly(phthalazinone ether ketone)’dan membran hazırlamışlardır. SO³H ile silika arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu görmüşler ve silikaların proton iletkenliğini yaklaşık 3,6 kat arttırdığını bulmuşlardır (Su ve diğerleri, 2007).

Tian ve diğerleri, sülfolanmış poly(phthalazinone ether ketone) membranı doğrudan polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sülfolanmış poly(phthalazinone ether ketone)

membran PEMYH uygulamaları için mükemmel karakteristik özellikler göstermiş %50,6 su tutma kapasitesi ve 20° C’de $1,06 \times 10^{-2}$ S/cm proton iletkenliği değerine ulaşmıştır. Son olarak EIS ölçümleri ile Nafion 115 ile SPEEK arasındaki değerler karşılaştırılmıştır (Tian ve diğerleri, 2006).

Sun ve diğerleri sülfolanmış poly(phthalazinone ether ketone) ile N,N dimethylacetamide çözeltisi ile karıştırıp membran sentezlemişlerdir ayrıca bu membranları DMYH’da test etmişlerdir. Yapılan ölçümler sonucunda akım yoğunluğu değeri 276-360 mA/cm² arasında değişmektedir (Sun ve diğerleri, 2005).

Poly sulfone membranlar

Karlsson ve Jannasch’ın yaptıkları çalışmada proton iletken membranlı yakıt hücreleri için polysulfone iyonomerlerini incelemişlerdir. Polysulfonlar ve polyphenylsulfonlar, sülfonik asitli asılı phenyl gruplarına sahiptir. Membran içine dökülen iyonomerlerin bulunmasının sonuçları ve termal kararlılık, iyon değişim kapasitesi, su tutması ve proton iletkenliği gibi özellikleri geliştirilmiştir. Hazırlanan membranlar yüksek sıcaklıkta kararlılık göstermiştir. Yaklaşık 300-350 °C’de ayrışma gerçekleşmiştir. Ayrıca yüksek proton iletkenliğine sahiptirler. 100% nem oranında ve 70°C’de her bir tekrarlanan ünite için 0,9 sülfonik asit içeren polyphenylsulfone membranın proton iletkenliği 60 ms/cm’dir. Bu membranların bazıları 20-150 °C’de arasında suya karşı şişme olmaksızın dayanmıştır. Bundan dolayı bu koşullar altında mekanik özelliklerini korumuştur. Nemlilik koşulları altında bu membranların yüksek iletkenlik gösterdikleri bulunmuştur. Bu özelliklerin birleştirilmesi membranların 100 °C’de üstünde çalışan yakıt hücreleri için uygun olduğunu göstermiştir (Karlsson ve Jannasch, 2005).

Lufrano ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada yakıt hücreleri için sülfalanmış polysulfone iyonomerlerini incelemişlerdir. Farklı sülfonasyon derecesine sahip sülfolanmış polysulfone (SPSU) membranlar, polimer elektrolit yakıt hücreleri için proton değiştirici membran olarak hazırlanmış ve geliştirilmiştir. Membranların özelliklerini belirlemek için iyon değişim kapasitesine (IEC), termal analizlere, proton iletkenliğine ve tekli hücre performansına bakılmıştır. Polimerde yer alan sülfonik gruplar, camsı geçiş sıcaklığını 190’dan yaklaşık 200-220°C’ye artırmakta ve düşük sıcaklıklarda termal ayrışmayı sağlamaktadır. SPSU membranların proton iletkenliği 80°C’de $4,3 \times 10^{-2}$ S cm⁻¹ ve

IEC=1,25 meq/g olarak bulunmuştur. Membran/elektrot hücresi (MEAs) SPUS ile hazırlanmıştır. 80 °C’de tekli hücre testleri sonucunda güç yoğunlukları hidrojen/hava için 400 mW cm⁻², hidrojen/oksijen için 500 mW cm⁻² bulunmuştur (Lufrano ve diğerleri, 2001).

Fu ve diğerleri sülfonillenmiş polysülfon membranlar geliştirmiş ve ticari Nafion membranla karşılaştırmışlardır. Yakıt hücresi testlerinde 0,5 V’da akım yoğunluğunu 100-200 mA/cm² arasında bulmuşlardır. Bu durum elektrotlar arasındaki dirençten dolayı meydana gelmiştir (Fu ve diğerleri, 2006).

Poly vinylidene fluoride membranlar

Martinelli ve diğerleri poly vinylidene fluoride bazlı tungstofosforik asit ve alümina katkılı polimer kompozit membranlar sentezlemişlerdir. Membranlardan en yüksek katkılı olanının proton iletkenlik değeri 10⁻³ S/cm olarak bulmuşlardır. Raman spektroskopisi membranın hidrofilik ve hidrofobik taraflarının bulunduğunu göstermiştir. Alümina ve PWA arasındaki etkileşim proton iletkenliğinde belirli bir limit değerine ulaştırmıştır (Martinelli ve diğerleri, 2007).

Huang ve diğerleri poly(vinylidene fluoride) ve poly(styrene sulfonated asit)’den meydana gelen membranlar sentezlemişlerdir. Bu membranlar ticari Nafion membrana göre daha düşük metanol geçirgenliği göstermişlerdir (Huang ve diğerleri, 2006).

Shen ve diğerleri PVDF-PSSA ve Al₂O₃ katkısından oluşan kompozit membranın proton değiştiren membranlı yakıt hücresine uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Termal kararlılık deneyleri TGA ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca su tutma kapasitesi, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği testleri yapılmıştır. Membranlardan elde edilen en yüksek proton iletkenlik değeri 4,5 x 10⁻² S/cm olarak bulmuşlardır (Shen ve diğerleri, 2006).

Martinelli ve diğerleri PVdF/PAN bazlı proton iletken membranlar üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Proton iletkenliğini sağlamak için jelleştirme prosesinde asidik çözelti kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda iletkenlikteki sınırlayıcı faktörün membranın yüzey yapısından meydana geldiğini görmüşlerdir (Martinelli ve diğerleri, 2005).

Prakash ve diğerleri poly(styrenesulfonic) asit (PSSA)- poly(vinylidene fluoride)’dan meydana gelen kompozit membranı sentezlemiş ve DMYH’da uygulanabilirliğini

incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda Nafion bazlı sisteme göre katotta daha fazla su birikimi ortaya çıkmıştır (Prakash ve diğerleri, 2004).

Poly benzimidazole membranlar

Cheddie ve Munroe, proton değiştirici membranlar üzerine araştırma yapmışlardır. PEMYH’de Nafion membran kullanılması bazı problemler ortaya çıkarmaktadır (düşük işletim sıcaklığı yüzünden su oluşumu ve zehir karbonmonoksit gazının ortaya çıkması gibi). Alternatif olarak yüksek sıcaklığa dayanan membranlar üzerinde inceleme yapmışlardır. Bu membranlardan biri de PBI bazlı membranlardır. Bu çalışmada PBI kullanılan PEMYH’nin performans modellemesi incelenmiştir. Pik güç yoğunluklarının nafion ile aynı olması sağlanmıştır. Sonuçlar PBI’nın iletkenliği ve katalizör performansını artırdığını göstermiştir (Cheddie ve Munroe, 2007).

Cheddie ve Munroe, PEMYH’de kullanılan polybenzimidazole membranların modellemesini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında tek boyutlu matematiksel modelleme ile membranın yakıt hücresindeki polarizasyon eğrilerini oluşturmuşlardır. Piklerden elde edilen güç yoğunluklarının Nafion ile aynı dizilişte olması sağlanmıştır (Cheddie ve Munroe, 2005).

Carollo ve diğerleri, farklı polybenzimidazole yapılarındaki membranların PEMYH’ye uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Fosforik asit katılmış polybenzimidazole membranların sonuçları verilmiş ve tartışılmıştır. Bu membranlardan 80 °C’de ve %40 nemlilikte 0,1 S/cm proton iletkenliği elde edilmiştir (Carollo ve diğerleri, 2006).

Roziere ve diğerleri yaptıkları çalışmada sülfalanmış polybenzimidazole’un geliştirilmesini incelemişlerdir. PBI’a (4-bromomethyl) benzenesulfonate aşıl原因arak proton değiştiricili membran hazırlanmıştır. Bu membranda sülfonasyon derecesi önemlidir. Yüksek sülfonasyon derecesinde membran dehidrasyon ve büzülme göstermiştir. Büzülme güçlü hidrojen bağlarından oluşan çapraz bağları göstermiştir. Aşılan benzylsulfonate’ın proton formunun sulu organik veya inorganik baz içine daldırılması bu bağı bozmaya yeterli olmuştur. Hidrasyona neden olan bu durum ve kabarık ve esnek hale geri gelen aşıl原因mış N-benzylsulfonate PBI (PBI-BzSH)’ın iletkenliği 25 °C’de ve %100 nem oranında $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Hidrojenli N-benzylsulfonate aşıl原因mış PBI’da sodyumun yer

değiştirmesi 3 basamaklı nötralizasyon halinde gerçekleşmiştir. Burada pH aralığı 5,5-12,4'dür ve bu polimer zwitterionic formda dominant halde bulunmaktadır. Çalışmalar sonucunda elde edilen membranın yakıt hücreleri uygulamasında yüksek potansiyele sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Roziere ve diğerleri, 2001).

Ainla ve Brandell, polybenzimidazole katkısını Nafion membrana difüzyonla yükleyerek membran sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranlarda katkı maddesini sabit tutup kurutma sıcaklığını değiştirmişlerdir. Nafionu dietil amin ile destekleyerek $-SO_3H$ gruplarını güçlendirmişlerdir. Membranlar FT-IR ile karakterize edilmiştir. Performans ölçümleri Nafion membranlar karşılaştırıldığında metanol geçirgenliği %50 artmıştır (Ainla ve Brandell, 2007).

He ve diğerleri fosforik asit katılmış polybenzimidazole membranların fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Membranları farklı molekül ağırlığında PBI kullanarak sentezlemişlerdir. Membranlardan elde edilen şişme sonuçlarına göre membranların hacminde %118 artış bulmuşlardır. Yüksek molekül ağırlığındaki membranlar daha iyi mekanik kararlılık göstermelerine rağmen PEMYH uygulanabilirliği düşük olarak bulunmuştur (He ve diğerleri, 2006).

Polytetrafluoroethylene (PTFE) membranlar

Wang ve diğerleri yaptıkları çalışmada, destek maddesi olarak gözenekli PTFE kullanmasıyla, Nafion/PTFE kompozit membranları hazırlamış ve yakıt hücresinde denemişlerdir. Buna göre kompozit membranların yapısındaki teflon oranının artması membranı daha hidrofobik hale getirmektedir. Bu da yapıda bulunan su miktarının az olması anlamına gelir. Kompozit membran yapısındaki PTFE'nin porozitesi arttıkça, aynı koşullarda yakıt hücresi performansı artmıştır. Aynı koşullarda kompozit membranlı hücre performansı, Nafion 115 membranlı hücre performansından daha iyi, ayrıca aynı koşullarda daha hidrofobik olan kompozit membranın kullanıldığı yakıt hücresi performansı diğerlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir (Wang ve diğerleri, 2006).

Reichman ve diğerleri katı polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri için PTFE membran üzerine çalışmalar yapmışlardır. Membranların karakterizasyon çalışmalarını SEM, EDS, PSD, TGA ve elektrokimyasal metotlarla gerçekleştirmişlerdir. Membranların iyonik

iletkenliğini 3 M sülfürik aside koyup artırmış ve 0,22 S/cm iletkenlik değeri elde etmişlerdir (Reichman ve diğerleri, 2006).

Yamaki ve diğerleri çapraz bağlanmış PTFE membranların yakıt hücrelerine uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Membranlardan elde edilen iyon değişim kapasitesi değerleri 2,9 meq/g civarındadır bu değer sentezlenen membranı Nafion ile karşılaştırılabilir duruma getirmiş ve yakıt hücrelerinde kullanılabilirliğini göstermiştir (Yamaki ve diğerleri, 2004).

Tang ve diğerleri PEMYH'de kullanılan perflurosulfonic asit reçinesi ile kimyasal olarak desteklenmiş PTFE kullanarak membran sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranları karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirip Nafion 211 membran ile karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar sentezlenen membranların yakıt hücrelerinde uygulanabilirliğini göstermiştir (Tang ve diğerleri, 2007).

Zhang ve diğerleri kendi kendini nemlendiren PTFE ve sülfolanmış poly(ether ether ketone)'dan oluşan membranlar üzerine araştırmalar yapmıştır. Sentezledikleri membranları TEM, SEM ve EDS gibi karakterizasyon deneylerine tabi tutmuşlardır. Kendi kendini nemlendiren membran 0,98 V açık hücre voltajında maksimum güç yoğunluğuna 0,8 W/cm² ulaşmıştır. Elde edilen membran 250 saat kullanıma kadar yakıt hücresinde test edilmiş ve özelliklerinde herhangi bir kayıp olmamıştır (Zhang ve diğerleri, 2007).

Poly(ether ether ketone) (PEEK) membranlar

Di Vona ve diğerleri sol-jel prosesi ile üretilmiş SPEEK-titanyumdioksit membranlarını sentezleyip PEMYH'ne uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Membranların karakterizasyon deneylerini termogravimetrik analiz, SEM ve elektrokimyasal empedans ölçümleri ile gerçekleştirmişlerdir. 120 °C'de membranların proton iletkenliğini $5,8 \times 10^{-2}$ S/cm civarında bulmuşlardır bu değer membranları PEMYH uygulamalarında kullanılabilir duruma getirmiştir (Di Vona, 2007).

Carbone ve diğerleri farklı sülfonasyon derecesinde ve sıcaklığında sülfolanmış poly(ether ether ketone) membran sentezlemişlerdir. Bu membranın hazırlanmasında farklı çözücüler kullanmışlardır. Tekli hücre testlerinde farklı H₂/hava oranlarında testler yapıp 80-130

°C’de ölçümler almışlardır. Maksimum güç yoğunluğuna 0,5 Voltta ulaşmışlar ve bu değer 400 mW/cm²’dir (Carbone ve diğerleri, 2006).

Regina ve diğerleri amorf yapıda zirkonyum fosfat sülfonilfosfat ve sülfolanmış poly(ether ether ketone)’dan oluşan membranlar sentezlemişlerdir. Tüm sentezlenen membranların proton iletkenliği, metanol geçirgenliği, su tutma kapasitesi, yüzey analizleri ve mekanik özellikleri ölçülmüştür. Sülfonasyon derecesinin 0,1’den 1,04’e artmasıyla 22 °C’de ve %100 nemlilikte 6×10^{-4} ’den 1×10^{-2} S/cm’ye artmıştır. Sülfonasyon derecesi 0,2 olan membranın seçiciliği Nafion membranın 2,5 katı daha iyi özelliklere sahiptir (Regina ve diğerleri, 2006).

Nagarale ve diğerleri sülfolanmış poly(ether ether ketone) ve polyanilin’den oluşan membranlar sentezlemişlerdir. Sülfonasyon işlemini ticari Victrex çözeltisi ile gerçekleştirip sülfonasyon derecesini ¹H NMR ile bulmuşlardır. Membranlardan elde edilen metanol geçirgenliği değeri Nafion 117 membrana göre yaklaşık 4 kat daha düşük olarak bulmuşlardır (Nagarale ve diğerleri, 2006).

Vona ve diğerleri inorganik polimer olan SiPPSU’yu polyphenylsulfone (PPSU) ana zincirine bağlayıp organik baz olarak sülfolanmış poly(ether ether ketone)’u kullanıp organik-inorganik kompozit membran sentezlemişlerdir. 120 °C’de kararlı bir proton iletkenliği değeri elde etmişlerdir. Bu sıcaklıkta membran kuru iken proton iletkenliği değeri 6×10^{-3} S/cm %50 nemli durumda ise $6,4 \times 10^{-2}$ S/cm olarak bulunmuştur. Bu değerler polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde sentezlenen membranın uygun olduğunu göstermiştir (Di Vona ve diğerleri, 2006).

Polivinil alkol (PVA) membranlar

Lin ve diğerleri PEMYH’de kullanmak üzere polivinil alkol ve poly(styrene sulfonic asitco maleic anhydride)’den oluşan membranlar sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesini, proton iletkenliğini ve su tutma kapasitesini incelemişlerdir. %60 katkılı membran Nafion 115’e göre daha iyi proton iletkenliği ve su tutma kapasitesi göstermiştir. Tekli yakıt hücresi testlerine göre ise membranlardan elde edilen güç yoğunluğu 50°C’de 0,7 W/cm² civarında bulunmuştur (Lin ve diğerleri, 2007).

De Luca ve diğerleri ticari Nafion ile polivinil alkol'den oluşturulan membranların DMYH'inde performans ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. %5 PVA içeren membrandan en yüksek güç yoğunluğunu elde etmişlerdir ki bu değer Nafion 117 membranın yaklaşık %33 daha fazlasıdır (De Luca ve diğerleri, 2006).

Binsu ve diğerleri N-methylene phosphoniz chitosan ve polivinil alkol'den oluşan kompozit membran üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu membranlar, SEM, termal ve mekanik kararlılık, termogravimetrik analiz, dinamik mekanik analiz ve farklı sıcaklıklarda su tutma kapasiteleri ölçümleri gibi karakterizasyon deneylerine tabi tutulmuştur. İletkenlik değerleri Nafion 117 membranla karşılaştırılabilir derecede olmasına rağmen metanol geçirgenliği daha düşük çıkmıştır (Binsu ve diğerleri, 2006).

Wu ve diğerleri polivinil alkol ve p-sulfonate phenolic reçineden oluşan proton iletken membranı sentezlemişlerdir. Belirli sıcaklıklarda elde ettikleri proton iletkenliği değerleri 10^{-2} S/cm civarındadır. İletkenlik ve geçirgenlik oranı yaklaşık 0,97 olarak bulunmuş ve bu değer Nafion membrana göre daha düşük çıkmıştır (Wu ve diğerleri, 2006).

Polistiren membranlar

Chen ve Hong sülfolanmış polistiren/poly(vinylpyrrolidone)/poly(vinylidene fluoride) membranı Nafion membran ile karşılaştırmışlar ve proton iletkenliğinin Nafiona göre daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Chen ve Hong, 2002).

Shin ve diğerleri impregnation yöntemiyle sülfolanmış polistiren (SPS)/polytetrafluoroethylene (PTFE) sentezlemişlerdir. SPS içindeki Stiren/divinylbenzene (DVB) oranı arttıkça iyon değişim kapasitesi değeri, etanol geçirgenliği ve iyon iletkenliği artmıştır (Shin ve diğerleri, 2005).

Chen ve diğerleri, sülfolanmış polistiren (SPS) ve iyon değiştirici reçinelerin SPS'ye çapraz bağlar ile bağlanmasıyla PEMYH için yeni bir kompozit membran sentezlenmiştir. Bu çalışmada kompozit membran için SPS ve reçinenin %50 oranında kullanılması kimyasal denge göstermektedir. Yapılan ölçümler sonucunda kompozit membranın SPS'den daha yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olduğu fakat iyon iletkenliğinin SPS ile aynı olduğu saptanmıştır. Su tutma kapasitesi daha düşük çıkmıştır. Yakıt hücresi için sentezlenen

kompozit membranların çok sağlam bir yapıda ve SPS membranlardan daha fazla kimyasal dayanıklılığa sahiptirler. Bu membranların polarizasyon eğrileri uzun süreli düşüş göstermiştir; SPS membran için hücre potansiyeli %60'a 5 saatte düşmüştür, kompozit membranda ise 340 saatte düşmüştür. Bu azalma oranı ile kompozit membran için yapılan çalışmaların sürdürülmesi ve iyileştirilmesi mümkündür çünkü PEMYH için ucuz bir alternatiftir (Chen ve diğerleri, 2004).

Brijmohan ve Shaw, polistiren, polikarbonat, polisülfon ve polifenilenoksit polimerlerini sülfonasyon işlemine tabi tutmuş ve gerekli bazı işlemlerden sonra ürettikleri membranların karakteristik özelliklerini incelemişlerdir ve Nafion membrana göre kıyaslamışlardır. Çalışmaları sonucunda IEC değeri en yüksek olan, membran sülfolanmış polistiren membrandır (0,2799 meq/g) (Brijmohan ve Shaw, 2006).

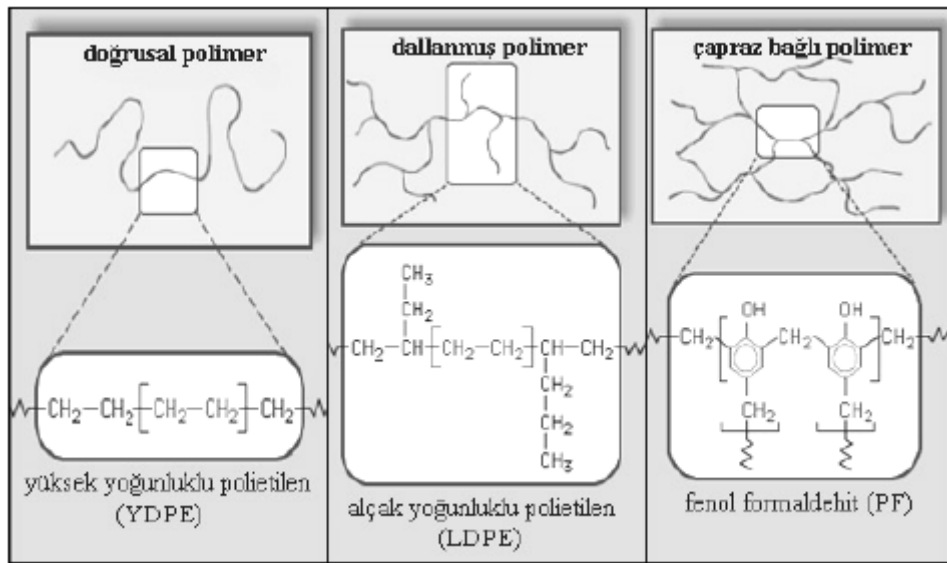
2.9. Polimerler, Sınıflandırılması ve Özellikleri

Polimerler elde edilişlerine, yapılarına, sentez yöntemine, kimyasal bileşimlerine, zincir türüne ve fiziksel yapısına göre altı sınıfa ayrılmaktadır. Bu sınıflar ve alt kategorileri aşağıdaki şekilde verilebilir (Eser, 2010):

- Elde Edilişlerine Göre Sınıflama: Doğal, sentetik ve yarı sentetik.
- Yapılarına Göre Sınıflama: Homopolimer, kopolimer.
- Sentez Yöntemine Göre Sınıflama: Basamaklı, katılma.
- Kimyasal Bileşimlerine Göre Sınıflama: Organik, inorganik.
- Zincir Türüne Göre Sınıflama: Doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı.
- Fiziksel Yapısına Göre Sınıflama: Amorf, kristal, yarı kristal.

Elde edilişlerine göre polimer sınıflandırmasına bakıldığında polimerlerin kauçuk gibi doğal formlarda bulunabildiği gibi sentetik olarak da elde edilebileceği görülmektedir. Doğal polimerlerden kauçukun kükürtlenerek ticari olarak kullanılmasına 1839 yılında Charles Goodyear tarafından başlanmıştır. Diğer doğal polimer örnekleri olarak protein, selüloz ve yün sayılabilir. Sentetik yolla elde edilen polimerlerin çoğunluğunda petrol kullanılmaktadır. Sentetik olarak elde edilen ilk polimer olan bakalit, fenol ve formaldehit sentezinden elde edilmiştir. Doğal polimerler bir takım kimyasal işlemler ile özellik bakımından iyileştirilebilmekte ve bu şekilde yarı sentetik polimerler elde edilebilmektedir. Yarı sentetik polimerlere selülozun nitrolanmasıyla oluşan selüloid örnek olarak verilebilir (Wunderlich, 2005).

Zincir türlerine göre sınıflandırmada aynı tür atomların düz bir zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları ile doğrusal polimerler oluşmaktadır. Doğrusal polimerin zincirindeki atomların aynı tür atomlarla dal şeklinde yeni bir zincir oluşturmasıyla dallanmış polimerler ortaya çıkmaktadır. Çapraz bağlı polimerin oluşmasında ise farklı zincirleri birbirlerine bağlayan dallar bulunmaktadır. Zincir türlerine göre polimer türleri Şekil 2.11’de görülmektedir.



Şekil 2.11. Zincir türlerine göre polimerler (Eser, 2010)

Fiziksel yapıları açısından polimerler üç yapıda bulunmaktadır. Amorf yapıdaki polimerlerin çapraz bağlı bulunmamaktadır. Bu yapıda moleküllerin dağılımı da gelişigüzel şekildedir. Bu polimerlerde kristal bölgelerin olmaması, çekme gerilimine daha dayanıklı olmalarını sağlamaktadır. Amorf polimerlerin ısıtılmaları, onları yoğunluğu yüksek sıvı durumundan akışkan duruma dönüştürür. Bu dönüşümdeki geçiş aralığı T_g (camsı geçiş sıcaklığı) şeklinde tanımlanmaktadır. Fiziksel yapı olarak ikinci tür olan kristal polimerlerde doğrusal zincir bulunmaktadır. Bunun nedeni, dallanmış polimerlerde ve çapraz bağlı polimerlerde zincirlerin kristallenmeyi güçleştirmesidir. Kristal polimerlerin yoğunluğunun ve erime sıcaklığının yüksek olması, işlenebilirliklerini sınırlandırmaktadır. Mekaniksel özellikleri ise iyidir. Birçok polimer yarı kristal yapıdadır. Yarı kristal yapı, polimerin bir kısmının amorf, diğer kısmının ise kristal yapıda olması anlamına gelmektedir. Yarı kristal yapıdaki polimerlerde amorf karakterlerden dolayı T_g gözlenirken kristal karakterler için T_e (erime sıcaklığı) da gözlenmektedir. Polimere sert yapıyı kristallik sağlarken çekme ve gerilme dayanımını da amorf özellikler sağlamaktadır (Eser, 2010).

Endüstride polimerlerin sınıflandırılmasında, polimerin sıcaklığın etkisi altındaki davranışı açısından termoplastik ve termoset gruplandırması yapılmaktadır. Termoplastik polimerler doğrusaldır ve artan sıcaklıkla birlikte yumuşama, düşen sıcaklıkla soğutulduğunda ise sertleşme davranışı gösterirler. Sıcaklıkla yumuşama, soğutuldukça sertleşme davranışı göstermelerinin nedeni yanal bağların zayıf olmasıdır. Termoplastik polimerler, sıcaklıkla biçimlendirilebilen plastikler şeklinde de tanımlanmaktadır. Termoset polimer de termoplastik polimerler gibi ısıtıldıklarında yumuşamakta ve şekillendirilebilmekte, soğuduklarında sertleşmektedirler. Ancak termoplastik polimerlerden farklı olarak tekrar ısıtıldıklarında yumuşamamaktadır. Bunun nedeni kuvvetli yanal bağların olmasıdır. (Vahapoğlu, 2013).

Polimerlerin genel özellikleri, aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Eser, 2010):

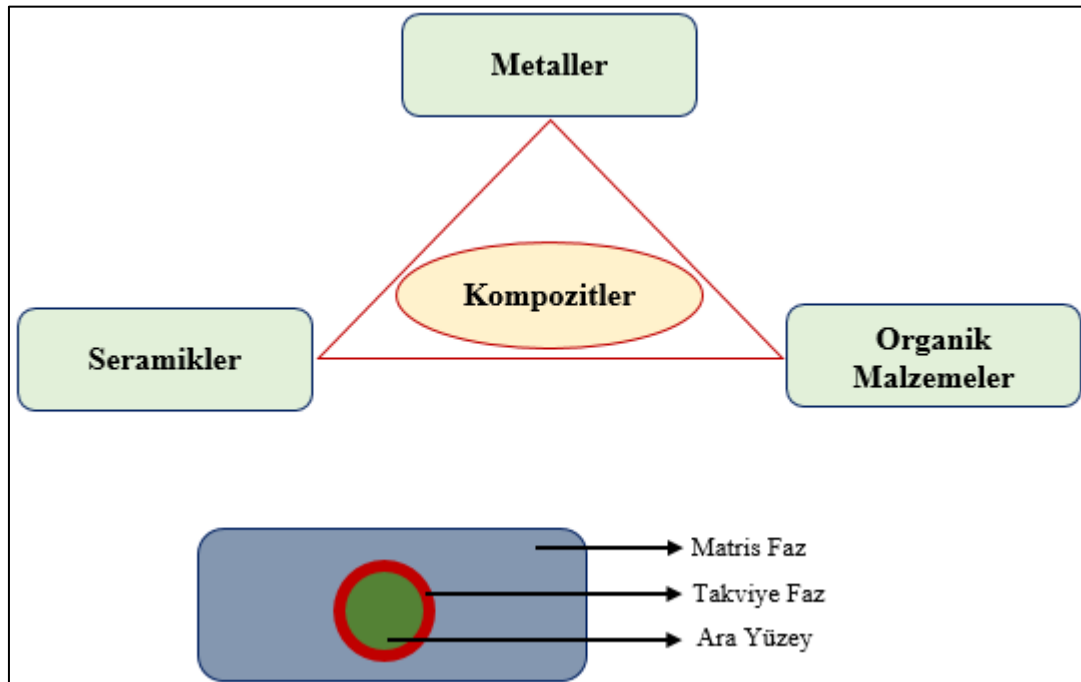
- Genellikle renksizdirler. Renklendirme için farklı renklendiriciler kullanılmaktadır.
- Çevresel etkenler, polimerlerin bozunmasına ve renklerinin solmasına yol açar. Çevresel etkenlerin etkisini azaltmak için uygun stabilizörler ve antioksidanlar kullanılmaktadır.
- Yalıtıcıdır.
- Termoplastik polimerler kırılma için muhtelif katkılarla sert duruma getirilirler.
- Termoset polimerler, termoplastik polimerlere göre daha yüksek ısılarda bozunurlar.
- Termoplastik polimerler çabuk alev alabilmelerine karşılık alev kaynağı uzaklaştırıldığında yanmaya devam etmezler.
- Karbon siyahı gibi bir takım katkıları eklenerek polimerlerin UV ışınlarına karşı dirençli olmaları sağlanabilir.

2.10. Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması

Kompozit kelime olarak, iki veya daha fazla parçadan oluşan bir malzeme anlamına gelmektedir. Kompozit malzemeler özet olarak ‘makro ölçüde birbirinden farklı iki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca bir araya gelmesiyle oluşan malzemeler’ şeklinde tanımlanabilir. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler çoğunlukla özelliklerini korumaktadırlar. Modern kompozit üretimi 1930’lu yıllarda Amerika’da cam elyafın bulunmasıyla başlamıştır. Kompozit malzemelerin en önemli özelliği mikro düzeyde homojen olmasıdır (Kaya, 2016).

Farklı özelliklerdeki iki maddenin homojen ya da heterojen karışımından oluşan ve her iki maddenin de sahip olduğu özellikleri üzerinde taşıyan malzemelere genel olarak kompozit adı verilir. Örneğin metal-metal, metal-ametal, metal-seramik, metal oksidi- metal oksidi, metalik oksidi-seramik ve seramik-seramik türü kompozitler ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılmaktadır. Her kompozit malzeme için karışan madde miktarları birbirinden farklıdır. Karışımında daha çok bulunan maddeye dağıtıcı faz (matris), daha az olana ise dağılan faz denir. Dağılan fazın partikül büyüklüğüne bağlı olarak değişik kompozitler hazırlanmaktadır. Dağılan fazın partikül boyutu 1-100 nm arasından ise nanokompozitler, daha büyük ise sırayla mikro- ve makrokompozitler söz konusudur. Dağıtıcı faz olmadan dağılan fazı nanometre büyüklüğünde parçacıklara ayırmak olanaksızdır. Partiküller arasındaki büyük çekme kuvvetleri bu parçalanmayı engellemektir. Bu kuvvetleri elimine etmek için partiküller arasına girebilecek ikinci bir maddeye gerek vardır. Bu madde bir adsorplayıcı ve polimerler gibi dağıtıcı olabilir (Eser, 2010).

Kompozit malzemeler (Şekil 2.12), yüksek dayanıma, yüksek sertliğe, düşük yoğunluğa, yüksek yorulma dayanımına, yüksek korozyon direncine ve istenen yönde termal özelliklere sahiptir. Ancak yüksek maliyete sahip olması, işleme güçlüklerinin bulunması, geri dönüşümün genellikle olmayışı, bazı kompozitlerin üretiminin zorluğu, çözücülere ve neme karşı hassasiyet göstermeleri gibi özellikleri dezavantaj olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.12. Kompozit malzemeler (Kaya, 2016)

Kompozit malzemelerin genel kullanım amacı, geleneksel malzemelerin mukavemet, korozyon dayanımı, termal dayanımı, elektrik ve akustik iletkenlikleri, ağırlıkları, estetik görünümleri ve fiyatları gibi özelliklerden birinin veya birkaçının iyileştirilmesidir. Kompozit malzemelerde ana malzeme ve takviye malzeme için genel olarak seramik, cam, plastik ve metal kullanılmaktadır.

Kompozit malzemelerle ilgili en yaygın sınıflandırma, matris ve takviye malzemelere göre yapılan sınıflandırmadır (Kaya, 2016: 40):

Kompozit malzemelerin matris malzemeye göre sınıflandırması: Kompozit malzemenin üretim ve kullanım amaçlarına göre matris malzemeler polimer, seramik veya metal olabilmektedir. Metal matrisli kompozit malzemeler; ana malzemeleri çeşitli metal ve metal alaşımı olan kompozitlerdir. Bu kompozitlerde metal esaslı yapı içine gömülen ikinci faz (takviye), değişik geometrik şekilde olabilir. Metal esaslı malzemeler takviye edildikleri malzemelere göre üstün özelliklere sahiptir. Seramiklerin yüksek elastiklik modülü ile metallerin plastik şekil değiştirme özellikleri bir araya getirilerek aşınmaya dayanıklı ve gerilme mukavemeti yüksek malzemeler elde edilebilir. Seramik matrisli kompozit malzemeler; seramik malzemeler, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve hafif oldukları ($d= 1,5 - 3,0 \text{ gr/cm}^3$) için oldukça kullanışlıdır. Seramik esaslı kompozit malzemeler genellikle yüksek sıcaklıkta çalışması gereken parçalar için kullanılırlar. Sert ve kırılgan olduklarından çok düşük süneklik ve tokluğa sahiptirler ayrıca termal şoklara karşı dayanıksızdırlar. Bu nedenle çoğunlukla liflerle takviye edilirler. Buna karşılık çok yüksek elastiklik modülüne ve çok yüksek çalışma sıcaklıklarına sahiptirler. Seramik kompozitler, yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca elektriksel olarak çok iyi yalıtkan özelliği gösterirler.

Termoset matrisler; lif takviyeli kompozit yapımında daha fazla kullanılır ve sıvı halde bulunurlar, katılaştırıcı ilavesi ile önce jel haline gelir ve sonra da katılırlar. Termoset reçineler izotropiktirler. Lif takviyeli kompozit yapımında genellikle düşük viskozitede olmaları tercih edilir. Poliamidler, plastikler arasında olan, şekil verilebilen, ısı direnci en yüksek polimerlerdir (Itoh ve diğerleri, 2002).

Kompozit malzemelerin takviye edici malzemeye göre sınıflandırması: Takviye edici malzemelere göre elyaf takviyeli, parçacık takviyeli, tabakalı ve karma Kompozitler olmak üzere dört alt grupta sınıflandırılmaktadır (Kaya, 2016).

- Kompozit malzemelerin en yaygın türü elyaf takviyeli kompozitlerdir. Elyaf takviyeli kompozitlerde takviye malzemesi olarak ilk sırayı cam almıştır. Matris malzeme olarak plastik reçineler en fazla kullanılan tür olup bunlardan da polyester ucuzluğu sebebiyle ilk sırayı almaktadır. Lif takviyeli kompozit malzemelerde bileşen malzemeler, moleküler boyutta birbirinden farklıdır ve mekanik olarak birbirinden ayrılabilirler. Matris (reçineler) termoset veya termoplastik olabilir. Takviye lifleri, uzun liflerden, dokuma kumaş, kısa kesilmiş lifler vb. değişik formlarda olabilirler. Her biçim ayrı özelliklerle sonuçlanır. Kompozit malzemenin özellikleri, liflerin kompozit içerisinde nasıl uzandığına bağlıdır.
- Parçacık takviyeli kompozitlerde takviye malzemesinin boyutları, takviye malzeme özelliklerinin, kompozit malzemeye olan katkısını belirler. Parçacıklar, çoğunlukla kompozitin sertliğini artırmada etkili fakat dayanımı artırmada fazla bir etkiye sahip değildir. Parçacık dolgular, her ne kadar yaygın olarak fiziksel ve mekanik özellikleri artırmak için kullanılsa da birçok durumda sadece maliyeti azaltmak için kullanılırlar.
- Parçacık dolgulu malzemede performansı etkileyen çok değişik unsurlar vardır. Bunların içinde, parçacık boyutları boyut dağılımları, yüzey enerjileri, hacimsel oranlar, homojen dağılıp dağılmadıkları, eksen oranı kompozit özelliklerini etkiler.
- Tabakalı kompozit yapı en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan kompozit yapı tipidir. Farklı elyaf yönelimlerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değerleri elde edilir. Isı ve neme karşı dayanıklı yapılardır. Metallere göre hafif ve aynı zamanda mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir. Pek çok katmanlı kompozit düşük maliyet, yüksek dayanım veya hafifliğini korurken, aşınma direnci, gelişmiş görünüm ve mükemmel ısıl genleşme özelliklerini kapsamaktadır.
- Karma kompozitler; aynı kompozit yapıda iki ya da daha fazla takviye elemanı çeşidinin bulunması olasıdır. Bu tip kompozitlere “hibrid kompozitler” denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır. Örneğin, kevlar ucuz bir elyafdır ancak basma mukavemeti düşüktür. Grafit ise; düşük tokluğa sahip, pahalı ancak iyi basma mukavemeti olan bir elyaf. Bu iki elyaf kullanılarak tasarlanan hibrid kompozitin tokluğu grafit kompozitten iyi, maliyeti düşük ve basma mukavemeti de kevlar elyafı kompozitten daha yüksek olmaktadır.

2.11. Polimerik Kompozitler

Polimer kompozitler, cam elyafıyla takviyelendirilen polyester reçinelerin karışımıdır. Cam elyafı ile polyester reçineye istenilen sertliği oluşturmak gibi bir takım fiziksel özellikler kazandırılmaktadır. Son yarım yüzyıla damgasını vuran polimer kompozitler, bugün endüstride dallarına hakimiyetin yanında, sosyo-ekonomik ortamın da vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Tüm kara, hava ve deniz taşıtlarının çoğu unsurları, tekstil, boya, inşaat, elektrik-elektronik, gıda, ambalaj, tıp ve diğer bir çok teknoloji ürünlerindeki geniş kullanım alanları polimer kompozitleri günlük yaşamla bütünleştirmektedir. Bu hızlı yayılımın kökeni, polimer kompozitlerin organik kimyasal temel yapılarından kaynaklanmaktadır (İçli, 2006).

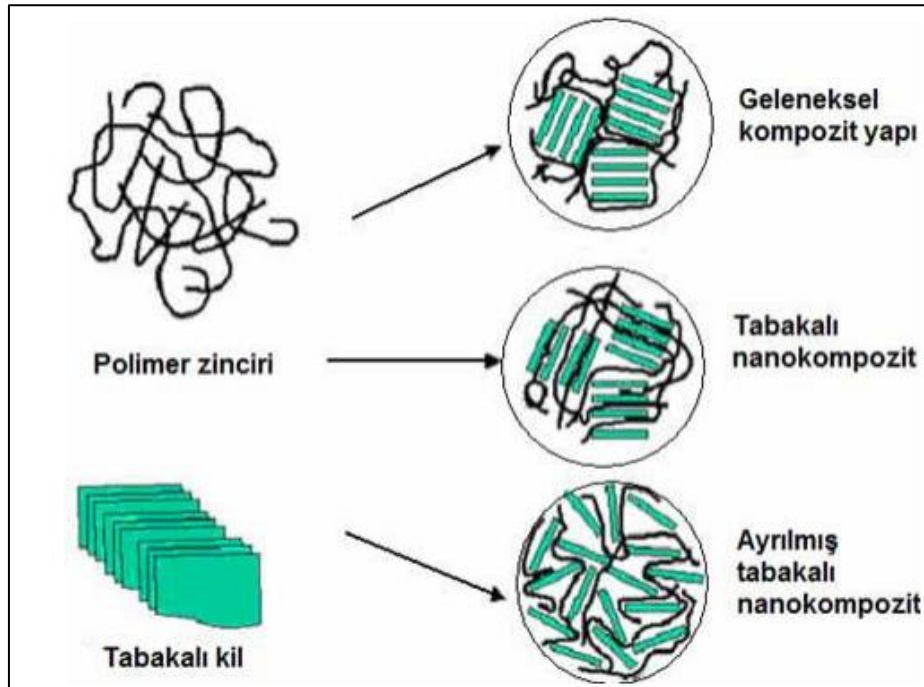
Polimer kompozitleri iki ana kategoride incelemek mümkündür. Bunlar parçacık dolgu ve sürekli elyaf kompozitleridir. Özellikle sürekli elyaf içeren kompozitler yüksek performans istenen alanlarda giderek daha çok kullanılmaktadır. Malzemede yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre şartlarına (nem, güneş ısıları, gibi) dayanıklılık, darbe dayanımı, sertlik gibi günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında daha bilimsel bir dille ısısal genleşme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğilme dayanımları ve benzeri değerlerin uygunluğu aranır. Bütün istenen özellikleri tek bir metal, seramik veya polimer malzemede bulmak son derece ender rastlanan bir olaydır. 1950'lerden beri polimer kompozitler çok önemli bir boşluğu doldurmuştur. Bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, yapay kemik gibi maliyetin yüksekliğinin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayii, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru, ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda işlev görmektedirler (Usta ve Şıpka, 2006).

Kompozit malzemelerde polimer esaslı matrislerin yanı sıra metal, seramik türevi malzemeler de matris olarak kullanılmaktadır. Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması dolayısıyla kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi ya da mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır. Polimerler genel olarak fiberler ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Fiber takviyeli polimerik kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler

ile takviye edilebilmektedir. Fakat günümüzde polimer matrisler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük kil yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir. Endüstriyel termoplastik ve termoset polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi için araştırma çalışmaları, hızla artarak devam etmektedir. Özellikle poliolefinler (PE, PP) gibi apolar yapıları polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında büyük zorluklar bulunmaktadır (Şen ve diğerleri, 2010).

2.12. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları

Polimer nanokompozitlerin temel üstünlüğü nanometre boyutunda istenilen makroskopik özelliklerin oluşturulmuş olma kapasitesidir. Birçok polimer nanokompozitler, nanometre ölçütündeki tanecik boyutları, nitelik ve şekil özellikleri ile oynanılarak elde edilmektedir, Bunlara kil-polimer nanokompozitler, metal- polimer nanokompozitler ve karbon nanotüp polimer nanokompozitler örnek olarak sayılabilir (İçli, 2006).



Şekil 2.13. Kil tanecikler ile takviye edilmiş polimerik kompozit yapı (Şen ve diğerleri, 2010).

Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde önemli çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlar, eriyik harmanlama, yerinde polimerizasyon ve diğer tekniklerdir. Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir (Park ve diğerleri, 2001). Birçok araştırmacı tarafından genellikle eriyik harmanlama, ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama yöntemlerinin birleşimi genel olarak tercih edilmektedir. İstenen özellikte polimer matrisli nanokompozit numune elde edebilmenin ön koşulu taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır. Polimerik nanokompozit malzeme üretebilmek için, polimer matrisin nano boyuttaki çeşitli malzemeler ile takviye edilebileceğinden yukarıda bahsedilmiştir. Örneğin, doğal olarak tabakalı yapıda olan kilin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Geleneksel kompozitlerde polimer kilin birim hücre aralığına çok girmez. Tabakalanmış nanokompozit tipinde polimer matrisi içine eklenen organokiller kristalografik olarak görünür. Bu tür nanokompozitlerde polimerin bir veya birkaç moleküler tabakası kilin basal aralığına girer. Ayrılmış tabakalı nanokompozitlerde silikat tabakaları polimer matrisinde tek tek disperse olmuşlar, pul pul dağılmışlardır. Kilin kristal tabakaları tamamen polimer matrisi içinde dağılır (İşçi, 2007).

2.12.1. Kullanım alanları

Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır (Şahmetlioğlu ve diğerleri, 2007). Bu avantajlarından dolayı birçok sektörde kullanılmaktadır. Bu sektörler uçak sanayi, elektronik sanayi, enerji sanayi, bio mühendislik uygulamaları, ilaç sanayi ve savunma sanayi örnek olarak verilebilir.

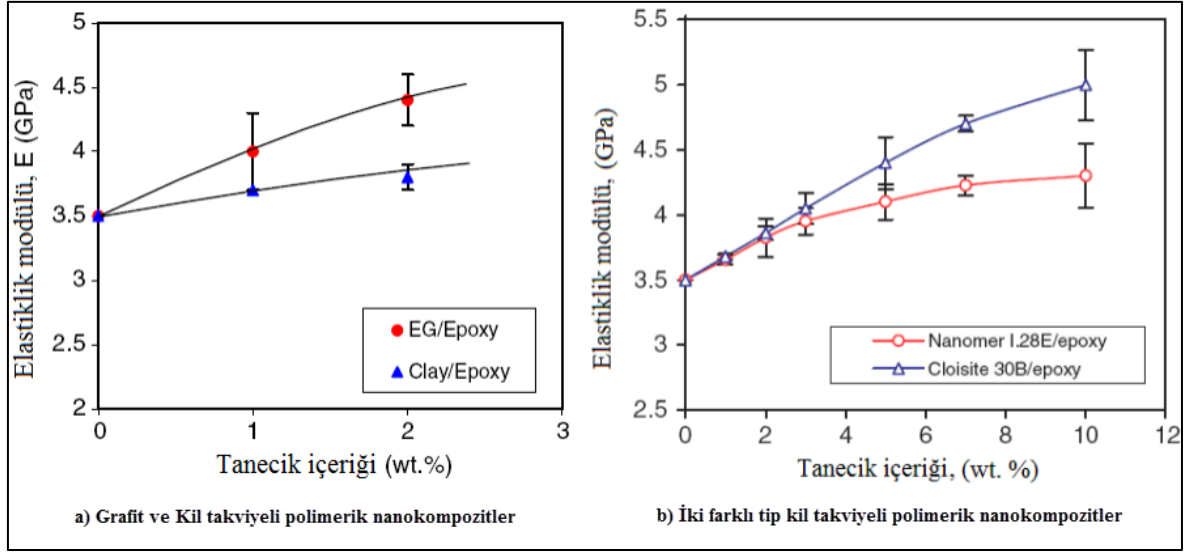
Polimerik kompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen kil-polimer nanokompozitleri organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir (İşçi, 2008). Yapılan birçok çalışma sonucunda, polimerik nanokompozitler günümüzde

otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu kullanıma dış şasi paneli örne olarak gösterilebilir. Çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadır. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistör, kapasitör, sensör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır. Sağlık sektöründe de yoğun bir şekilde polimerik nanokompozit geliştirme ve kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır. N-İzopropil akril amid proteinler, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla da kullanılmaktadır. Ülkemizde nanoteknoloji en çok bu tür akıllı polimer olarak adlandırılabilen polimerleri geliştirme, akıllı moleküllerle tepkime türünü kontrol altında tutma şeklinde gelişmektedir. Bazı araştırmacılar da nano tanecik şeklinde polimerleri hazırlayarak gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler (Şen ve diğerleri, 2010).

2.12.2. Malzeme özellikleri

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede geliştirilmiş mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedirler. Benzer şekilde, nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısı kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır. İlk olarak Toyota araştırma geliştirme grubunun, poliamid-6 ve montmorillonit kullanarak oluşturduğu polimer nano kompozit malzemenin mekanik ve bariyer özelliklerinde çok önemli gelişmeler sağlanmıştır. Takviye fazının elastiklik, ısı genleşme gibi fiziksel özellikleri kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca ana yapı içerisindeki parçacık büyüklüğü de kompozitin mukavemetini etkiler. Parçacık takviyeli kompozitler ana yapıya göre oldukça yüksek mukavemet özelliği gösterirler (Şen ve diğerleri, 2010).

Elastik modülünün nanokompozitin tanecik içeriğine bağlı olarak farklı değişimleri Şekil 2.14a ve Şekil 2.14b’de verilmiştir.



Şekil 2.14. Elastiklik modülünün nanokompozitin tanecik içeriğine bağlı değişimleri (Yasmin ve diğerleri, 2006a; Yasmin ve diğerleri, 2006b).

Yasmin ve diğerleri (2006a, 2006b) tarafından yapılan çalışmalarda polimerik nanokompozit malzemelerin elastiklik modülünün kompozit içerisindeki tanecik miktarına bağlı artan bir değişimi olduğu ortaya konulmuştur. Her iki çalışmada matris malzemesi olarak epoksi reçine kullanılmıştır. Fakat, nano takviye tanecikleri olarak ilk çalışmada (2006a) grafit ve kil kullanılarak üretilen iki farklı polimerik kompozitin elastiklik modülleri karşılaştırılmıştır (Şekil 2.14-a). İkinci çalışmalarında (2006b) ise matris farklı üreticiler tarafından üretilen iki farklı nanokil tanecikleri ile takviye edilmiştir (Şekil 2.14-b). Her iki şekilden polimerik nanokompozitin elastiklik modülünün artan tanecik içeriği ile arttığı açıkça görülmektedir.

3. PEM YAKIT HÜCRELERİ

3.1. Tarihsel Gelişimi

3.1.1. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi

Yakıt hücrelerinin uzun bir geçmişi vardır. 1838 yılında William Grove tarafından geliştirilen gaz pilleri teknik açıdan hidrojen ve oksijen ile çalışan voltaik piller olsa da modern yakıt hücrelerinin atası oldukları kabul edilir (Güneş, 2015). Sistemde sülfürik asit içerisine daldırılmış tüplerin içindeki hidrojen ve oksijen gazları su oluşturmak üzere ayrı ayrı reaksiyona girerek elektrokimyasal bir pil oluşturur. İcat edildiği dönemde “gaz pili” olarak adlandırılan bu buluş, daha sonra hidrojen ve oksijenin sürekli beslenmesi ile sürekli olarak akım üreten modern yakıt hücrelerine evrilmiştir. 1870 yılında Jules Verne tarafından yazılan “Denizler altında yirmi bin fersah” isimli romandaki “Nautilus” isimli denizaltıda kullanılan enerji kaynağı yakıt hücrelerinin bir benzeri olarak tarif edilmektedir (Verne, 2006). Yakıt hücresi terimi (Fuel cell) ilk kez 1889 yılında Charles Langer ve Ludwig Mond tarafından kullanılmıştır. Langer ve Mond kömür gazı ile çalışan yakıt hücresi geliştirmek için uğraş vermiş ancak aynı dönemde içten yanmalı motorların geliştirilmesi nedeniyle çalışmaları gölgede kalmıştır (Güneş, 2015).

Langer ve Mond çalışmalarında, yakıt hücresinin geleceği için çok önemli bazı tasarımsal değişiklikler yapmışlardır. Elektrolit olarak gözenekli ve iletken olmayan bir diyafram kullanmışlar ve elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak için perfore platin levhalar kullanarak yakıt hücrelerinde katalizör kullanımını yaygınlaştırmışlardır. Günümüz yakıt hücreleri büyük ölçüde Langer ve Mond tarafından geliştirilen bu tasarıma benzemektedir. 1902 yılında J. Reid bazik (alkali) yakıt hücresinin patentini almıştır ancak bu tip yakıt hücreleri F. Bacon tarafından 1939 yılından başlayarak geliştirilmiş ve gerçek anlamda uygulama sahası bulan ilk yakıt hücresi tipi olmuştur (Güneş, 2015).

3.1.2. PEM yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi

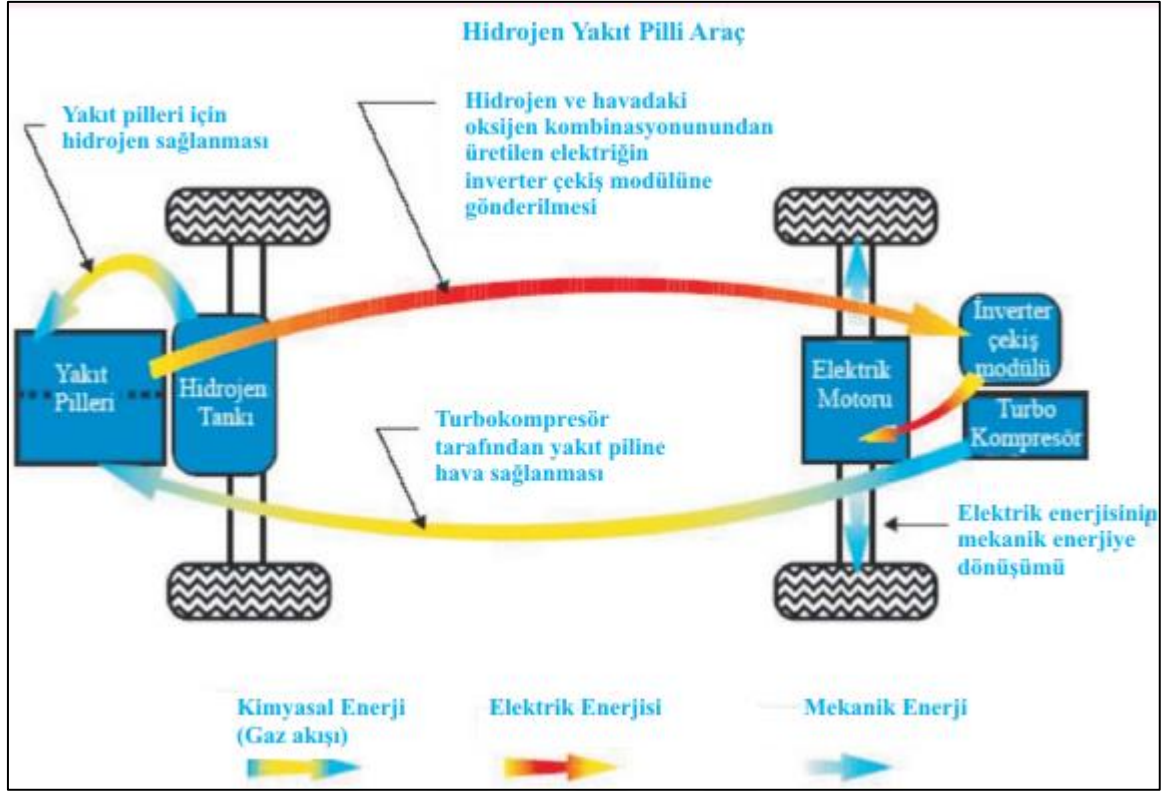
PEM tipi yakıt hücresi teknolojisi, 1960’lı yılların başlarında, General Elektrik uzmanları Thomas Grubb ve Leonard Niedrach’ın çalışmaları sonucunda keşfedilmiştir. Geliştirilen bu ilk ünite, su ve lityum hidrat karışımının ürettiği hidrojen ile çalışmaktaydı. Bu yakıt karışımı, kullanıldıktan sonra atılabilen ve personele kolaylıkla ulaştırılabilen metal bir kap

içerisinde tutuluyordu. Hücre küçük ve taşınabilirdi, fakat platin katalizörü oldukça pahalıydı (Bıyıkoglu, 2003).

Üretilen PEM yakıt hücresi ilk kez NASA'nın "Gemini" uzay aracında kullanılmış ve personelin su ihtiyacı da buradan karşılanmıştır. General Elektrik sonraki yıllarda da bu konudaki çalışmalara devam etmiş ve PEM yakıt hücrelerini yeniden tasarlayarak farklı modeller geliştirmiştir. 1970 yıllarında PEM yakıt hücreleri için su elektroliz teknolojisini geliştirmiş ve ABD donanmasına oksijen üretim santrali kurmuştur. 1980'li yılların başında ise İngiliz Kraliyet Donanması, kendi denizaltı filosu için bu teknolojiyi uyarlamıştır. Dünya üzerinde yer alan pek çok laboratuvar da PEM yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır (Bayrak, 2011).

Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Texas A&M Üniversitesi 1980'li yılların sonları ve 1990'lı yılların başlarında, PEM yakıt hücreleri için gerekli olan platin miktarını azaltma amacıyla deneysel araştırmalar yapmışlardır. Son zamanlarda ise PEM geliştiricileri, elektroliti güçlendirmek amacıyla hücrelerinde hava geçirmez malzeme olan "Gore-Tex"i kullanmaya başlamışlardır (Bıyıkoglu, 2003).

2003 yılında mali desteği Almanya tarafından sağlanan, otomobillerde hidrojen teknolojisinin geliştirilmesi amacıyla kurulmuş CEP (Temiz Enerji Birliği) Aral, BMW, Daimler Chrysler, Ford, GM/Opel, Hydro, Linde Vattenfall Europe ve Berlin Transit Authority firmalarını bir araya getirmiştir. Projede içten yanmalı hibrit motorların direk hidrojenle ve/veya PEM yakıt hücreleriyle çalıştırılması amacıyla çalışmalar yapılmakta olup bu işlem içten yanmalı motorlar yerine adım adım PEM yakıt hücreli güç üretim sistemlerine geçişi öngörmektedir. CEP programına uygun olarak Ford tarafından geliştirilen bir PEM yakıt hücreli araç (Ford Focus FCV) aşağıda görülmektedir (Bayrak, 2011).

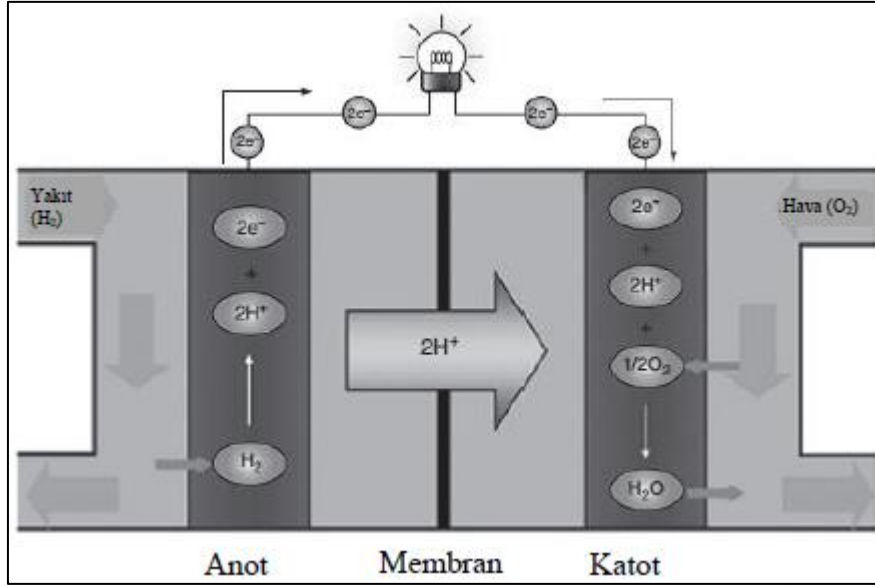


Şekil 3.1. PEM yakıt hücreli aracın genel çalışma prensibi (Şenol ve diğerleri, 2006)

PEM yakıt hücrelerinde son on yılda daha birçok yenilik sağlanmış olsa da, yüksek maliyet ve uzun vadede performansın sürekliliği gibi problemler ticarileşmenin önünde engel olarak durmaktadır (Wang, 2011).

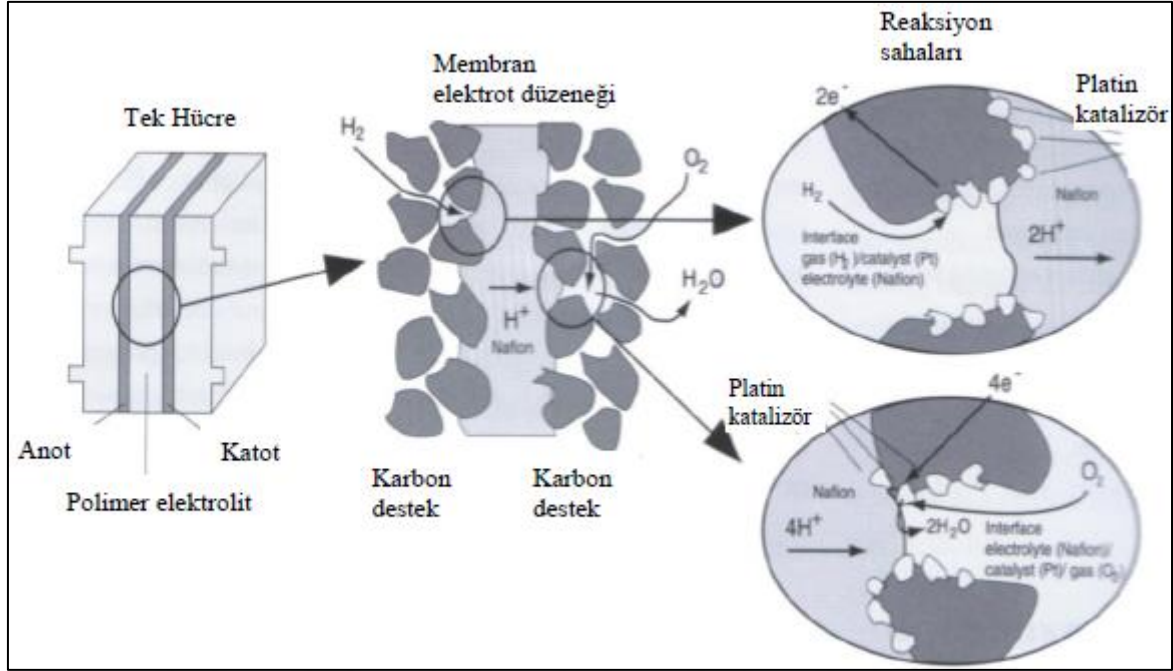
3.2. PEM Yakıt Hücreleri ve Teknik Özellikleri

Bilimsel literatürdeki yaygın görüş yakıt hücresi teknolojisinin en gelişmiş formunun PEM yakıt hücresi olduğu yönündedir. PEM yakıt hücreleri yoğun (kompakt) yapıları nedeniyle kara taşıtlarından cep telefonlarına kadar çok geniş bir boyut aralığında kullanılabilir durumdadır. Diğer yakıt hücre tiplerinin kendilerine has avantajları spesifik uygulama sahaları yaratsa da, ulaşım gibi geniş kitleleri ilgilendiren önemli uygulama alanlarında karşılaşılan enerji sorunlarına çözüm sunabilecek tek yakıt hücre tipi PEM yakıt hücresidir (Wang, 2011).



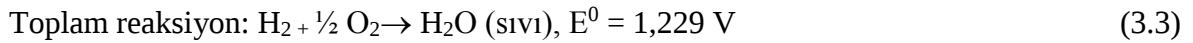
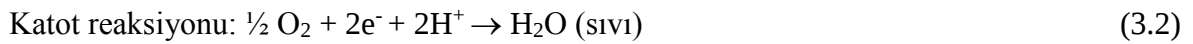
Şekil 3.2. PEM yakıt hücresinin çalışma şeması (Güneş, 2015)

PEM yakıt hücresinin avantajları büyük ölçüde kullanılan elektrolitten kaynaklanır; elektrolitin sıvı yerine katı olması sızıntı ve korozyon gibi problemleri ortadan kaldırırken membranın ince yapısı anottan katoda iyon taşınımının daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Sonuç olarak diğer yakıt hücre tiplerine kıyasla çok daha küçük bir hacimde daha yüksek performans eldesi mümkün hale gelir. PEM yakıt hücrelerinde diğer yakıt hücrelerinde olduğu gibi temel reaksiyon hidrojen ile oksijenin su oluşum reaksiyonudur. PEM yakıt hücresinin rolü bu reaksiyonu birbirini tamamlayan iki yarı reaksiyona ayırarak elektron alışverişini elektrik akımına çevirmektir. Anotta hidrojen gazı (H_2) elektron vererek protonlara (H^+) yükseltgenirken katotta oksijen (O_2) elektron alarak oksijen anyonuna (O^{2-}) indirgenir. Elektron alışverişi anottan katoda iletken bir dış devre yardımıyla gerçekleşirken, yük dengesi de protonların anottan katoda proton iletken zar boyunca taşınması ile gerçekleşir. PEM yakıt hücrelerinde elektrolit olarak ticari adı Nafion olarak bilinen membran elektrolit kullanır. Membran elektrolit poli-perflorokarbon sülfonattan oluşur. (Güneş, 2015).



Şekil 3.3. PEM yakıt hücresi ve içinde gerçekleşen reaksiyonlar (Güneş, 2015).

Nafion membran gazlara karşı geçirgen değildir, ancak su ile doyurulduğunda iyon değişimi yoluyla hidrojen katyonlarını (proton) iletebilme özelliğine sahiptir. Polimer membran, gözenekli ve elektriksel iletkenliği yüksek iki elektrot arasında sıkıştırılmıştır. Elektrotlar genelde karbon bazlı gözenekli malzemelerden oluşturulur. Elektrotlar ile polimer membran arasındaki arayüzde katalizör partiküllerinden oluşan bir tabaka vardır. PEM Yakıt hücresinde meydana gelen yarı reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Güneş, 2015):



PEM yakıt hücresini benzersiz kılan özellik, düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri içinde katı bir elektrolit kullanan (PEM) tek yakıt hücresi tipi oluşudur. PEM yakıt hücresinin en önemli bileşenlerinden biri olan nafion membran, elektriksel olarak tamamen yalıtkan olup sadece artı yüklü protonları iletebilme özelliğine sahiptir. Nafion membran aynı zamanda gazlara karşı da geçirimsiz olmalı ve gaz geçişine (gas crossover) izin vermemelidir. Nafion membranlar yüksek sıcaklıklarda proton iletebilme özelliklerini kaybederler. Bu nedenden dolayı PEM yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı 90 °C altındadır. Diğer yandan elektrotlarda

yürüyen reaksiyonların kinetik hızı düşük sıcaklıklarda oldukça yavaştır. Bu şartlarda reaksiyonu hızlandırmak ve aktivasyon kayıplarının önüne geçebilmek için platin gibi pahalı katalizörlerin kullanılması gerekir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrolit ile membran arasındaki arayüzde yer alan katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşir. Anotta hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir. Membranın bir yanından beslenen hidrojen gazı, katalizör yüzeyinde zayıf HPT bağları oluşturarak proton ve elektronlara ayrılır. Hidrojenin ayrışmasından açığa çıkan protonlar (H^+) iyon değişim özelliği bulunan membran yoluyla, elektronlar ise elektrotlar, akım kolektörleri ve dış devre üzerinden membranın diğer yanındaki elektrotta doğru hareket ederler. Elektronlar bu elektrot ile membran arasındaki katalizörün yüzeyinde polimer membran yoluyla gelen protonlarla ve beslenen oksijen gazıyla karşılaşır. Oksijenin iki proton ve iki elektron alarak suya indirgendiği bu elektrot hücrenin katodunu oluşturur. Reaksiyon sonucu oluşan su sistemden uzaklaştırılır. Eş zamanlı yürüyen iki yarı reaksiyonun toplamında hidrojen ve oksijen gazlarının reaksiyonu ile su ve ısı oluşurken, dış devreden geçen elektronlar doğru akım üretir (Güneş, 2015).

3.3. PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

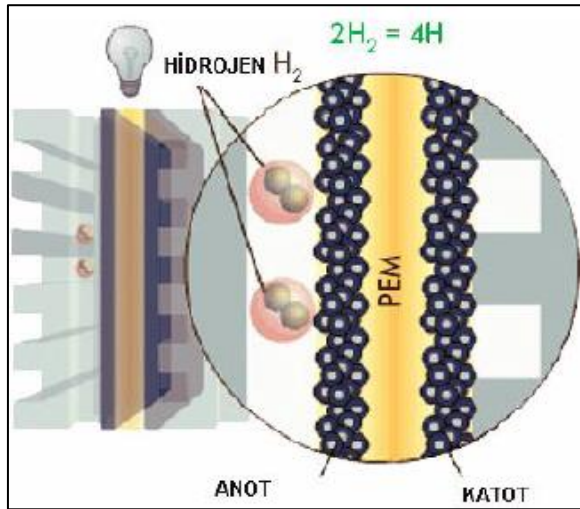
Proton Değişimli Membran (Proton Exchange Membrane-PEM) yakıt hücresi temel olarak bir katı polimerik membran (zar) ve karbon esaslı elektrotlardan oluşmuş en yaygın kullanım olanağı bulan hücre tipidir. Polimer elektrolitli membran yakıt hücresi olarak ta isimlendirilen bu tip hücreler özellikle portatif güç ve ulaşım uygulamalarında kendilerine ciddi bir yer edinmişlerdir. Hücrede kullanılan membran genellikle poli-perflorosulfonik asit veya Nafion'dur. Bu membrandan protonlar geçebilmesine rağmen elektronların geçişi mümkün değildir (Bayrak, 2011).

PEM yakıt hücrelerinin işletim sıcaklığı 20-100 °C aralığında olup bu sıcaklık aralığı hücre içi kimyasal reaksiyonların istenilen hızda gerçekleşmesi için yeterli değildir. Bu nedenle reaksiyonları hızlandırmak için elektrotların membrana bakan yüzleri ince platinyum tabakaları (katalizör) ile desteklenmektedirler. Ancak yakıt olarak kullanılan hidrojenin içerisinde CO safsızlıkları bulunuyorsa bu durumda anot tarafında katalizör olarak Pt-Ru (platinyum-rutenyum) alaşımı kullanılır. Hücrede görülen elektrokimyasal reaksiyonlar bu katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşir.

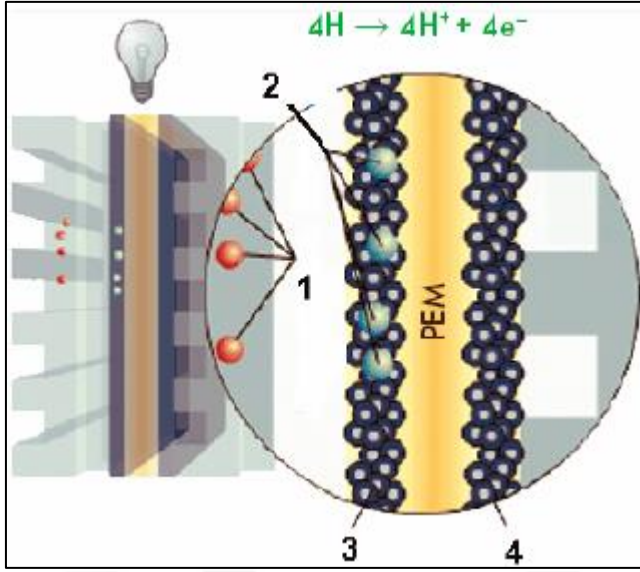
PEM yakıt hücresinde hidrojen ve oksijen anot ve katot katalizör tabakasına gaz akış kanalları ve gaz difüzyon tabakası aracılığıyla taşınır. Ürün olarak ortaya çıkan su ise gaz difüzyon tabakası ve akış kanallarınca hücre dışına gönderilir. Katalizör tabakalarda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu ise güç ve atık ısı elde edilir. Gaz reaktantların akış kanallarından katalizör tabakalara, fazla suyun ise katalizör tabakalarından akış kanallarına ulaşabilmesi için gaz difüzyon kanalları yeterli miktarda açık gözeneğe sahip olmalıdır (You and Liu, 2006).

Üzerinde en çok araştırma yapılan yakıt hücrelerinden olan PEM ile ilgili araştırmalar sonucunda geçmişten bugüne katalizör kullanım oranları düşürülmüş, CO'nun zehirlenme etkisi seçici katalitik oksidasyon kullanılarak azaltılmış ve güç artışı sağlanmıştır. Araştırmalar sonucunda PEM yakıt hücrelerinin maliyetleri giderek azalmakta ve her geçen gün diğer sistemlerle daha iyi rekabet edebilir hale gelmektedir (Bıykoğlu, 2003).

PEM yakıt hücresinin çalışma prensibine göre anot tarafı gaz akış kanalından beslenen hidrojen gazı anot yüzeyinde atomlarına ayrışır, katalizör yüzeyinde zayıf H-Pt bağları oluşturarak proton ve elektronlarına ayrılır. Bu elektrot yükseltgenme yarı reaksiyonunun gerçekleştiği yer olduğu için anot olarak adlandırılır (Bayrak, 2011).

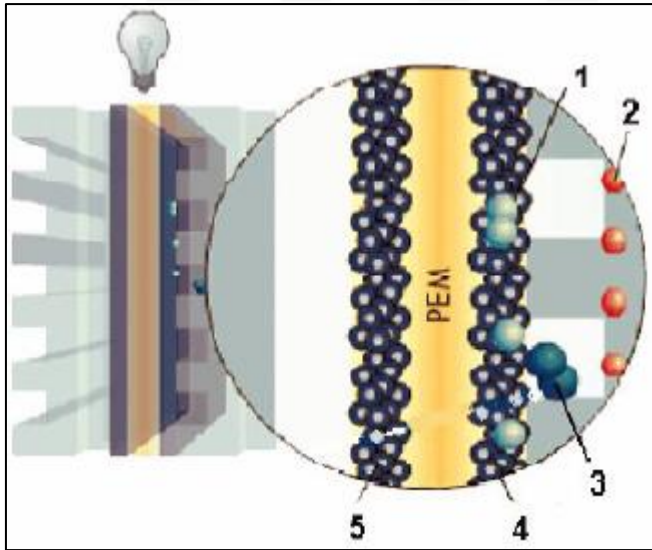


Şekil 3.4. Hidrojen moleküllerinin anot yüzeyinde atomlarına ayrışması (Bayrak, 2011)



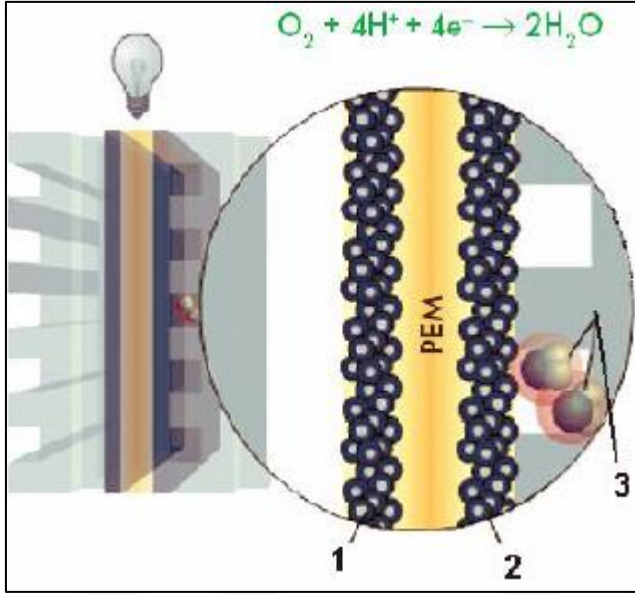
Şekil 3.5. Katalizör desteği ile hidrojen atomlarının proton ve elektronlarına ayrışması 1) elektron 2) proton 3) anot 4) katot (Bayrak, 2011)

Hidrojenin ayrışması ile açığa çıkan protonlar iyonik geçirgenliği bulunan membran içerisinde, elektronlar ise elektrotlar, akım kolektörleri ve dış elektrik devresi üzerinden membranın diğer yanındaki katot elektrota hareket ederler.



Şekil 3.6. Protonların membranın içerisinde geçerek katot katalizöründe toplanması 1) proton 2) elektron 3) oksijen 4) katot 5) anot

Elektronlar bu elektrot ile membran arayüzünde yer alan katot katalizörün yüzeyinde membran içerisinde gelen protonlarla ve katot tarafı gaz akış kanalından beslenen oksijen gazıyla karşılaşırlar.



Şekil 3.7. Oksijen, proton ve elektronların katot katalizörü desteğiyle reaksiyona girerek su oluşturmaları 1) proton 2) katot 3) su

Burada oksijen iki proton ve iki elektron alarak suya indirgenir. Reaksiyon sonucu oluşan su beslenen oksijen gazının da yardımıyla hücreden uzaklaştırılır. Aynı anda gerçekleşen bu iki yarı reaksiyonun toplamında hidrojen ve oksijen gazlarının reaksiyonu sonucu su ve ısı açığa çıkarken, dış devreden geçen elektronlar tarafından da elektrik akımı üretilir.

PEM yakıt hücresini diğer hücrelerden ayıran ve ön plana çıkmasını sağlayan temel özellikler şu şekilde sıralanabilir (Bayrak, 2011):

- Basit yapılıdır, hücrenin üretimi nispeten daha basittir.
- Hızlı başlama ve hızlı cevap verme (response) özelliğine sahiptir.
- Hücre içerisinde korozif etki yapacak serbest bir sıvı yoktur.
- Yüksek verimliliğe ve güç yoğunluğuna sahiptir.
- Düşük sıcaklık nedeniyle malzeme korozyon sorunu son derece azdır.
- Uzun ömürlüdür.
- Büyük basınç farklarına dayanıklıdır.

Bu avantajlarının yanında PEM hücreleri ile ilgili bazı olumsuzluklar ise şu şekilde sıralanabilir (Bayrak, 2011):

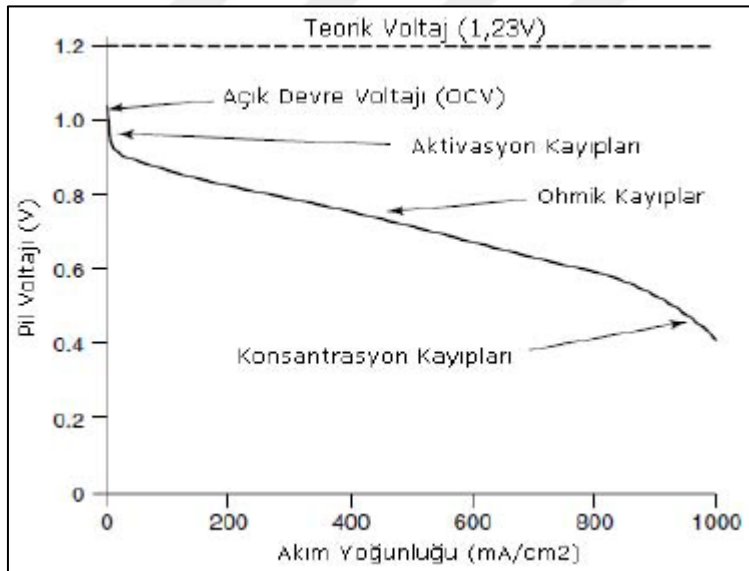
- Polimerik membranların pahalı olması hücre maliyetini yükseltmektedir.
- Membranda su yönetimi performans açısından kritik önemdedir.
- CO toleransı son derece düşüktür.

- Uzun ömürlü, yüksek performans gösteren ve daha az katalizöre ihtiyaç duyan elektrotların geliştirilmesine ihtiyaç vardır.
- Yakıt işleme ünitesi ile sıcaklık açısından uyum zorlukları doğabilmektedir.

3.4. PEM Yakıt Hücresi Çalışma Voltajı ve Polarizasyon Eğrileri

Voltaj (gerilim) ile akım yoğunluğu arasında çizilen eğri polarizasyon (kutuplaşma) eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Yakıt hücreleri için teorik olarak hesaplanan çalışma voltajı değeri ile pratikte elde edilen değer birbirinden oldukça farklıdır. Yakıt hücresi çalıştığında elde edilen voltajın, teorikteki değerden epeyce küçük olduğu görülür. Akım yoğunluğuna karşı pil voltaj grafiğinde (I-V eğrisi) göz önüne alınması gereken noktalar şunlardır (Kurtcephe, 2006):

- Açık devre voltajı teorik voltajdan küçüktür.
- İlk başta voltajda hızlı bir düşüş meydana gelmektedir.
- Daha sonra voltaj doğrusal ve daha yavaş düşmektedir.
- Bazen voltajın hızlıca düştüğü yerde çok yüksek akım yoğunluğu vardır.



Şekil 3.8. PEM yakıt hücresi teorik ve gerçek akım-voltaj karakteristiği (Erkan, 2009)

Güç, akım ve voltajın ürünüdür. Güç yoğunluğu ise akım yoğunluğu ile voltajın ürünüdür. Polarizasyon eğrisinden elde edilen sonuçlardan hareket edilerek, güç yoğunluğu ile akım yoğunluğu arasında çizilen bir eğri ile yakıt hücresinin ulaşabileceği maksimum güç yoğunluğu hesaplanmaktadır (Erkan, 2009).

$$W = V \cdot i \quad (3.4)$$

V = Voltaj (V)

i = Akım yoğunluğu (mA/cm²)

W = Güç yoğunluğu (mW/cm²)

3.4.1. Voltaj düşüş nedenleri

Yakıt pilinin karakteristik voltaj-akım (V-I) grafiğindeki akım arttıkça voltaj düşüşüne neden olan kayıplar aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Kurtçephe, 2006):

- Aktivasyon kayıpları: Bu kayıplar elektrot yüzeyindeki reaksiyonların yavaş gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Üretilen voltajın bir kısmı elektronların elektrotlara veya elektrotlardan dışarı transferini sağlayan elektrokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için kullanılmaktadır.
- Yakıt Geçişi ve İçsel Akımlar: Bu kayıplarda elektrolitten katot tarafına geçen yakıt katot tarafında elektrokimyasal reaksiyona girerek lokal kısa devre oluşturmasından ve ideal olarak sadece iyon geçirmesi gereken elektrolitin aynı zamanda bir miktarda elektron geçirmesinden kaynaklanmaktadır.
- Ohmik Kayıplar: Bu kayıplar elektrot malzemelerinin, akım toplayıcı vb malzemelerin elektron geçişine ve elektrolitin iyon geçişine olan direncinden kaynaklanmaktadır. Ohmik kayıplar akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır.
- Kütle Taşınımı yada Konsantrasyon Kayıpları: Bu kayıplar elektrot yüzeyinde yakıt ve oksijen konsantrasyonunun değişmesinden (azalmasından) kaynaklanmaktadır. Özellikler yüksek akım yoğunluklarında katalitik yüzeyde reaksiyon çok hızlı olduğu için gözenekli elektrot yapısından dolayı katalizör yüzeyine yeterince malzeme taşınamamaktadır. Bu nedenle reaksiyon için gerekenden daha az yakıt veya oksijen olması gerektiği kadar voltaj üretilmemesine neden olmaktadır.

3.4.2. Yakıt hücresi tersinmezlikleri

Yakıt hücresi çalışma voltajı için bütün tersinmezlikleri bir arada veren denklem aşağıdaki gibidir:

$$V_{hücre} = E_{r(P,T)} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{transfer} \quad (3.5)$$

Bu denklemde;

$E_{r(P,T)}$ = Tersinir açık devre voltajı

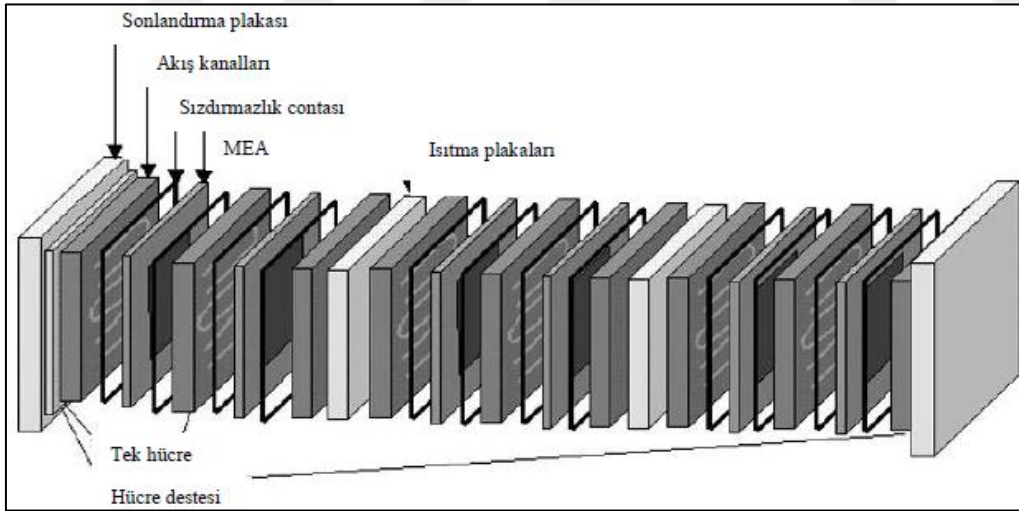
ΔV_{ohm} = Ohmik kayıplar

ΔV_{act} = Aktivasyon kayıpları

$\Delta V_{transfer}$ = Konsantrasyon kayıpları

3.5. PEM Yakıt Hücrelerinin Donanım ve Malzeme Bileşenleri

PEM yakıt hücresi yığını birden fazla tek hücrenin bir araya gelmesiyle oluşturulur. Tek hücre bileşenleri ise proton geçirgen membran ile elektrotlardan oluşan membran-elektrot düzeneği (*ing. membrane electrode assembly, MEA*), sızdırmazlık contaları, ısıtma plakaları, akış kanal plakaları, akım toplayıcılar ve sonlandırma plakaları kullanılır (Şekil 3.9). Membran elektrot düzeneğindeki elektrotlar da kendi içerisinde gaz difüzyon tabakası ile katalizörle yüklenmiş aktif tabaka şeklinde iki bileşene ayrılabilir (Güneş, 2015).



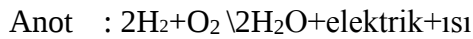
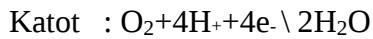
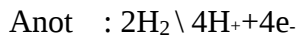
Şekil 3.9. PEM yakıt hücresi yığını (Mehta ve Cooper, 2003)

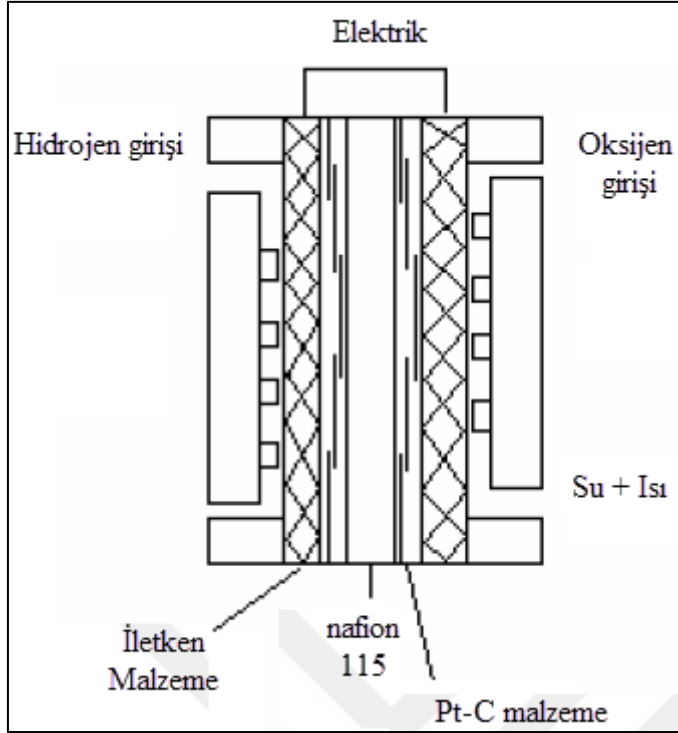
PEM yakıt hücresindeki reaksiyonlar MEA içerisinde gerçekleşir. MEA dışındaki bileşenlerin görevi gazların MEA'ya dağıtımını ile artıran gazların ve suyun uzaklaştırılması, elektrik akımının iletimi ve MEA için mekanik desteğin sağlanmasıdır. MEA içerisindeki membranın proton geçirgen özelliğini koruması için yapısında belli oranda nem bulunması

gerektiğinden yakıt ve hava hücreye girmeden önce nemlendirme ünitesinden geçirilir (Mehta ve Cooper, 2003).

3.5.1. Polimer elektrolit membran

Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), yakıt hücresi yakıt olarak hidrojeni, oksitleyici olarak da oksijeni kullanarak bunların kimyasal enerjilerini elektrik enerjisine dönüştüren bir düzeneştir. En önemli uygulama, General Elektrik tarafından 1 kW yakıt pilinin uzay araçlarında kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ardından Amerika Birleşik Devletleri'nde ulaşım uygulamaları için geliştirilmiş ve birçok taşıma uygulama alanlarında kullanılmış bir yakıt türüdür. PEMYP'de, elektrolit olarak proton ileten polimerik zar kullanılır ve 80-100 °C sıcaklık aralığında çalışır. Bu tip yakıt hücrelerinin üretimleri basit olup, korozyon problemleri yoktur. Aynı zamanda yüksek güç yoğunlukları elde etmek de mümkündür. Zarın her iki tarafında, reaksiyonu hızlandırmak için katalizör kullanılır. Hidrojen atomlarının elektronları anotta çekilerek iyonize edilir ve pozitif yüklü protonlar, gözenekli zarın bir ucundan yayılarak katoda yönelirler. Elektronlar harici bir elektrik devresi vasıtasıyla, anottan katoda geçerler. Böylece elektrik yükü oluşturulur. Proton iletim zarı elektrolidi, yakıt hücresinin çalışması için, hidrojen protonlarının geçmesine izin verirken elektronların ve ağır gazların geçişini engellemek durumundadır. Şekil 3.11'de PEM yakıt pili çalışma prensibi gösterilmektedir (Kaplan, 2008).





Şekil 3.10. Polimer elektrot membranlı yakıt pili şematik gösterimi (Kaplan, 2008)

Üzerinde gaz akış kanalları bulunan pleksiglas plaka, elektrik akımını almaya yarayan 304 paslanmaz çelik iletken malzeme, elektronları üzerinde tutan platin-karbon içerikli katalizör, gaz difüzyon tabakası ve kütle geçişine izin verip, elektronların geçişini durduran membrandan oluşmaktadır (Kaplan, 2008).

3.5.2. PEM katalizörleri ve destek malzemeleri

PEM katalizörleri

Yakıt hücresinin performansı elektrotlarda kullanılan katalizörün aktivitesi ile yakından bağlantılıdır. Anottaki hidrojen yükseltgenme reaksiyonu katottaki OİR'ye göre daha hızlı gerçekleştiğinden görece daha az miktarda katalizör kullanımına imkan vermektedir. Ancak, anota beslenen hidrojenin saf olmaması durumunda katalizör zehirlenmesi önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen gazı çoğunlukla metan ve benzeri hidrokarbonların ayrıştırılması ile elde edildiğinden elde edilen son ürün içerisinde CO gibi katalizör yüzeyine kalıcı olarak tutunan moleküller içerebilir. Çok düşük konsantrasyonlarda CO içeren hidrojen gazı karışımı bile bir süre sonra katalizörlerin aktif yüzeyinin tamamen deaktive olmasına neden olur. Platin yerine PtRu alaşımlarının CO zehirlenmesine karşı daha toleranslı olduğu bilinmektedir (Güneş, 2015).

Katot tarafındaki OİR reaksiyonunda saf oksijen yerine hava kullanılması durumunda dahi katalizör zehirlenmesi ihtimali düşüktür. Ancak, OİR reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesi büyük bir katalizör maliyeti gerektirmektedir. Yakın geçmişe kadar PEM yakıt hücresi katotu için en uygun katalizörün platin olduğu düşünülmüştür. Platin, OİR reaksiyonunun katalizi için gerekli en önemli temel özellikleri üzerinde taşımaktadır; oksijeni yüzeyinde atomlarına ayrışmasına yetecek kuvvette ancak aynı zamanda oluşan ürünlerin kolaylıkla desorplanabilmesini sağlayacak zayıflıkta bir bağla bağlayabilme özelliği. Platinin bu özelliği doğada genelde belirli şartlarda yüzey oksitleri oluşturabilen ancak reaksiyona girmekte isteksiz metallerde (soy metallerde) görüldüğünden, benzer metallerin tamamının değerli metaller kategorisinde sayılmasını da beraberinde getirmektedir. Nadir elementlerden biri olmasına rağmen Pt diğer benzer elementlere (Ru, Rh) kıyasla daha kolay bulunabildiğinden PEM yakıt hücrelerinde en yaygın kullanılan metal olmuştur (Güneş, 2015).

Saf platin kullanılması halinde dahi tipik PEM çalışma şartlarında kinetik polarizasyonlar nedeniyle oluşan katodik aşırı gerilim 0,3-0,4 V'a kadar çıkabilmektedir. Tersinir hücre potansiyelinin yaklaşık 1,23 V olduğu düşünülürse pratik bir PEM yakıt hücresinin potansiyelinin genelde 1 V altında olacağı anlaşılır (ADP). Bunun yanında, görece yüksek aktivitesine rağmen platinin ticarileşme aşamasındaki PEM teknolojisinde büyük miktarlarda kullanımı mümkün değildir. Bir araştırmada dünyadaki yıllık platin üretiminin %48'inin ancak ABD'deki otomobillerin platin ihtiyacını karşılayabileceği öngörülmüştür (Borgwardt, 2001). Platinden daha aktif ve daha ucuz OİR katalizörlerinin geliştirilmesi için yapılan araştırmalar, platinin farklı geçiş metalleri ile birlikte alaşım ya da karışım halinde kullanıldığı ikili (*binary*) ya da üçlü (*ternary*) katalizörlerin geliştirilmesini sağlamıştır. Düzenli metalik alaşımlar ya da düzensiz katı çözeltiler şeklinde olabilen bu çok-metallic fazların sadece platinin miktarını düşürmekle kalmayıp, elektronik ve geometrik etkiler sayesinde katalitik aktiviteyi de artırabildiği görülmüştür. Çoğunlukla 4'ncü ve 5'nci periyot geçiş elementleri olan Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, V, Mn gibi metaller ile birlikte kullanıldığında katalizör yüzey özelliklerinin, aktif atomların koordinasyon sayısının değiştiği düşünülmektedir (Gasteiger, 2005).

1970'lerde PtCr/C ve PtV/C ile başlayarak platinin ikili alaşımları üzerine yapılan araştırmalara daha sonra üçlü alaşımlar da dahil edilmiştir. Platin alaşımlarının incelendiği çalışmaların çoğunda saf platine göre daha yüksek aktiviteler elde edilmiş olsa da bu

katalizörlerin fazla peroksit oluşumu ve kararsız yapı gibi dezavantajları da beraberinde getirdiği görülmüştür. Oishi ve Savodogo, Pd-Co katalizörünün saf platine oranla daha düşük OİR aktivitesi verdiği halde peroksit oluşumunun minimum düzeyde olduğunu göstermişlerdir. Böylece platinin Pd içeren alaşımlarında belirli oranlarda Co katılmasının 4 elektronlu yolu teşvik edecek şekilde mekanizmayı etkilediğini belirlemişlerdir (Oishi, 2013).

Ou, platinin ikili alaşımlarındaki (PtM, M=Fe, Co, Ni, Cu ve W) muhtemel aktivite artışının nedenlerini araştırmak için yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) çalışmaları yürütmüşlerdir. Atomik düzeyde geometri optimizasyonu ve elektronik yapı hesaplamaları sonucunda Pt atomunun elektronik konfigürasyonunun soy olmayan metallerle alaşımlandıktan sonra değiştiği ve bunun aktivitede artışa neden olabileceği gösterilmiştir. Katalitik aktivitedeki artış oksijen-metal adsorpsiyon bağının kuvveti ile açıklanmış, oksijen atomunun adsorpsiyon enerjisinin de metal atomunun d-bandına (Fermi düzeyi) bağlı olduğu belirtilmiştir (Ou, 2014).

Shim ve diğerleri PtFeM/C (F=Cr, Mn, Co, Ni, Cu) katalizörleri ile Luo ve diğerleri PtNiFe/C ve PtNiV/C ile kısmen başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Shim, 2000). Platinin ayrıca Cu, Ag ve Fe ile birlikte oluşturduğu üçlü katalizörlerin de yüksek OİR aktivitesi sağladığı, bilhassa PtAgFe/C katalizörünün saf Pt ile kıyaslanabilir kütle aktivitesine sahip olduğu bulunmuştur (Güldür ve Güneş, 2011).

Othman ve diğerleri Pt içermeyen katalizörler üzerine geniş bir literatür araştırması yapmışlardır. Pt içermeyen katalizörlerin hiçbiri Pt ile benzer performansı ve kararlılığı veremediği halde bazıları, örneğin mezogözenekli karbon destekli geçiş metallerinin elektrokatalitik aktiviteleri makul düzeydedir. Daha yakın zamanlarda yapılan çalışmalarda azot modifiyeli mezogözenekli karbonla desteklenmiş demir bazlı nanoyapıların Pt ile rekabet edebileceği görülmüştür (Othman, 2012).

İkili ve üçlü katalizörlerde aktivite artışı metaller arasındaki bağlarla da yakından ilişkilidir. Alaşımlardaki metalik bağların diğer katı karışımlardan farklı olarak bileşik özellikleri gösterdiği bilinmektedir. Genel olarak alaşımlar tek fazlı katı çözeltiler, çok fazlı katı karışımlar ya da fazlar arası ayrımın olmadığı metallerarası bileşikler olarak 3 temel gruba

ayrılır. Oksijen atomunun katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu alaşımı oluşturan metallerin bağ özelliklerine göre değişir (Güneş, 2015).

Destek malzemeleri

Katalizör destek malzemesi PEM yakıt hücresinde çok önemli görevler üstlenir. Katalizörü üzerinde taşıyan ve ona geniş bir reaksiyon temas alanı sağlayan yapı destek malzemesidir. Ayrıca reaktant gazların, örneğin katot için oksijenin katalizör ile temas edebilmesi için destek malzemesinin hızlı difüzyona elverişli bir gözenek yapısına sahip olması gerekir. Reaksiyon sonucu transfer edilen elektronların aktarımı için ayrıca destek malzemesinin elektriksel iletkenliği iyi olmalıdır. Bu özellikleri taşıyabilen destek malzemelerinin çoğu karbon temellidir ancak makro yapısal özellikleri (gözeneklilik, yüzey alanı, örgü geometrisi vb.) değişebilir (Güneş, 2015).

Karbon bazlı desteklerin 20-40 nm aralığındaki mezogözeneklere sahip olması, reaktant gazların katalizör yüzeyine etkin bir şekilde taşınımı ve kimyasal türlerin difüzyonunu kolaylaştırması için avantajlıdır. Destek malzemesi ile metal partikülü arasında ayrıca bir etkileşim de söz konusudur. Katalizörler karbon destek üzerine bağlı olduğundan destek malzemesinin kendisi de reaksiyon mekanizmasına doğrudan ya da dolaylı yoldan dahil olabilir. Bu etkileşim iki şekilde mümkündür; birincisi destek malzemesi katalizörün elektronik konfigürasyonunu etkileyebilir. İkinci etki geometrik etkidir. Destek malzemesi katalizör partiküllerinin şeklini ve morfolojisini modifiye edebilir. Bu bağlamda, yakıt hücreleri alanında yapılan araştırmaların önemli bir konusu da yeni karbon desteklerin geliştirilmesi yoluyla elektrokatalitik aktivitenin geliştirilmesidir (Antolini, 2009).

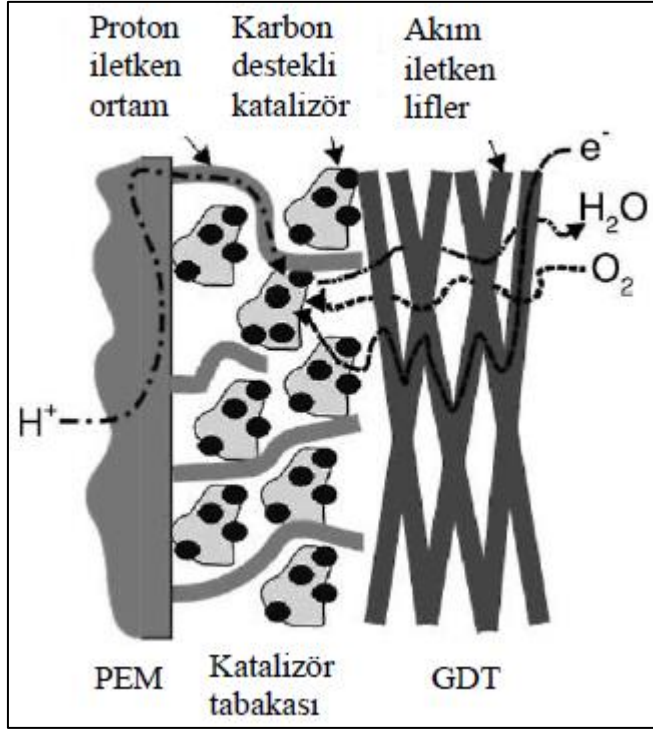
Katalizör desteğinin yakıt hücresindeki kararlılığı yeni malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir kriterdir. Yüksek yüzey alanının yanı sıra, gözeneklilik, elektriksel iletkenlik ve korozyona dayanıklılık da iyi bir katalizör desteğinin seçiminde önemlidir. Eğer katalizör partikülleri yakıt hücresinin çalışma ömrü süresince yapılarını koruyamazsa bir süre sonra performansta düşüş gözlenir. Oksijenin varlığında destek malzemesinin korozyona uğrama ihtimali vardır. Örneğin fosforik asit yakıt hücresinin geliştirilmesi sürecinde karbon desteğin zamanla bozulduğu ve bunun hücre için önemli problemler doğurduğu görülmüştür. PEM yakıt hücrelerindeki asidik ortam fosforik asit hücrelerindeki göre farklıdır. PEM

yakıt hücresi 100 °C altında çalışır bu sebeple PEM şartlarında destek malzemesi daha uzun ömürlüdür (Antolini, 2009).

1990'lı yıllara kadar katalizör destek malzemesi olarak çoğunlukla karbon siyahları (*carbon black*) kullanılmıştır. Katalizörlerin aktivitesini artırmak ve difüzyon kayıplarını azaltmak için son yıllarda yine tamamına yakını karbon bazlı olmak üzere birçok farklı malzeme tipi geliştirilmiştir. Karbon siyahları ile karşılaştırıldığında bu malzemeler nano ölçekteki yapısal düzenlemeleri (nanotüpler), gözenek dokuları (mezogözenekli karbon), ve makro ölçekteki formları (makroküreler) bakımından oldukça farklı özelliklere sahiptir (Güneş, 2015).

3.5.3. Gaz difüzyon tabakaları

Gaz Difüzyon Tabakaları (GDT)'ler, biri anot tarafında diğeri de katot tarafında olmak üzere gözenekli karbon kağıdından ya da karbon kumaşından, genelde 100-300 µm kalınlığında üretilirler. GDT, elektrotun aktif olmayan (katalizör yüklü olmayan) bölümü olarak düşünülebilir, hatta bazen katalizör tabakasının da GDT'nin bir parçası olduğu kabul edilir. GDT katalizör tabakası için mekanik bir destek sağlar. Gözenekli yapısı gazların katalizör tabakasının tüm yüzeyiyle temas edecek şekilde dağıtılmasını mümkün kılar. GDT imalatında en sık kullanılan malzemeler olan karbon kağıdı ile karbon kumaşından (*carbon cloth*) hangisinin diğeri daha üstün olduğuna dair kapsamlı bir araştırma yapılmamıştır ancak ürün olarak oluşan suyun idaresinde karbon kumaşının karbon kağıdına göre bazı üstünlükleri tespit edilmiştir. Buna rağmen her iki malzeme de GDT malzemesi olarak kullanılmaktadır (Mehta, 2002). Gaz difüzyon tabakasında aranan özellikler; reaktant gazların difüzyonunu kolaylaştıracak şekilde büyük gözenek hacmine sahip olması, elektriksel iletkenliğinin iyi olması, MEA'yı taşıyabilecek ölçüde mekanik dayanıklılığa sahip olması ve aktif tabakanın homojen olarak dağılabilmesi için katalizör karışımına karşı hidrofobik itme kuvveti uygulamamasıdır (Güneş, 2015).

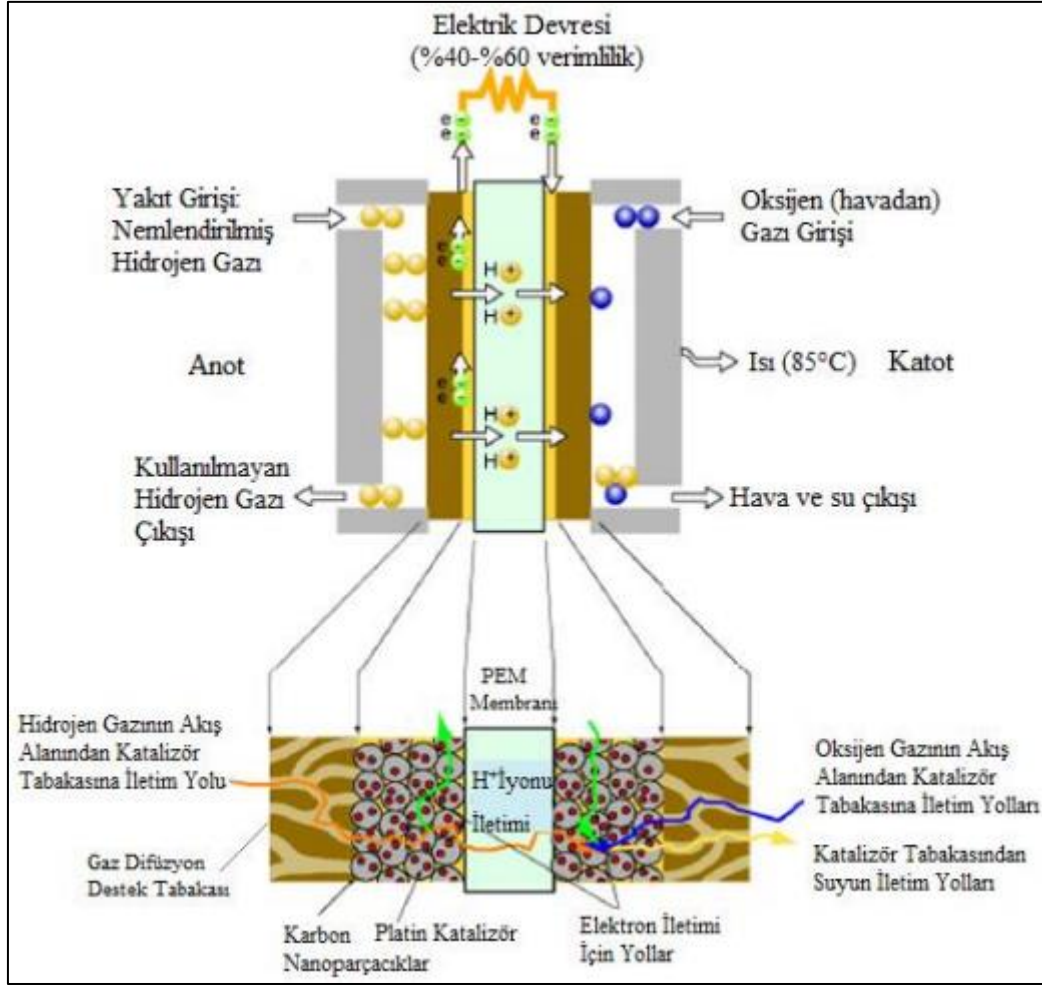


Şekil 3.11. GDT, aktif tabaka ve membranın MEA içindeki yerleşimi (Güneş, 2011)

3.6. PEM Yakıt Hücrelerinin Performansına Etki Eden Faktörler

3.6.1. Katalizör kullanım oranı ve transport özellikleri

PEM yakıt pilinde enerji üretilirken meydana gelen olaylar dizisi; ısı transferi, madde ve iyon transferi, çok fazlı akış ve elektrokimyasal reaksiyonlar gibi kompleks bir yapıya sahiptir. Yakıt pili çalışması boyunca meydana gelen bu olaylar ve pilde kullanılan malzemeler arasındaki ilişki, yakıt pilinin yaygınlaşması önündeki başlıca iki engel olan dayanım ve maliyet konularını aşmak açısından kritik önemdedir. Yakıt pili içerisinde gerçekleşen olaylar, membran elektrot yapısı (MEA), gaz akış kanalları ve bipolar tabakalar içerisinde yürümektedir. MEA birleşik bir yapı olup, katalizör tabakasını, elektrolit olarak kullanılan membranı, gaz difüzyon tabakası (GDL) ve mikro gözenekli tabakanın birlikte oluşturduğu gaz difüzyon ortamını (GDM) kapsamaktadır (Wang ve diğerleri, 2011). PEM yakıt pilinde meydana gelen olayların şematik gösterimi Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. PEM yakıt pilindeki olayların bölgesel olarak iki boyutlu gösterimi (Jacobson 2006)

PEM yakıt pillerindeki olayların gelişiminde olaylar, aşağıdaki sırayla meydana gelmektedir (Wang ve diğerleri, 2011; Öztürk, 2016):

- (1) Hidrojen gazı ve oksijen gazı/hava sırasıyla anot ve katot elektrottaki gaz akış kanallarına beslenmektedir.
- (2) Hidrojen ve oksijen gazları gözenekli gaz difüzyon tabakası ve mikro gözenekli tabaka boyunca akmakta ve katalizör tabakasına difüze olmaktadır.
- (3) Hidrojen gazı, protonlarına ve elektronlarına ayrışmak üzere, anot elektrotun katalizör tabakasında yükseltgenmektedir.
- (4) Polimer membran boyunca protonların katot elektrota aktarımı sağlanmaktadır.
- (5) Elektronlar karbon destek vasıtasıyla anot elektrotta akım toplayıcılara iletilmekte daha sonra dış devre yoluyla katot elektrottaki akım toplayıcılara gelmektedir.
- (6) Oksijen gazı katot elektrotta su oluşturmak üzere aktarılan proton ve elektronlarla birlikte indirgenmektedir.

- (7) Üretilen su, katottaki gaz difüzyon tabakası ve mikro gözenekli tabaka boyunca aktararak katalizör tabakasından uzaklaştırılmakta ve nihayetinde katot elektrotun gaz akış kanallarından dışarı atılmaktadır.
- (8) Açığa çıkan ısı karbon destek ve bipolar tabakalar yoluyla hücre dışına aktarılmaktadır.

3.6.2. Su, hava, sıcaklık ve güç yönetimleri

PEM yakıt pillerinde su yönetimi için evrensel olarak uygulanan genel bir strateji bulunmamaktadır. Çünkü PEM yakıt pili bileşenlerinin her biri içerisindeki su yönetimi, sisteme besleme yapılan akımın nemlenme düzeyi, çalışma sıcaklığı, reaktanların stokiometrik oranı gibi çalışma şartlarının yanı sıra, bileşenlerin fiziksel karakteristiği gibi birçok parametrenin etkisi altındadır (Atiyeh ve diğerleri, 2007). Her ne kadar PEM yakıt pilinde, en etkin su yönetimini sağlamak, kesin stratejilerle belirlenmiş olmasa da, bu konuyla alakalı olarak yürütülen çalışmalar iki ana başlık kapsamında incelenebilir. Birincisi, basınç düşüşü, sıcaklık yükselmesi, ters yönde akışın sağlanması gibi yakıt pilinin işletimiyle alakalı parametrelerin değiştirilmesidir. İkincisi ise gaz akış alanı, membran elektrot yapısı ve gaz difüzyon tabakası gibi yakıt pilinin ana bileşenlerinin optimum tasarımının sağlanmasıdır (Chen ve diğerleri, 2004).

Etkin su yönetimi için geliştirilen stratejiler, hücre içindeki iki fazlı akışı anlamaya yöneliktir. Yakıt pili hücresinde meydana gelen taşma olayını gözlemlemek için kullanılan metotlar doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmıştır. Doğrudan metotlarda, sıvı suyun oluşumunu ve hücreden uzaklaştırılmasını gözlemlemek için, saydam hücre veya nötron radyografisi gibi yerinde görüntüleme teknikleri kullanılmaktadır. Dolaylı metotlarda, iki fazlı akışın tabiatını tahmini olarak belirlemek için, basınç düşmesindeki dalgalanma gibi dışarıdan ölçülebilen bir parametreye dayalı teknikler kullanılmaktadır. Kalma süresi dağılımı metodu da, çalışan hücre içinde mevcut olan suyu tespit etmek ve miktarını belirlemek için son zamanlarda geliştirilmiş olan bir diğer dolaylı ölçüm tekniğidir (Hussaini and Wang, 2009).

Lee ve diğerleri (2015) düşük sıcaklıkta işletilen pillerde, yoğunlaşan suyun, katalizör tabakasından ve gaz difüzyon tabakasından gideriminin zor olduğunu belirterek, bu sorunun çözümü için, katot elektrot katalizör tabakası ve gaz kanalları arasında basınç farkı meydana getirmiş ve havanın katot elektrotta akış hızını düşük tutmuştur. Bu yöntemin suyun gideriminde etkili olduğu, şeffaf yakıt pili test sistemi kullanılarak doğrulanmıştır.

Kahveci and Taymaz (2014), hidrojen akış hızı, oksijen akış hızı, pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklıkları gibi parametreleri kontrol altında tutarak, PEM yakıt pilinde su ve ısı yönetiminin sağlanacağını belirtmiştir. Hidrojenin akış hızı 2,5-5 L/dak, oksijenin akış hızı 3-5 L/dak, nemlendirme sıcaklıkları 40-70 °C ve hücre sıcaklığı 40-80°C aralığında değiştirilmiştir. Yüzey tepki yöntemi kullanılarak, bu çalışma parametrelerinin optimum durumları belirlenmiştir. PEM yakıt pilinden elde edilen güç yoğunluğunu etkileyen başlıca faktörün, pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığı olduğu ifade edilmiş; hidrojen ve oksijen gaz akış hızları için maksimum güç yoğunluğuna sırasıyla 4,91 L/dak ve 3,45 L/dak değerlerinde ulaşılmıştır.

Hem hava hem hidrojen gazı hücreye gönderilmeden önce nemlendirildiği zaman, yüksek akım yoğunluğunda, hücreden daha düşük performans elde edilmektedir. Bu iki nedenle açıklanabilir. Birincisi, hava nemlendirildiği zaman, nemlenmeden ileri gelen su buharının havanın içindeki oksijenin kısmi basıncını düşürmesidir. İkincisi ise, yüksek akım yoğunluğu alanında, hücrenin reaksiyon sonucu daha çok su açığa çıkarması ve taşma olayının daha baskın bir etkisinin olmasıdır (Qi and Kaufman, 2002).

3.7. Süperhidrofobik Yüzeyler

Süperhidrofobiklik, yüzeye üzerinden su itme özelliği kazandırmak için, kimyasal kompozisyonun ve yüzey pürüzlülüğünün bir araya geldiği ve suyun, yüzeye düştüğü zaman yüzeyden sıçramasına ve yüzey üzerinden yuvarlanmasına sebep olduğu bir etkidir. Bir süperhidrofobik yüzey, üzerine su düştüğü zaman, suyun yüzey üzerinde mükemmel bir küresel şekil aldığı ve yüzeyden kaymak için oldukça küçük bir kayma açısına ihtiyaç duyduğu yüzeydir. Suyun yüksek temas açısı ve düşük kayma açısına ilaveten, biyolojik ve teknik uygulamalar için önemli olan ve süperhidrofobik yüzeyi tanımlayan bir üçüncü özellikte suyun yüzeyden sıçrama miktarıdır (Latthe ve diğerleri, 2014).

Doğadaki bitki ve hayvan türlerinin bazıları, iyi ölçüde düzenlenmiş mikro yapıları sayesinde suyu itme özelliği göstermektedir. Doğadaki bu spesifik yüzeylerden ilham alınarak oluşturulan yapay süperhidrofobik yüzeyler, araştırma çalışmalarında ve endüstriyel uygulamalarda oldukça ilgi görmektedir. Doğada var olan süperhidrofobik yüzeylerin ıslanabilirlik özelliği, kimyasal kompozisyonundan ve yüzey topografisinden etkilenmektedir. Bu nedendir ki süperhidrofobik yüzey oluşturmak, yüzey pürüzlülüğünü

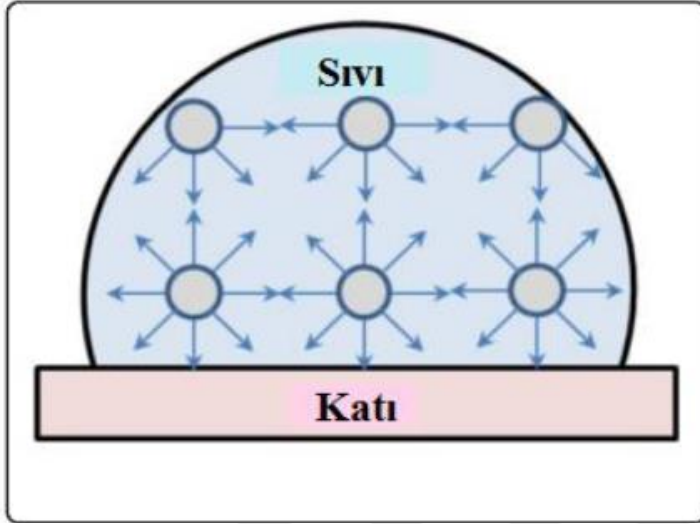
ve yüzeyin serbest enerjisini uygun şekilde ayarlamakla mümkün olabilmektedir. Süperhidrofobiklik bir damlanın yüzeye temas etme açısıyla tanımlanmaktadır ve süperhidrofobik yüzey olması için temas açısının 150° 'den büyük olması gerekmektedir. Temas açısı ölçüsü, süperhidrofobik yüzey için, suyu yüzeyden itme ölçütü olarak önemli bir karakteristiktir (Wang ve diğerleri, 2014).

Çok sayıda yayında ve çeşitli yaklaşımlarda gözlendiği gibi, süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması ve teorik olarak modellenmesi için çalışmalar yapılmış ve bu tür yüzeylerin hazırlanması için çok sayıda strateji geliştirilmiştir. Şu ana kadar, yüzeyi pürüzlendirme işlemini takiben hidrofobikleştirme işlemi yapılması ya da düşük yüzey enerjili malzemeleri pürüzlü bir yüzeye dönüştürme işlemleri, süperhidrofobik yüzey oluşturmak için yaygın olarak kullanılan iki prosedür olmuştur. Son yirmi yıldan beri, doğadaki süperhidrofobik yüzeylerden ilham alınarak, yapay şekilde oluşturulan süperhidrofobik yüzeyler için çeşitli hazırlama metotları geliştirilmiştir. Bunlar; faz ayrılması, elektrokimyasal biriktirme, kalıp metodu, emülsiyon, plazma metodu, kristallenme kontrolü, kimyasal buhar biriktirme, yağ kimyasal reaksiyon, sol-jel prosesi, litografi, elektro lif çekimi yöntemi, çözeltiye daldırma gibi literatürde adı geçen ve uygulanan metotlardır (Latthe ve diğerleri, 2012).

İki farklı boyutta (alt- μ ve nm) yüzey pürüzlülüğü, düşük yüzey enerjili malzemelerle birleştirildiği zaman, süperhidrofobik bir yüzeyin efektif olarak yapılacağı bilinir. Doğadan esinlenerek, araştırmacılar mikrometre boyutunda pürüzlendirilmiş yüzeyler üzerinde, nanometre boyutunda özellikler oluşturarak, çok sayıda sentetik süperhidrofobik yüzey tasarlamışlardır. Hazırlanan süperhidrofobik yüzeyler sadece temel araştırmalarda değil aynı zamanda pratik uygulamalarda da büyük bir potansiyele sahip olmuştur (Joo *et al.* 2014).

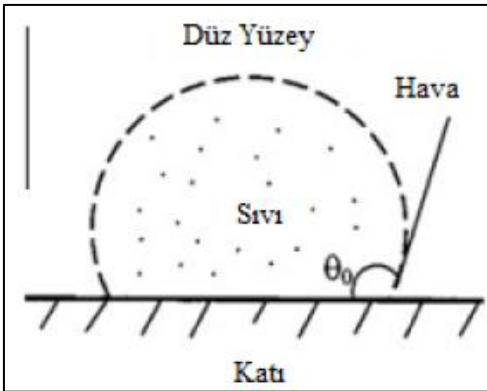
İdeal olacak şekilde ifade edilirse, bir sıvının katı bir yüzey üzerindeki temas açısı, sıvının yüzey gerilimine, katının yüzey enerjisine ve bu ikisi arasındaki etkileşime bağlıdır. Şekil 3.14'de gösterildiği gibi saf bir sıvı düşünüldüğünde, yığın sıvı içindeki moleküller bitişik oldukları moleküllerle etkileşim halindedir ve dolayısıyla net kuvvet sıfır olmalıdır. Polar olmayan sıvılarda etkileşimler Van der Waals kuvvetlerinden, su gibi polar sıvılardaki etkileşimler ise hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan katı yüzeye temas halinde olan moleküller, etraflarını çevreleyen diğer moleküllerle her yönden etkileşim halinde bulunamadıkları için ve dengelenmiş bir net kuvvet oluşmadığı için, bölgesel olarak asimetric bir etkileşim hali ortaya çıkmaktadır. Bu asimetric durum, yüzey gerilimi olarak

adlandırdığımız içsel bir kuvveti doğurur. Yüzey gerilimi dediğimiz olgu, sıvı içerisinde enerji anlamında meydana gelen boşluğu minimize etmek için sıvının geometrisini değiştirerek, küresel bir form almasını sağlar. Genellikle, katı bir yüzey için, yüzey enerjisi ifadesi kullanıldığında, ona denk bir anlamda sıvının yüzey geriliminden de bahsedilebilir (Yoon ve diğerleri, 2014).



Şekil 3.13. Sıvı yüzeyindeki etkileşimlerin asimetric dağılımından ötürü gelişen, sıvı yüzey geriliminin şematik gösterimi (Yoon ve diğerleri, 2014)

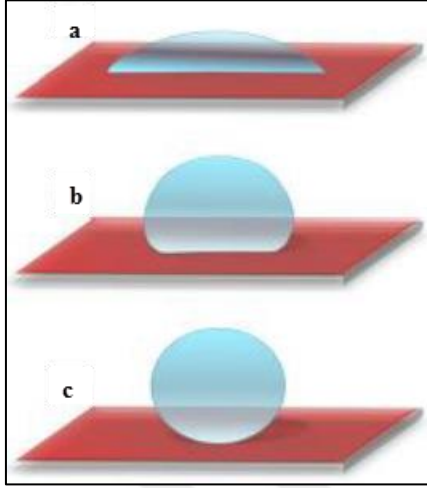
Temas açısı katı bir yüzeyin hidrofobikliğini belirlemede, yaygın olarak kullanılan önemli bir parametredir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Pürüzsüz katı bir yüzeyle sıvı bir damlanın temasının şematik gösterimi (θ_0 : temas açısı) (Bhushan and Jung, 2011)

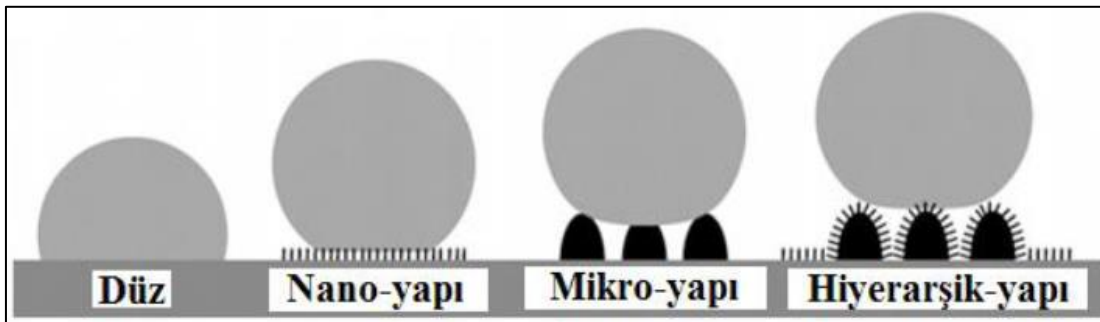
Bir sistemde temas açısının belirlenmesi için kontrol edilmesi gereken parametre sayısı fazla olduğundan, tekrarlanabilir ölçüde bir temas açısı değeri belirlemek genellikle zordur.

Değişik durumlara göre tanımlanmış temas açıları, aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Şekil 3.15):



Şekil 3.15. Su damlasının yüzeylerdeki şematik görüntüsü (Öztürk, 2016; Latthe ve diğerleri, 2014) a. Suyla temas açısı 90° 'den küçük olan hidrofilik yüzey, b. Suyla temas açısı 90° 'den büyük olan hidrofobik yüzey, c. Suyla temas açısı 150° 'den büyük olan süperhidrofobik yüzey

Farklı yapılardaki yüzeylere ait ıslanabilme karakteristikleri Şekil 3.16'da verilmiştir. Damla ve katı yüzey arasındaki en geniş temas alanı düz yüzeyde ve mikro boyutlu yapılar oluşturulmuş yüzeyde bulunmaktadır. Nano boyutta yapıların ve hiyerarşik düzenin (önce mikro boyutta yapılar-sonra mikro boyutlu yapılar üzerine nano boyutlu yapılar oluşturma) oluşturulduğu yüzeyler içinse temas alanı sırasıyla azalmakta, böylelikle yüzeyin hidrofobik özelliği gelişmektedir (Öztürk, 2016).



Şekil 3.16. Dört farklı yapıda oluşturulmuş yüzeyin şematik gösterimi ve ıslanabilme karakteristikleri (Öztürk, 2016)

Wenzel ve Cassie-Baxter denklemleri, süperhidrofobik yüzeylerde suyla olan temas açısı değerlerini tahmin etmek için, sıvı/katı ara yüzeyindeki temas alanının boyutuna dayalı

olarak geliştirilen denklemlerdir. Bir yüzeyin ıslanabilme ölçütünün, yüzey pürüzlülüğünü ve sıvı/katı ara yüzeyindeki kimyasal heterojenliği arttırarak değiştirilebileceği iyi bilinmektedir. 1936 yılında Wenzel, pürüzlü bir yüzey için temas açısını şu şekilde tanımlamıştır:

$$\cos \theta_r^w = [r^w(geo) \cos \theta_{düz}^e] \quad (3.6)$$

$[r^w(geo)]$ yüzey pürüzlülük parametresidir ve pürüzlü yüzeyin gerçek alanının izdüşüm alanına oranlanmasıyla elde edilmektedir. $\theta_{düz}^e$ ifadesi, aynı katı malzemeden yapılmış düz yüzey üzerindeki bir damlanın, denge halinde kurduğu temas açısıdır. Wenzel yaklaşımına göre, sıvı ve katı arasındaki etkileşimler güçlü olmalıdır ve yüzeyin tümüyle ıslanması durumu meydana gelmelidir. Bu nedenle su damlası, pürüzlü yüzey üzerindeki çıkıntılar arasına nüfuz eder ve bu boşlukları tamamen doldurur (Erbil and Cansoy, 2009).

1944 yılında Cassie ve Baxter, değişen derecelerde heterojenliğe sahip, iki bileşenli kompozit düz bir katı yüzey üzerindeki su damlasının, denge halindeki temas açısı için bir denklem geliştirmiştir:

$$\cos \theta_r^{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 = f_1 \cos \theta_1 + (1 - f_1) \cos \theta_2 \quad (3.7)$$

f_1 ve f_2 sırasıyla yüzey üzerinde katı bileşenlerden 1 ve 2'nin sıvı/katı temas alanı kesirlerini göstermekte, θ_1 ve θ_2 de bu bileşenlerin oluşturduğu katı yüzeyler üzerindeki aynı su damlasının denge halindeki temas açısı değerlerini göstermektedir. Tek bileşenli pürüzlü yüzey üzerinde hava boşluğu varsa, Cassie-Baxter denklemi, bu yüzey üzerindeki su damlasının temas açısı değerini tahmin etmek için de kullanılmaktadır. Havadaki suyun temas açısı değeri $\cos \theta_2 = 180^\circ$ olduğundan $\cos \theta_2 = -1$, Eşitlik 3.8;

$$\cos \theta_r^{CB} = [f_1^{CB}(geo)] + (1 + \cos \theta_{düz}^e) - 1 \quad (3.8)$$

formuna dönüşür. $[f_1^{CB}(geo)]$, su/katı temas yüzeyi alanının kesrini (damla altındaki sıvı/katı temas alanının, damla tabanına ait toplam izdüşüm alanına oranı) ve $\theta_{düz}^e$, aynı katının düz yüzeyi üzerinde, denge halindeki suyun temas açısını göstermektedir. Pürüzlü yüzey üzerindeki temas açısı değeri θ_r^{CB} , $[f_s^{CB}(geo)]$ değerinin azalmasıyla birlikte artmaktadır. Cassie-Baxter denklemi, kimyasal olarak heterojen olan ve bunun yanında hava

boşluğu bulunan pürüzlü yüzeylerin analiz edilmesinde kullanışlıdır (Erbil and Cansoy 2009).

3.8. PEM Yakıt Hücrelerinin Maliyeti

Son 20 yılda PEM yakıt pili teknolojilerinde büyük gelişmeler olmasına rağmen, yüksek maliyetli malzemelerin sistemde kullanımı (iyonomer malzemeler ve platin kökenli katalizörler) ve düşük güvenilirlik (erken arıza ve kısmen kısa dayanım) nedeniyle, PEM yakıt pilleri büyük ölçekte ticarileşmemektedir. Son zamanlarda aktif araştırmalar, maliyeti şu açılardan azaltma yönünde yapılmaktadır (Li ve diğerleri, 2008):

- Yüklenen Platin katalizör miktarının azaltılması
- Pahalı olmayan malzemelerin ve yapım metotlarının araştırılması
- Hücre performansının ve dayanımının geliştirilmesi.

Katalizör olarak soy metallerin kullanılması (genellikle platinyum) maliyetini arttırmaktadır. Platinyum katalizörlerin karbonmonoksit karşı aşırı duyarlı oluşları, yakıtta yer alabilecek karbondioksitin ayrıştırılmasını gerektirir. Bu ise ilave proses ve maliyete neden olur. Bu probleme karşı, yapılan bazı tasarımlarda karbonmonoksit duyarlılığı çok az olan platinyum/rutheniyum katalizörler kullanılmaktadır (Yıldırım, 2011).

3.9. PEM Yakıt Hücrelerinin Geleceği

Yakıt pilleri teknolojisi yüksek verimi ve modüler yapısıyla elektrik enerjisi üretiminde çığır açacak ve yeni bir dönemi başlatacaktır. Yakıt pillerinin hidrokarbon temelli çalışma prensipleri hidrokarbon yakıtların tükenmesiyle bu tür teknolojilerin kullanılmalarının biteceği gibi bir düşünce getirirse de bu doğru değildir. Yüksek verimli bir kimyasal yakıt-elektrik enerjisi dönüşüm yöntemi olduğundan, güneş enerjisi, termonükleer enerji gibi birincil derecedeki enerji kaynaklarından kimyasal yakıt elde edilerek tüketiciye bu şekilde ulaştırılması ve tüketim ortamında yakıtın tekrar elektrik enerjisine dönüştürülmesi pratik olacaktır. Ayrıca yakıt pillerinin kömür dahil her türlü yakıtı yakabilme avantajı, birinci derece hidrokarbon yakıtlarının yakıt pilleriyle kullanılabilme olasılıklarını, içten yanmalı motorlara göre de cazip kılmaktadır. Yakıt pilleri, çevre kirlenmesi yönünden klasik elektrik enerjisi dönüşüm sistemleriyle karşılaştırıldığında oldukça caziptir. Gerek yüksek çalışma verimleri, gerekse yanma reaksiyonuna göre çok daha kontrollü olarak oluşturulan elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonu nedeniyle kükürt ve azot oksit emisyonu sıfıra yakın

değerlere düşürülürken, karbondioksit emisyonu da azalmaktadır. Bu ise atmosferimizdeki sera etkisinin gittikçe önem kazandığı günümüzde oldukça önemli bir faktördür. Yakıt pillerinin şu andaki en önemli uygulama alanı ulaşım endüstrisinde içten yanmalı motorlara bir alternatif olarak geliştirilmesidir. Dünyadaki hemen hemen tüm otomobil şirketleri yakıt pilleri sistemleri üzerinde çalışmaktadırlar. (Çoban, 2017). Bazı araştırmacılar Davos' taki World Economic Forum'da Hydrogen Council 'in kurulmuş olmasını 2017'nin endüstrideki anahtar gelişmesi olarak göstermektedir. Hydrogen Council yakıt pilli araçlar için aşağıdaki hedefleri koymuştur:

- 350,000 ticari kamyon
- 50,000 otobüs
- Binlerce tren ve gemi
- Kaliforniya, almanya, japonya ve güney kore'de satılan her 12 arabadan 1'i ve yakıt pilli araçlar için öngörülen 2050 hedefleri ise:
- 15 ilâ 20 milyon ticari kamyon
- 5 milyon otobüs
- Yolcu gemilerinin %25'i
- Trenlerin %20'si
- 400 milyon araba

Diğer taraftan DOE 2050 yılına kadar hidrojen dönüşümünün tam yapılamayacağını, ancak yakıt pili ve hidrojen sektöründe istihdamın %0.37 artacağını yani 675 000 iş alanı yaratılacağını öngörmektedir. Örneğin 2035 yılına kadar otomobil parçası üretiminde 10,000 beyaz yakalı istihdamı yaratılırken bu rakam mavi yakalılar için 2050'ye kadar 12,000 olacaktır. Otomotiv parçası üretiminde çalışan mavi yakalıların (eski sektördeki yer değiştirmeler de dahil) 2035'e kadar 104 000 ve 2050'ye kadar 117 000 olması beklenmektedir. En büyük iş alanı yaratılması ve yer değişimi 2015'e kadar 436 000 ve 2050'ye kadar 680 000 ile otomobil satış ve tamiri kesiminde olması beklenmektedir.

4. MALZEME ve YÖNTEM

Literatür araştırmalarının sonucunda polipropilen polimerine plazma yöntemiyle sülfonasyon ve fosfanosyon uygulanmasına karar verilmiş ve iletkenliği artırmak için farklı oranlarda titanyum katılmıştır.

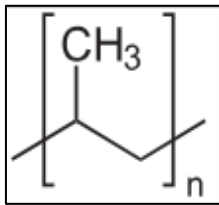
4.1. Polipropilen Bazlı Membranlar

Literatürde polipropilen bazlı membranlarla ilgi çok fazla araştırma yapılmamıştır. Yapılan araştırmalarda, bu membranlar proton iletim mekanizmasına yeterli değildir. Bu nedenle bu çalışmada polipropilen bazlı membranlar ele alınmıştır.

4.1.1. Malzeme

Polipropilen

Membran sentezi için kullanılacak polipropilen maddesi, yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilen, pahalı olmayan polimerdir. Polipropilenin, erime sıcaklığı 160° C civarında olup, 0.90-0.92 g/cm³ arasındaki yoğunluk değeri ile en hafif termoplastiktir. Yorulmaya karşı çok iyi direnç gösteren bir polimerdir. Darbe dayanımı, kimyasal direnci iyidir. Sürtünme katsayısı düşük olup, çok iyi elektrik yalıtımı sağlar. Tüm termoplastik işleme proseslerine uygundur. Mutfak eşyaları, banyo gereçleri, plastik bahçe mobilyaları, tanklar, döner filtreler, fan, aspiratörler, küvetler, elbise askıları, düğmeler, elektrik malzemeleri, kablolar, iplikler, şamandıralar, laboratuvar eşyaları, kanallar, streç filmler vb gibi çok geniş bir uygulama alanı vardır (<http://www.ozgunplastik.gen.tr/Polipropilen.htm>).



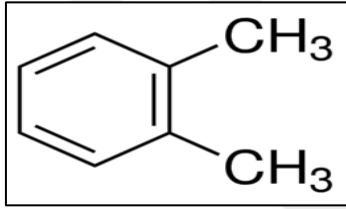
Şekil 4.1. Polipropilen

Titanyum dioksit

Sentezlenen membranda katkı maddesi olarak kullanılan titanyum dioksit, termal olarak kararlı, yanıcı olmayan, az çözünür ve tehlikeli olmayan beyaz katı hidrofobik yapıda olan inorganik maddedir. Kullandığımız titanyum dioksitin partikül boyutu 0,36 μm 'dır.

Ortoksilen

Membranı sentezinde çözücü olarak kullanılan ortoksilen, renksiz, yanıcı bir aromatik hidrokarbondur. Polipropileni çözmek çok zor olduğundan bu çalışmada kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Ortoksilenin yapısı

4.1.2. Yöntem

Polipropilen/titanyum dioksit

5 gram polipropilen öncelikle 144.4 °C derecede 100mL ortoksilende geri soğutuculu sistemle 1.5 saatte karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra aktif grup olarak sırasıyla farklı oranlarda %1, %5, %9 (0.1 g, 0.25 g, 0.45 g) titanyum dioksit ilave edilip yarım saat karıştırıldıktan sonra cam kaplara dökülüp film oluşturulmuştur. Oluşan filmler parça parça olduğu için kalıplara yerleştirilip 150 °C'de 15 dakika süre ile 3 mt'dan 7 mt'a doğru yavaş yavaş artırılıp preslenerek polipropilen bazlı membran elde edilmiştir. Filmlerin parça-parça oluşmasının sebebi, çözücü fazla olduğu için polipropilen zincirlerinin bir birine tutunamadan çözücünün buharlaşmasıdır. Membran kalınlığının yaklaşık 50 ile 100 μ aralığında bir kalınlığa sahip olması istendiğinden bu presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Difüzyon direncinin mümkün olduğunca azaltılabilmesi için ticari membranlarda da bu işlem uygulanmaktadır.



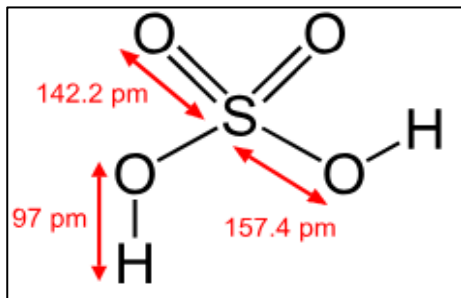
Şekil 4.3. Karıştırıcı ve geri soğutucu



Şekil 4.4. Parça halinde membran filmi

Sülfürik asit

Sülfürik asit, H_2SO_4 , güçlü bir mineral asididir. Suda her konsantrasyonda çözünebilen renksiz ve yoğunluğu yüksek sıvıdır. Membranın iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla membran matrisine sülfonik asit aktif grubu eklenmesi planlanmıştır.



Şekil 4.5. Sülfürik asitin yapısı (https://www.turkcebilgi.com/s%C3%BCl%C3%BCf%C3%BCrik_asit)

Fosforik asit

Membranın iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla membran matrisine sülfonik asit ve fosfonik asit aktif gruplarının eklenmesi planlanmıştır. Fosfonik asit gruplarını yapıya eklemek amacıyla gerçekleştirilen fosfonasyon işleminde fosfonik asit kullanılmıştır.

Sülfolanmış ve fosfolanmış polipropilen/titanyum dioksit

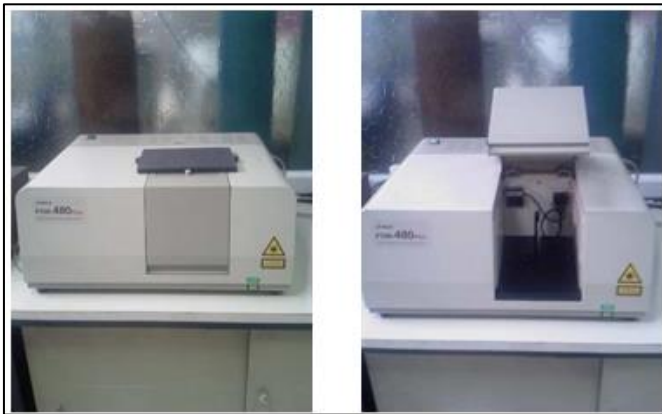
Titanyum dioksit katkılı polipropilen bazlı membranlar plazma ortamına alınıp, karbon ve hidrojen bağları açılır. Havayla temas ettirilmeden sülfirik ve fosforik asite daldırılır ve 24 saat bekletildikten sonra karakterizasyon deneyleri yapılır.

4.2. Sentezlenen Membranların Karakterizasyonu

Sentezlenen membranların özellikleri karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemlerde membranlar, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, empedans analizleri, FT-IR analizleri ve yakıt hücresi performans testlerine tabi tutulmuşlardır.

4.2.1. FT-IR analizleri

Hazırlanan membranların FT-IR analizleri Jasco FT/IR-480+ cihazı (Şekil 4.6) ile ölçülmüştür. Öncelikle membran kullanılmadan boş sistemde ölçüm yapılarak referans değerleri elde edilmiştir. Daha sonra membranlar ölçüm için uygun boyutta kesilmiş ve ölçüm hücresine konulmuş ve ölçümler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Jasco FT/IR-480+ cihazı

4.2.2. Membranın su tutma kapasitesi

Membranlarda su tutma kapasitesinin belirli bir oranda olması beklenir. Çünkü membran içindeki su en önemli proton taşıyıcıdır ve bu sebeple nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Su tutma kapasitesini belirlemek için membranların kuru halde tartımları yapıp oda sıcaklığında su banyosuna konulmuşlardır. Oda sıcaklığında 24 saat su içerisinde bekletilen membranlar su banyosundan alınmış, üzerlerindeki fazla su havsız, yumuşak bir bezle alındıktan sonra yine hassas terazide ıslak tartımları gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 4.1 kullanılarak membranların su tutma kapasitesi değerleri belirlenmiştir (Şahin ve İrfan, 2013).

$$\% Su Tutma = \frac{m_{ıslak} - m_{kuru}}{m_{kuru}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.3. Membranın şişme özelliği

Su tutma kapasitesinin yanı sıra membranın şişme özelliği de belirlenir. Membran katot tarafında sürekli su ile karşılaşacağından bu özelliğin belirlenmesi önemli etkenlerdendir. Membranda şişme olursa protonların kat edeceği mesafe artacağından difüzyon direnci artar ve verim düşer. Bu sebeple membranların şişme özelliği istenmeyen bir olaydır. Şişme özelliğini belirlemek için önce kuru membranların 10 ayrı noktadan kalınlık değerleri alınmış ve daha sonra oda sıcaklığında 24 saat su banyosunda bekletilmişlerdir. Su içerisinde bekletilen membranlar su banyosundan alınmış, üzerlerindeki fazla su havsız, yumuşak bir bezle alındıktan sonra ıslak membranların 10 ayrı noktadan kalınlıkları tekrar ölçülmüştür. Eşitlik 4.2 kullanılarak membranların şişme özelliği belirlenmiştir.

$$\% Şişme = \frac{A_{nemli} - A_{kuru}}{A_{nemli}} \times 100 \quad (4.2)$$

4.2.4. Membranların iyon değişim kapasitesinin belirlenmesi (IEC)

Membranlarda iyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Sentezlenen membranlar aynı boyut ve ağırlıkta kesilerek 30 mL 0,1 N HCl çözeltisinde oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Bu süre zarfında H⁺ iyonları Na⁺ iyonları ile yer değiştirir. Daha sonra membranlar HCl çözeltisinden çıkartılarak 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyonlar Shott TA500 plus marka ve model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. pH değeri 7 olduğu noktadaki harcanan titrant miktarları

kaydedilmiştir. Membranların iyon değıştirme kapasitesi değeri Eşitlik 4.3 yardımıyla hesaplanmıştır (Şahin ve İrfan, 2013).

$$IEC = \frac{(N_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (N_{HCl} \times V_{HCl})}{m_{memran}} \quad (4.3)$$



Şekil 4.7. Shott TA500 plus titratör

4.2.5. Empedans analizleri

Elektrokimyasal empedans (öz direnç) spektroskopisi; yakıt hücresinin bir elektrik devresi gibi modellenerek, sistemde meydana gelen aksaklıkların ve performans düşüşüne neden olan faktörlerin incelenmesi esasına dayanan bir ölçüm tekniğidir.

Bu yöntemde; belirli bir genlik ve frekans aralığındaki AC (alternatif akım) sinyaller yakıt hücresine gönderilir ve hücreden, bu sinyallere karşılık gelen cevaplar kaydedilir. Yollanan sinyaller çok farklı frekans aralıklarında tekrarlanabilir. Böylece sistem empedansının (öz direnç), yollanan sinyalin frekansına olan bağıllığı ölçülebilir.

Membranlarda aranılan en önemli özellik proton iletkenliğidir. Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 4 proflu teknikle belirlenmiştir. Empedans analizleri daha sonra sonuçlara eşdeğer devre modelleri uygulanarak irdelenmiştir. Empedans ölçümleri Solartron 1296-1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Empedans

ölçümleri 10 MHz ile 100 Hz ve 25-80 °C sıcaklık aralığında ve %100 nemlilikte gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda membranların direnci eşdeğer devre modeli kullanılarak bulunmuştur. Membranın proton iletkenliği, Sheen marka kalınlık ölçer yardımıyla bulunan membran kalınlığı, membran direnci ve elektrot alanı verileri kullanılarak Eşitlik 4.4 yardımıyla hesaplanmıştır (Şahin ve İrfan, 2013).

$$\frac{t_{membran}}{R.A} = \sigma \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte; σ : Proton iletkenliği $t_{membran}$: Membran kalınlığı

R: Direnç

A: Elektrot yüzey alanı



Şekil 4.8. Solartron 1296 - 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi

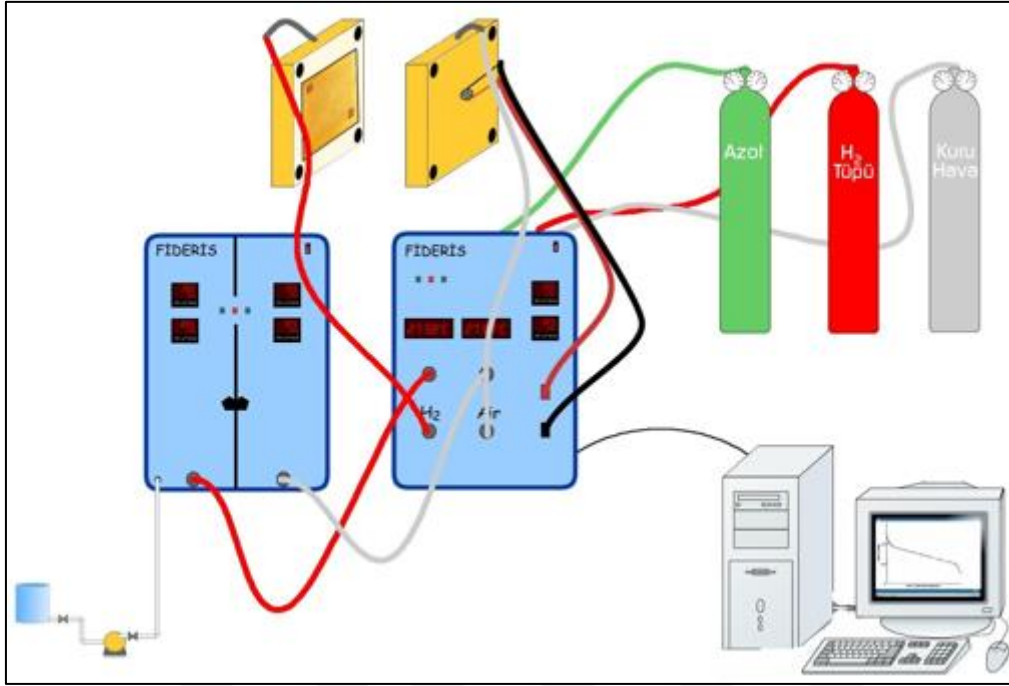


Şekil 4.9. 4 Proflu proton iletkenliği ölçüm sistemi

Şekil 4.9 incelendiğinde her bir CE karşıt elektrot, RE1 referans elektrot 1, RE2 referans elektrot 2 ve WE çalışma elektrodudur. Elektrotlardan ikisi bir yüzeye diğer ikisi ise diğer yüzeye temas edecek şekilde membran yerleştirilir. Solartron 1287’de uygun bağlantılar bağlanarak ölçümler yüzey boyunca gerçekteştirilir.

4.2.6. Tek hücre (Single Cell) performans deneyleri

Membran elektrot düzenekleri 25 cm²’lik alana sahip olan tekli bir hücrede hazırlanan membranlar test edilmiştir. Fideris marka test istasyonunda yakıt hücresi performans deneyleri yapılmıştır. Yakıt hücresi test istasyonunda 3 kanallı serpantin tipi gaz dağıtım plakaları vardır. Gazların farklı nemliliklerde gönderilmesini sağlayan bir nemlendirici ünitesi de bulunmaktadır. Ölçümler sırasında stokiyometrik oranda hidrojen gazı ve kuru hava beslenirken yakıt hücresi çalışma sıcaklığı 80 °C’ye ayarlanmıştır. Hidrojen ve kuru hava yakıt hücresine gelmeden önce nemlendirici ünitesinde geçirilmiş ve burada nem ayarı yapılmıştır. şartlandırma sürecinden sonra farklı potansiyel değerlerinde akım değerleri ölçölüp potansiyel-akım yoğunluğu eğrileri oluşturulmuştur. Fideris marka test donanım sistemi aşağıdaki Şekil 4.10’da görölmemtedir (şahin, 2013).



Şekil 4.10. Yakıt hücresi test donanım sistemi



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak membranın matrisini oluşturacak polipropilen seçilmiştir. Polipropilen önce ortoksilende çözülüp daha sonra iletkenliğini artırmak için katkı maddesi olarak titanyum dioksit katılıp, plazma yöntemiyle sülfonasyon ve fosfanosyon uygulanmasına karar verilmiştir. Sentezlenen membranların özelliklerini belirlemek için kullanılan karakterizasyon yöntemleri aşağıdadır.

5.1. Membranların Hazırlanması

İlk olarak membranın ana yapısını oluşturacak polipropilen ortoksilende çözülmesine, yapıya özelliklerin iyeleştirmek amacıyla aktif grup olarak titanyum dioksit katılmasına ve plazma yöntemiyle sülfonasyon ve fosfanosyon uygulanmasına karar verilmiştir.

5.1.1. Titanyum dioksit katkılı, polipropilen bazlı membranlar için elde edilen sonuçlar

Titanyum Dioksit katkılı olarak sentezlenen polipropilen bazlı membranlar için kullanılan semboller Çizelge 5.1’de sunulmuştur.

Çizelge 5.1. Titanyum Dioksit katkılı membranlar

Sembol	Hazırlanan Membranlar
PP	Polipropilen
PP+1T	Polipropilen + %1 Titanyum Dioksit
PP+5T	Polipropilen + %5 Titanyum Dioksit
PP+9T	Polipropilen + %9 Titanyum Dioksit

5.1.2. Sülfolanmış ve fosfolanmış, TiO₂ katkılı polipropilen membranlardan elde edilen sonuçlar

Sülfolanmış TiO₂ katkılı Polipropilen membranların sembolleri Çizelge 5.2.’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Sülfolanmış TiO_2 katkılı Polipropilen membranlar

Sembol	Hazırlanan Membranlar
SPP	Sülfolanmış Polipropilen
SPP+1T	Sülfolanmış Polipropilen + %1 TiO_2
SPP+5T	Sülfolanmış Polipropilen + %5 TiO_2
SPP+9T	Sülfolanmış Polipropilen + %9 TiO_2

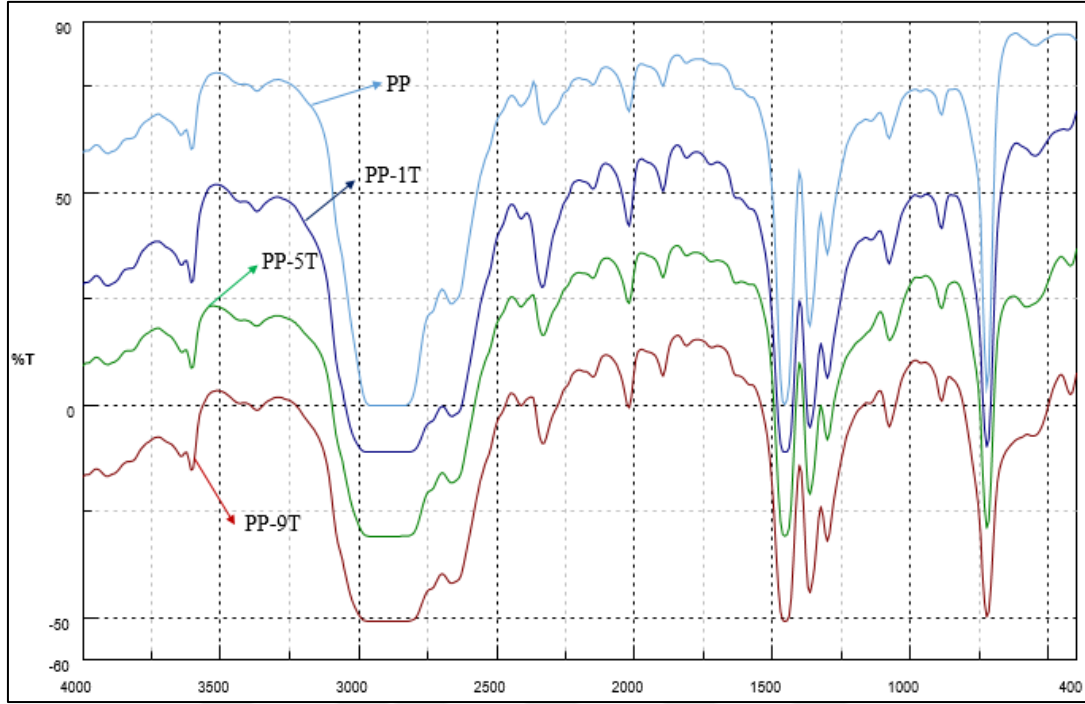
Fosfolanmış TiO_2 katkılı Polipropilen membranların sembolleri Çizelge 5.3.'de verilmektedir.

Çizelge 5.3. Fosfolanmış TiO_2 katkılı Polipropilen membranlar

Sembol	Hazırlanan Membranlar
PPP	Fosfolanmış Polipropilen
PPP+1T	Fosfolanmış Polipropilen + %1 TiO_2
PPP+5T	Fosfolanmış Polipropilen + %5 TiO_2
PPP+9T	Fosfolanmış Polipropilen + %9 TiO_2

5.2. FT-IR Sonuçları

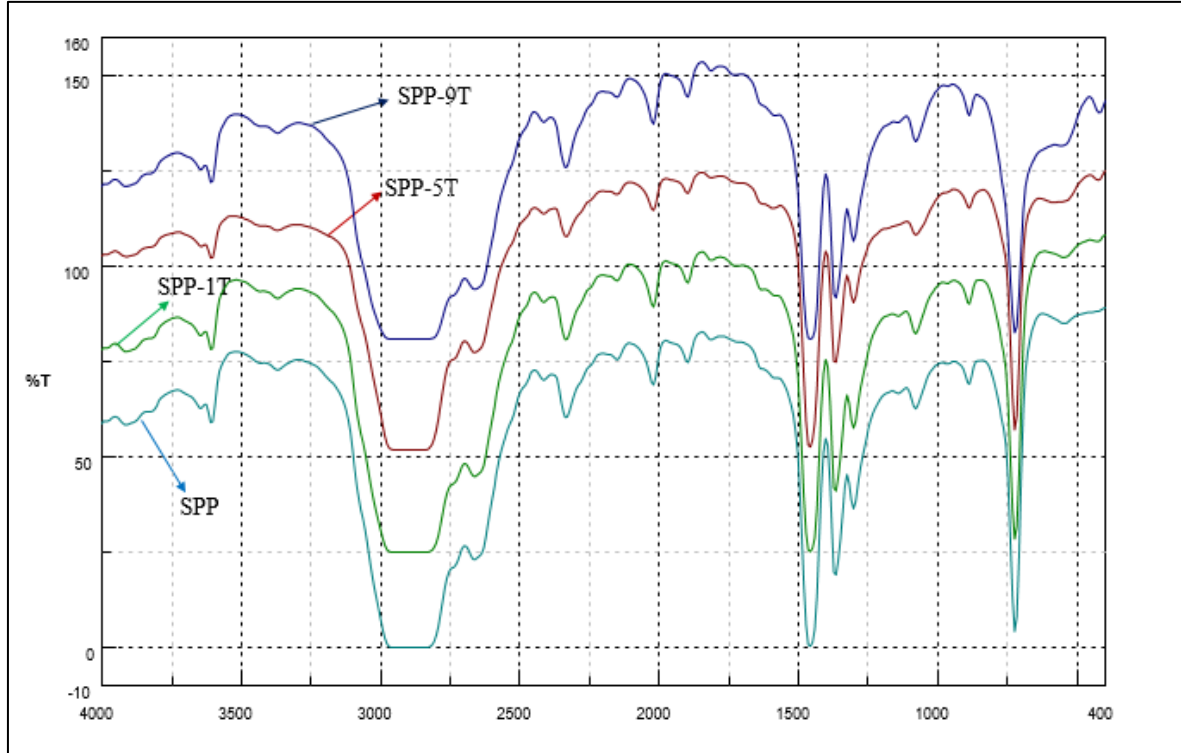
Yapılan FT-IR analizleri ile membranın yapısal özellikleri ve katkının yapıya gerçekten bağlanıp bağlanmadığı belirlenir. Bu amaçla gerçekleştirilen FT-IR deneylerinden elde edilen sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları Şekil 5.1'de verilmektedir.



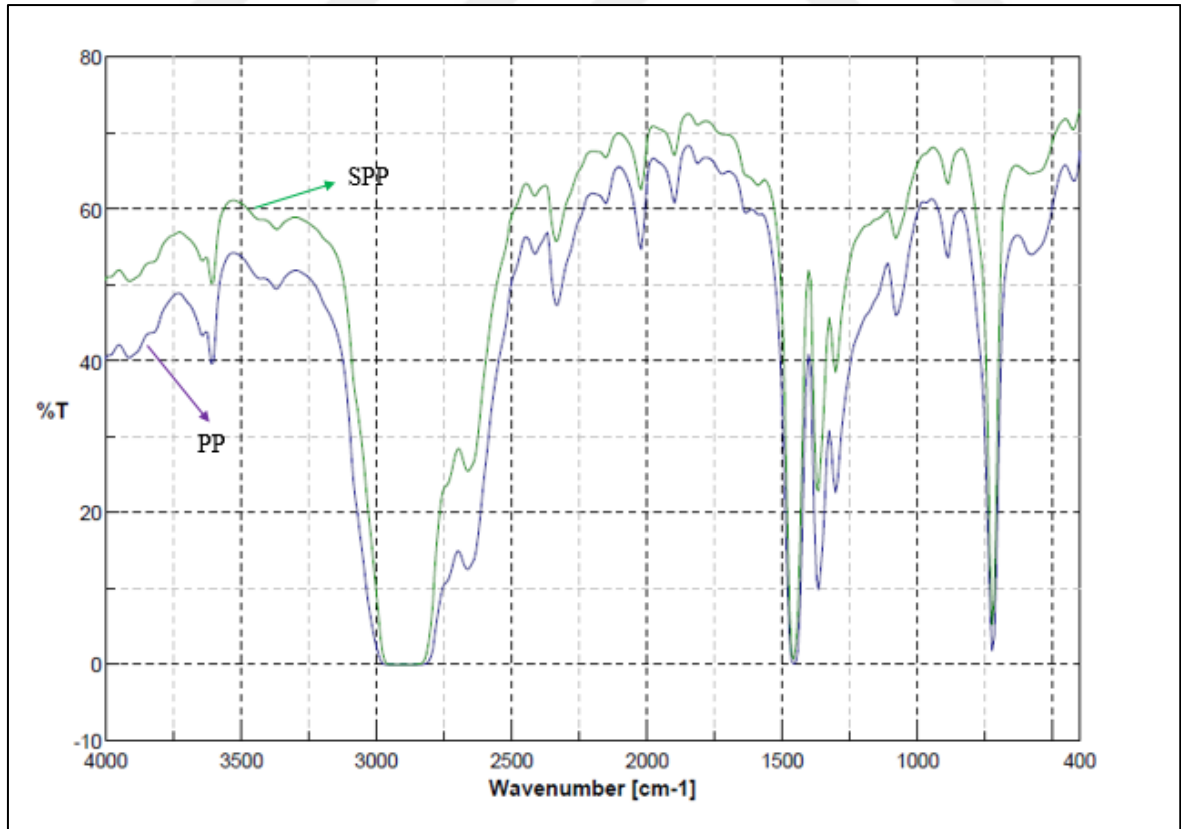
Şekil 5.1. FT-IR spektrumları grafiği

Şekil 5.1’de 2918 cm^{-1} dalga boyunda C-H gerilme bandı ve 1030 cm^{-1} dalga boyunda pikler görülmektedir. 450 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik titanyum dioksitin yapıya katıldığıının göstergesidir.

FTIR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. Yapılan FT-IR analizleri ile membranın yapısal özellikleri ve katkının yapıya gerçekten bağlanıp bağlanmadığı belirlenir. Buna göre farklı katkılarda sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları Şekil 5.2’de ve Şekil 5.3’de verilmektedir.



Şekil 5.2. FT-IR spektrumları grafiği

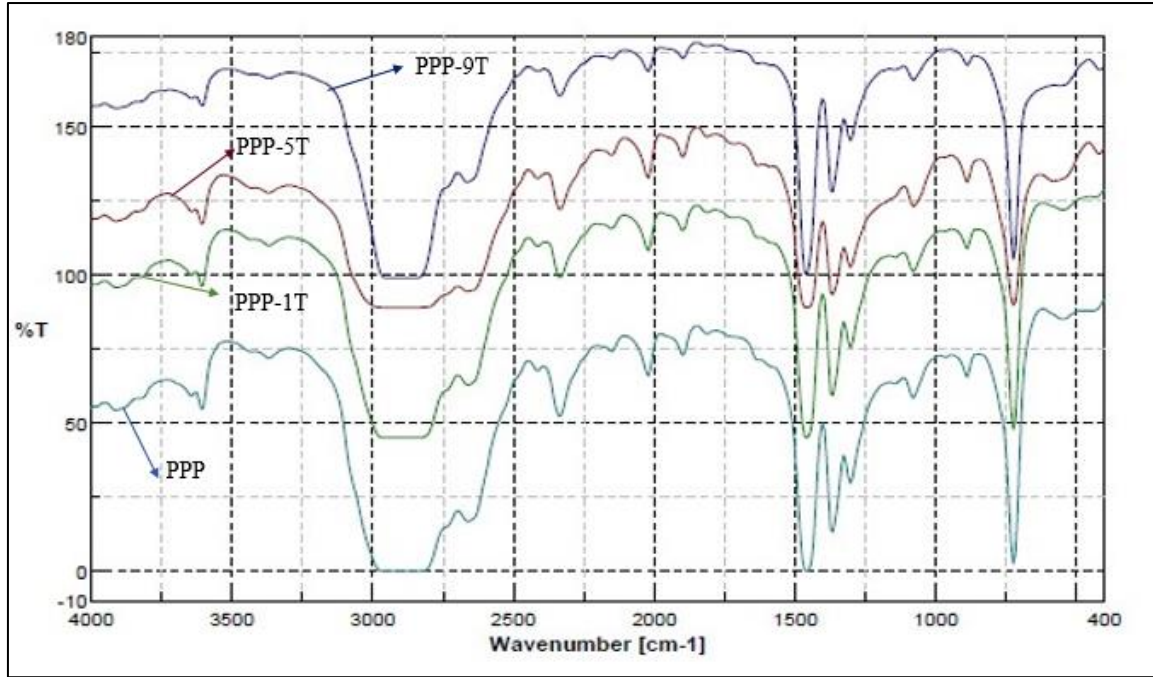


Şekil 5.3. PP ve SPP'e ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de $970\text{--}844\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda sülfon gruplarına ait pikler görülmektedir. Plazma işlemiyle 1696 cm^{-1} dalga boyunda pikler görülmektedir. Bu da sülfon gruplarının yapıya katıldığını göstermektedir. Aynı şekilde 450 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik titanyum dioksitin yapıya katıldığının göstergesidir. Titanyum dioksit miktarı arttıkça pikin şiddeti artmaktadır. Buradaki değişimin sebebi toz halinde yapıya katılan piklerin homojen şekilde dağılamaması ve ölçüm yapılan kısımda istenilen yüzde de bulunmamasıdır. PP-SPP FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında sülfonasyon kısmında az bir şiddet artışı görülmektedir. Fakat bu empedans analizinde daha belirgindir.

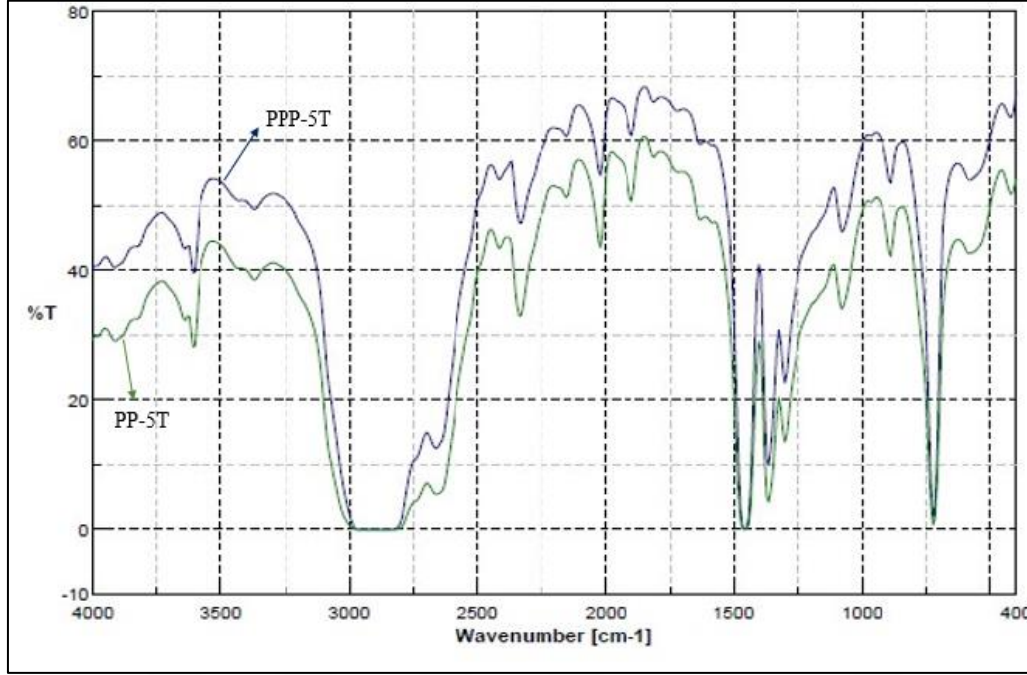
Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları Şekil 5.4’de görülmektedir.

Literatürlere de bakıldığında TiO_2 ’nin 520 cm^{-1} ’de pik verdiği görülmektedir. Sonuç olarak polipropilenlerin yapısına TiO_2 ’i başarıyla bağlamıştır. Şahin ve Ar yapmış oldukları çalışmada, polivinil bazlı ve titanyum dioksit katkılı nanokompozit membranların FT-IR analizlerini gerçekleştirmişler ve TiO_2 ’nin 500 cm^{-1} ’de pik verdiğini gözlemlemişler (Şahin ve Ar, 2014). Sonuç olarak bu çalışmada sentezlenen polipropilenlerin yapısına TiO_2 başarıyla bağlanmıştır.



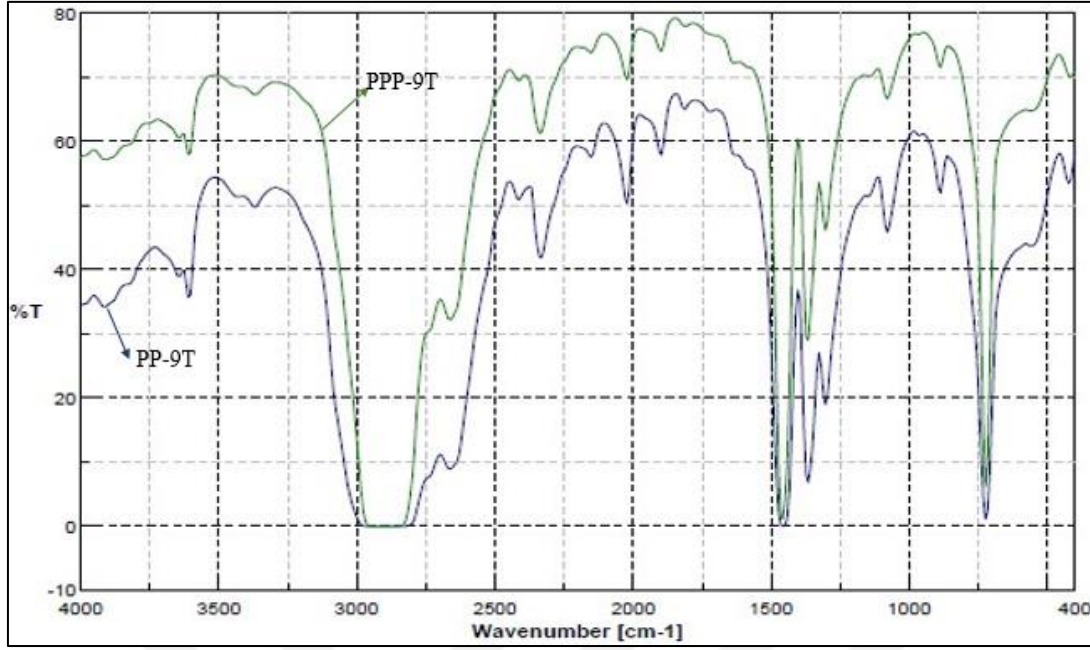
Şekil 5.4. Polipropilenin fosfonasyon işleminden sonra TiO_2 miktarına göre değişimini veren FT-IR spektrum grafiği

Fosfonasyon işleminden sonra membran yapısına H_3PO_3 moleküllerinin katılıp katılmadığını tespit etmek gerekir. FT-IR analizinden sonra H_3PO_4 moleküllerinin polipropilen yapısına katıldığı gözlenmiştir. H_3PO_3 molekülleri 1400 cm^{-1} 'de pik vermektedir. Grafikte o aralıkta piklerin artışı gözlenmiştir.



Şekil 5.5. PPP-5T ve PP-5T arasındaki farkı veren FT-IR spektrum grafiği

Aynı şekilde %9 TiO_2 içeren polipropilenli bileşiklerde de H_3PO_3 molekülünün başarıyla bağlandığı gözlenmiştir.



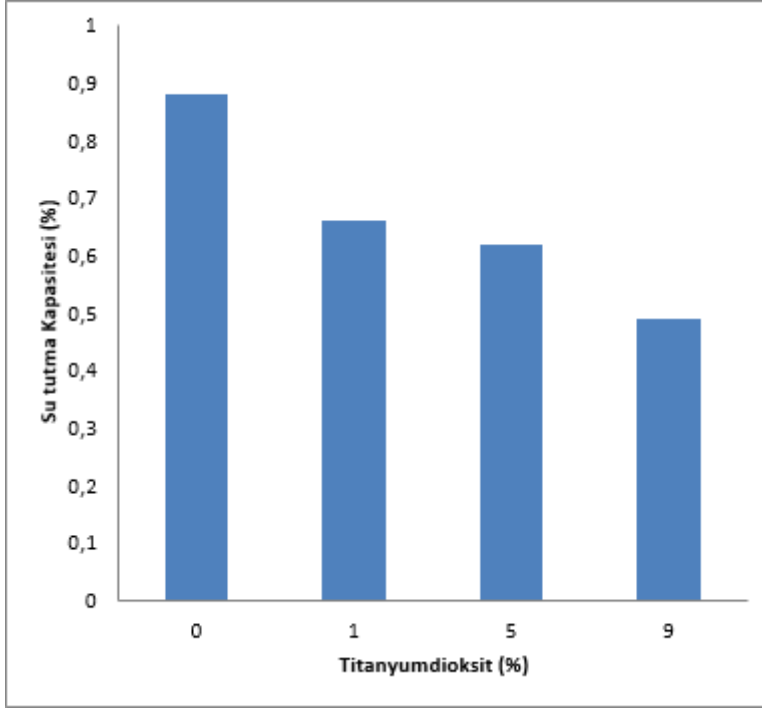
Şekil 5.6. PPP-9T ve PP-9T arasındaki farkı veren FT-IR spektrum grafiği

5.3. Su tutma Kapasiteleri

Sentezlenen membranların su tutma kapasitelerini belirlemek için hasas terazide kuru tartımlarını alıp 24 saat su banyosunda beklettikten sonra üzerlerindeki fazla su havsız ve yumuşak bir bezle alınıp yine hasas terazide ıslak tartımları yapılmıştır.

5.3.1. Plazma uygulanmamış TiO₂ katkılı polipropilen membranlar

Protonların aktif gruplar tarafından taşınabilmesi için membranın nemli olması gerekmektedir. Kuru tartımları alınan membranlar belirli bir süre su içerisinde bekletildikten sonra ıslak tartımları alınır ve alınan kuru tartım ve ıslak tartımların farkından su tutma kapasitesi Eşitlik 14 yardımıyla belirlenir. Sentezlenen membranlara ait su tutma kapasitesi değerleri Şekil 5.7’de görülmektedir.

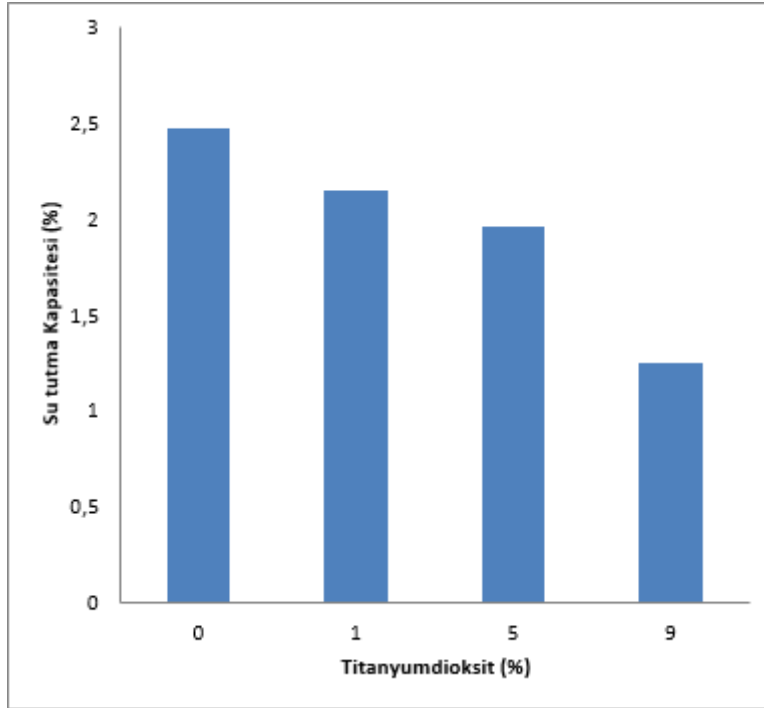


Şekil 5.7. Polipropilen membranların titanyum dioksit katkısıyla su tutma kapasitesinin değişimi

Şekil 5.7’de görüldüğü üzere titanyum dioksit miktarı arttıkça su tutma kapasitesi düşmektedir. Bu durum iki nedenden kaynaklanıyor olabilir. Birincisi, titanyum dioksitin hidrofobik yapısı nedeniyle su tutma kapasitesi azalmış olabilir. İkinci neden ise su moleküllerinin girebileceği membran matrisindeki moleküler boşlukların titanyum dioksit tarafından işgal edilmesi nedeniyle su moleküllerinin girebilmesine elverişli boşluk hacminin azalması olabilir. Titanyum dioksit miktarındaki artış ile membranın su tutma kapasitesindeki azalma bu iki etkinin ortak sonucu da olabilir. Kesin bir şey söyleyebilmek için daha fazla veriye gereksinim vardır.

5.3.2. Plazma uygulanmış TiO_2 katkılı poliropilen membranlar

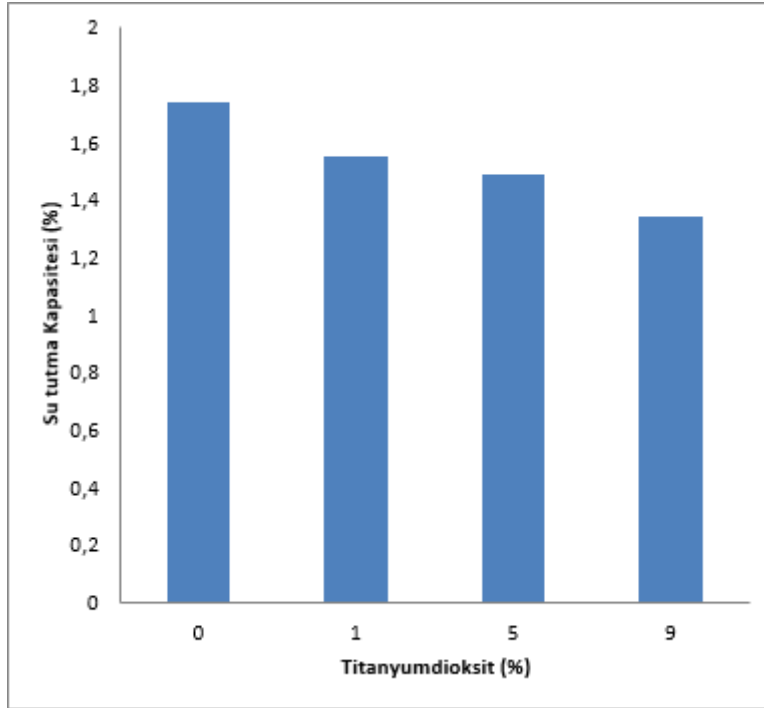
Membranın en önemli özelliklerinden biri olan proton iletkenliği, protonlar su molekülleri tarafından taşındığı için membranlar nemli iken daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. Bu nedenle membranın şişme özelliği göstermeden iyi su tutma kapasitesine sahip olması gerekmektedir. Sentezlenen membranlara ait su tutma kapasitesi değerleri Şekil 5.8’de TiO_2 miktarının fonksiyonu olarak verilmiştir.



Şekil 5.8. Sülfolanmış polipropilen membranların titanyum dioksit katkısıyla su tutma kapasitelerinin değişimi

Şekilde sülfolanmış membranın artan titanyum dioksit katkısıyla su tutma kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Plazma işlemi uygulanan sülfolanmış membranlarda titanyum dioksit miktarı arttıkça su tutma kapasitesi azalmaktadır. Wu ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada membran matrisine %3-%15 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ eklediler ve membranların su tutma kapasitelerinin artan katkı miktarı ile %36 ila %32 arasında azaldığını buldular.

Fosfolanmış ve TiO_2 katkılı membranların su tutma kapasiteleri sülfolanmış ve TiO_2 katkılı membranlar ile aynı yöntemle bulunur. Sentezlenen membranlara ait su tutma kapasitesi değerleri Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.9. Fosfolanmış polipropilen membranların titanyum dioksit katkısıyla su tutma kapasitesinin değişimi

Membranlara katkı maddesi eklendiğinde su tutma kapasitesinin katkı maddesinin özelliklerine bağlı olarak değişmesi beklenir. Bu çalışmada katkı maddesi olarak kullanılan TiO_2 hidrofobik bir yapıya sahip olduğu için su moleküllerini kendinden iterek membranın su tutmasını engellemektedir. Ayrıca polipropilen yapısına katılan TiO_2 molekülleri yapıdaki moleküler boşluklara girerek su moleküllerinin girmesini engellemektedir. Bu yüzden su tutma kapasitesi grafiğinin azalan bir grafik olması beklenmektedir. İşlemler sonucunda TiO_2 miktarı arttıkça su tutma kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir.

5.4. Şişme Özelliği

Sentezlenen membranların şişme özelliğini belirlemek için membranlar kuru halde iken 10 ayrı noktadan kalınlık ölçümü yapıp, su tutma kapasitesinde olduğu gibi membranlar 24 saat su banyosunda bekletilmiştir. Suda beklettiğimiz membranları su banyosundan aldıktan sonra üzerlerindeki fazla su havsız, yumuşak bezle alınıp 10 ayrı noktadan tekrar kalınlık ölçümü yapılmıştır.

Yapılan şişme özelliği testinde bazı membranların yapısında hiç bir değişiklik olmamasına ve ağırlıklarının artmasına karşın kalınlıklarında azalma görülmüştür. Bu nedenle

membranlar 3 saat boyunca 75 °C’da kurutulduktan sonra şişme özelliği deneyleri tekrarlanmıştır.

5.4.1. Plazma uygulanmamış TiO₂ katkılı polipropilen membranlar

Katottaki elektrokimyasal tepkime sonucu su oluştuğundan membranlar katot tarafında sürekli olarak su ile temas halinde olacaktır. Membranlar, su absorplamaları sonucunda şişme özelliği gösterirlerse protonların katedeacağı mesafe artacak ve membranda ek bir direnç meydana gelecektir. Ayrıca oluşan suyun yeterince hızlı bir şekilde uzaklaştırılamaması halinde membran katalizör ara yüzeyinde oluşacak sıvı filmi de ek bir direnç oluşturacaktır. Oluşan bu iki dirençten dolayı membranın proton iletkenliği dolayısıyla yakıt pili hücresinin verimi düşecektir. Bu çalışmada sentezlenen membranların deneysel olarak ölçülen şişme değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Titanyum dioksit katkılı membranların şişme değerleri

Sembol	Kuru kalınlık (µm)	Islak Kalınlık (µm)	Şişme (%)
PP	435,6	457,6	5,05 ↑
PP+1T	186,3	196,2	5,31 ↑
PP+5T	117,3	121,2	3,32 ↑
PP+9T	156,7	160,2	2,23 ↑

Titanyum dioksit miktarı arttıkça şişme miktarı azalmaktadır. Bu sonuçlar su tutma kapasitesi deneyleri ile uyumludur. Beklenildiği gibi tutulan su miktarı azaldıkça, suyun neden olduğu şişme miktarı da azalmaktadır.

5.4.2. Plazma uygulanmış TiO₂ katkılı polipropilen membranlar

Membranların ek bir direnç göstermemesi için şişme özelliğinin olmaması gerekir. Membranlar şişme özelliği gösterirse artan difüzyon direnci nedeniyle proton iletkenliği düşecektir. Plazma uygulanmış membranlardan sülfonasyon ve fosfonasyon uygulanan membranların şişme değerleri sırasıyla Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.5. Sülfonasyon uygulanmış, TiO₂ katkılı membranların şişme değerleri

Sembol	Kuru kalınlık (µm)	Islak kalınlık (µm)	Şişme (%)
SPP	241	263,4	9,29 ↑
SPP+1T	155,3	170	9,46 ↑
SPP+5T	133,4	137,6	3,14 ↑
SPP+9T	345,2	353,6	2,43 ↑

Çizelge 5.6. Fosfonasyon uygulanmış, TiO₂ katkılı membranların şişme değerleri

Sembol	Kuru kalınlık (µm)	Islak kalınlık (µm)	Şişme (%)
PPP	197,9	209,2	5,7↑
PPP+1T	98,1	106,2	8,25↑
PPP+5T	214,8	224,9	4,70↑
PPP+9T	112,8	119,8	6,20↑

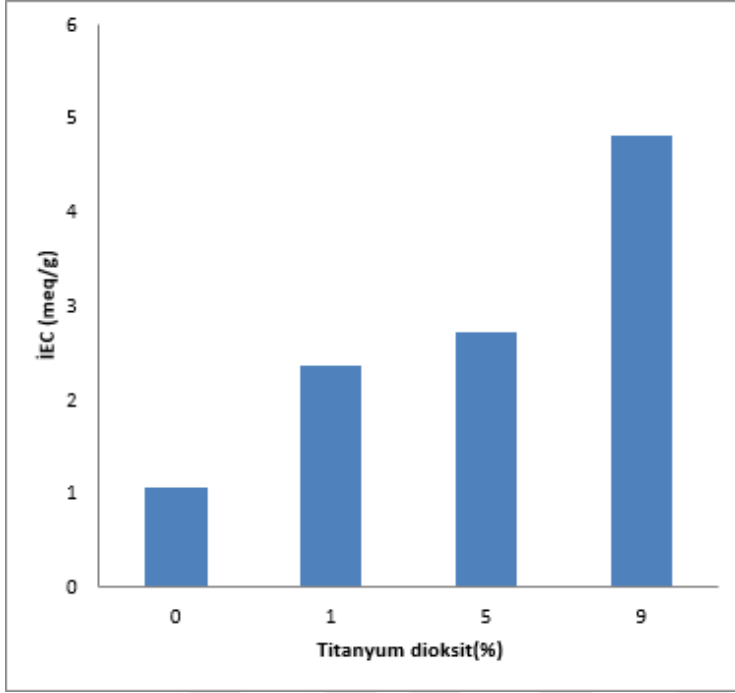
Beklenildiği gibi her iki tür membran için de su tutma kapasindeki azalmaya paralel olarak şişme değerleri de azalmaktadır. Ancak, fosfonasyon uygulanan membranların su tutma kapasiteleri sülfonasyon uygulananlarınkine göre daha az olduğu halde şişme değerleri daha fazla olmuştur. Yine bu gruptaki membranların şişme değerleri ile TiO₂ miktarı arasında belli bir ilişki yoktur. Bu durum membran matrisini oluşturan polipropilen ile yapıya katılan aktif gruplar arasındaki etkileşimin farklı olması nedeniyle oluşan bağlardan kaynaklanıyor olabilir.

5.5. İyon Değişim Kapasiteleri

Membranların iyon değişim kapasiteleri proton iletkenliğinin de bir ölçüsüdür. Sentezlenen membranlar aynı boyut ve ağırlıkta kesilerek 30 mL 0,1N HCL çözeltisinde oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Daha sonra membranlar HCL çözeltisinden çıkartılarak 0,1 N NaOH ile titre edilerek iyon değiştirme kapasitesi değerleri hesaplanmıştır.

5.5.1. Plazma uygulanmamış TiO₂ katkılı poliropilen membranlar

Şekil 5.10'da Titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri görülmektedir.

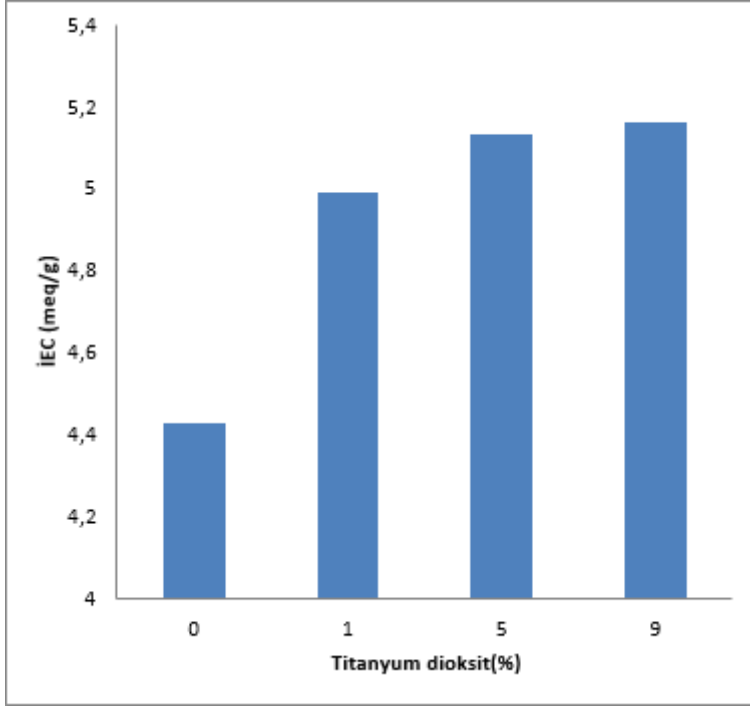


Şekil 5.10. Titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi

Titanyum dioksitin yapıya katılmasının iki nedeni vardır; öncelikle iyonik iletkenliği artırmak ve mekanik dayanıklılığı artırmak. Şekil 5.10'dan da görüleceği üzere genel olarak titanyum miktarı arttıkça iyon değişim kapasitesi de artmıştır. En düşük iyon değişim kapasitesi TiO_2 katkısız membranda gerçekleşirken, en yüksek iyon değişim kapasitesi PP+9T membranında görülmektedir.

5.5.2. Plazma uygulanmış TiO_2 katkılı polipropilen membranlar

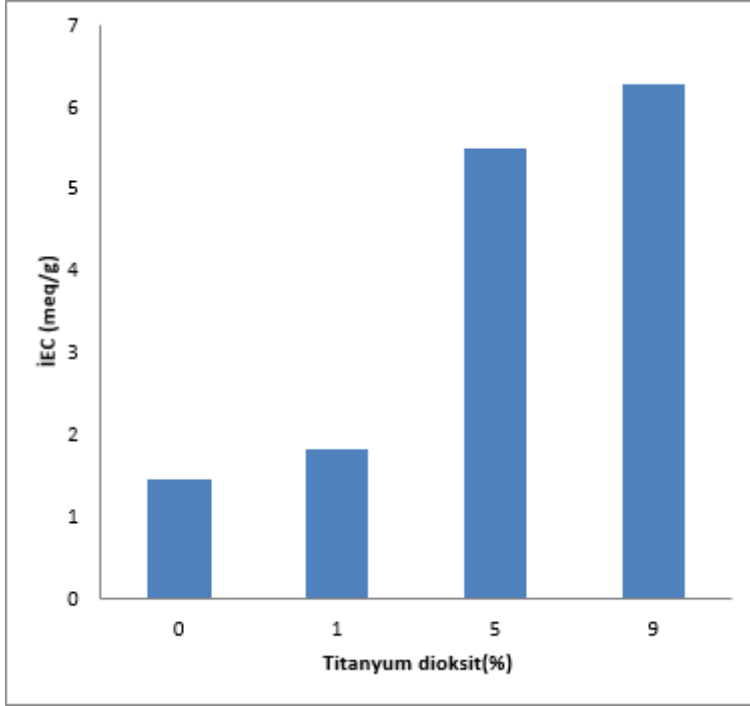
Şekil 5.11'de sülfolanmış titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri görülmektedir.



Şekil 5.11. Sülfolanmış titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi

Plazma işleminden sonra sülfonasyon uygulanmış membranların iyon değişim kapasiteleri, plazma uygulanmamış olanlara göre daha yüksektir. Bu sonuç su tutma kapasitesi ve kalınlık değişim deneyleri ile de uyumludur. Bilindiği gibi membranlar içinde proton taşınımı yardımcılı taşımadır (facilitated transport) ve su molekülleri taşıyıcı işlevi görür. Diğer taraftan sülfonasyonun amacı, membran katalizör arayüzeyinde yakıttan (hidrojen vb) koparılan protonların yakalanması ve membran matrisine alınmasıdır. Bu nedenle iyon değişim kapasitesindeki artış oranının su tutma kapasitesindeki artış oranına yakın olması beklenir. Şekil 5.12’den de görüldüğü gibi titanyum miktarı arttıkça iyon değişim kapasitesi artmış ancak belli bir değerdan sonra bir limite ulaşacak şekilde bu artış hızı azalmıştır.

Şekil 5.12’de Fosfolanmış titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasitesi görülmektedir.



Şekil 5.12. Fosflanmış titanyum dioksit katkılı membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi

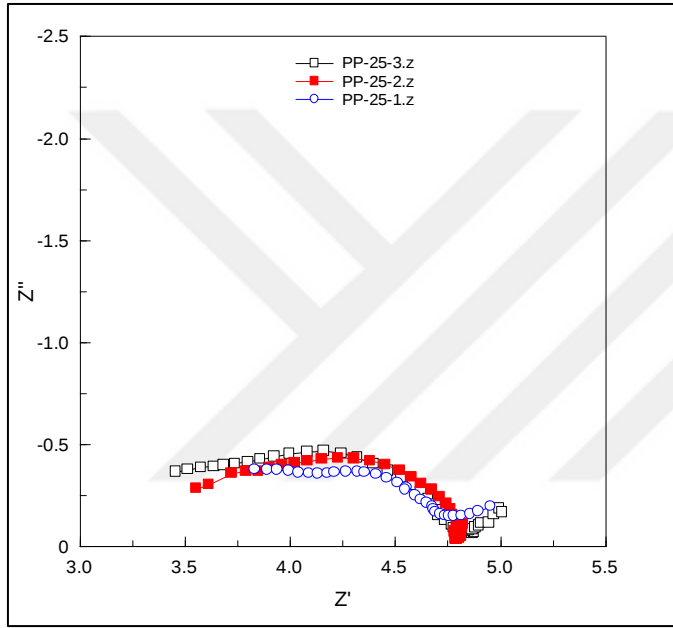
Şekil 5.12’de görüldüğü gibi iyon değişim kapasitesi en düşük PPP, en yüksek iyon değişim kapasitesi PPP+9T membranlarında görülmüştür. Titanyum dioksitin miktarı arttıkça iyon değişim kapasiteside artmıştır. Plazma uygulanmış ve fosfolanmış membranları plazma uygulanmamış membranlarla karşılaştırdığımızda iyon değişim kapasiteleri daha iyi sonuçlar vermiştir. Sülfolanmış membranlarla karşılaştırdığımızda ise sülfolanmış membranların iyon değişim kapasitelerinin daha iyi olduğunu göre biliriz.

5.6. Empedans Analizleri

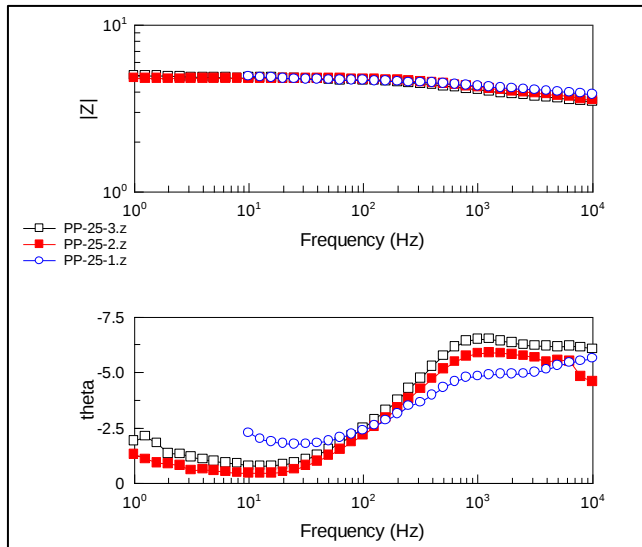
Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 4 proflu teknikle belirlenmiştir. Empedans ölçümleri Solartron 1296-1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümleri 10 MHz ile 100 Hz aralığında, 25-80 °C arasında ve %100 nemlilikte gerçekleştirilip ölçümler sonucunda membranların direnci eşdeğer devre modeli kullanılarak bulunmuştur. Membranın proton iletkenliği, Sheen marka kalınlık ölçer yardımıyla bulunan membran kalınlığı, membran direnci ve elektrot alanı verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

5.6.1. Plazma uygulanmamış TiO₂ katkı polipropilen membranlar

Membranda aranan en önemli özellik membranın proton iletkenliğidir. Membranların dirençleri empedans analizleri sonucunda belirlenir. Membranların değişen sıcaklıklarda empedans analizleri yapılmıştır. Direnç değerleri, membran kalınlıkları ve aktif elektrot alanı kullanılarak membranların proton iletkenlik değerleri Eşitlik 17 kullanılarak hesaplanmıştır. Polipropilen membran için elde edilen empedans ölçüm sonuçları ve bu membrana ait 25 °C’ deki bode diyagramı sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de verilmiştir.



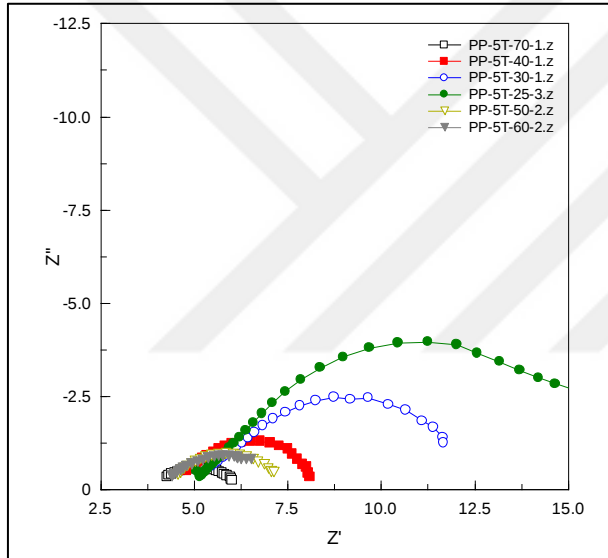
Şekil 5.13. Polipropilen membran için empedans ölçüm sonuçları



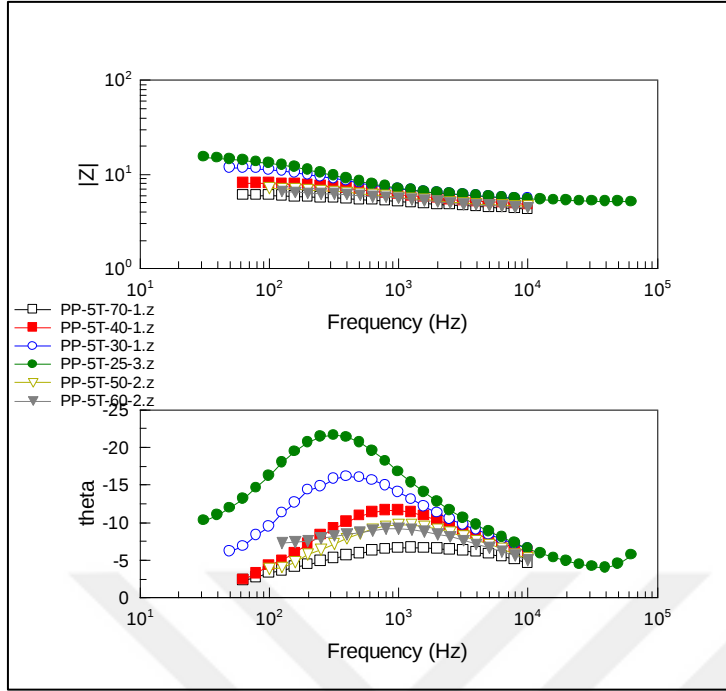
Şekil 5.14. Polipropilen membranın 25 °C ‘ye ait bode diagramı

Polipropilenin Şekil 5.14’de verilen 25 °C’ye ait bode diyagramından frekans aralığı ve direncin frekansa göre değişimi görülmektedir. Deneylerin sağlıklı olması için ölçümler her sıcaklık için 3 kere tekrarlanmıştır. Düşük frekans değerlerinde teta açısında belli bir değişim gözlenmezken, yaklaşık 30 Hz değerinden sonra frekansın artmasıyla direncin yaklaşık olarak lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Ancak frekansın 10^3 Hz’in üzerine çıkmasından sonra teta değeri sabit kalıp belli bir limit değere ulaşmıştır.

Polipropilenin iletkenliğini artırmak amacıyla sentezlenen membranlara çeşitli oranlarda titanyum dioksit katılmıştır. Şekil 5.15’de PP-5T membranına ait empedans analiz sonuçları gösterilmiştir.

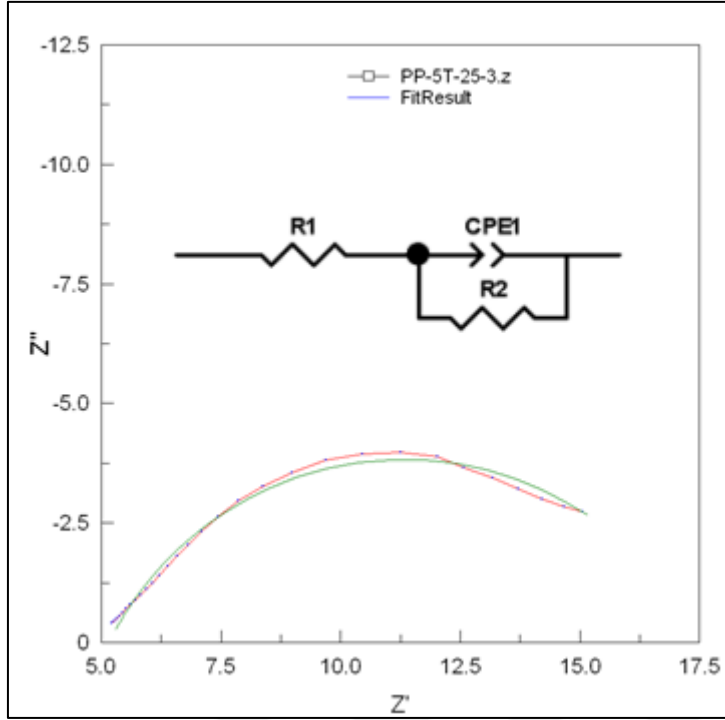


Şekil 5.15. PP-5T membranı için empedans ölçüm sonuçları



Şekil 5.16. PP-5T kodlu membrana ait farklı sıcaklıklardaki bode diyagramı

Şekilde de görüldüğü gibi membranın direnci sıcaklıkla düşmüştür. Bu da membranların proton iletkenliğinin sıcaklıkla arttığını göstermektedir. PP-5T kodlu membrana ait farklı sıcaklıklardaki bode diyagramı Şekil 5.16'da verilmiştir. Bode diagramından gerçek olmayan direncin ve teta açısının frekansa bağlı olarak değişimi görülmektedir. PP-5T membranlarda sıcaklık arttıkça direncin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttığı için iyonik mobilite ve difzyon hızı artar, yani iyonların taşınma hızı arttığı için direnç azalır, iletkenlik artar. Bizim yaptığımız çalışmada da elde edilen sonuçlar beklenildiği gibi sıcaklığın artmasıyla iyonik mobilite ve difzyon hızının arttığını dolayısıyla iletkenliğin arttığını göstermiştir.



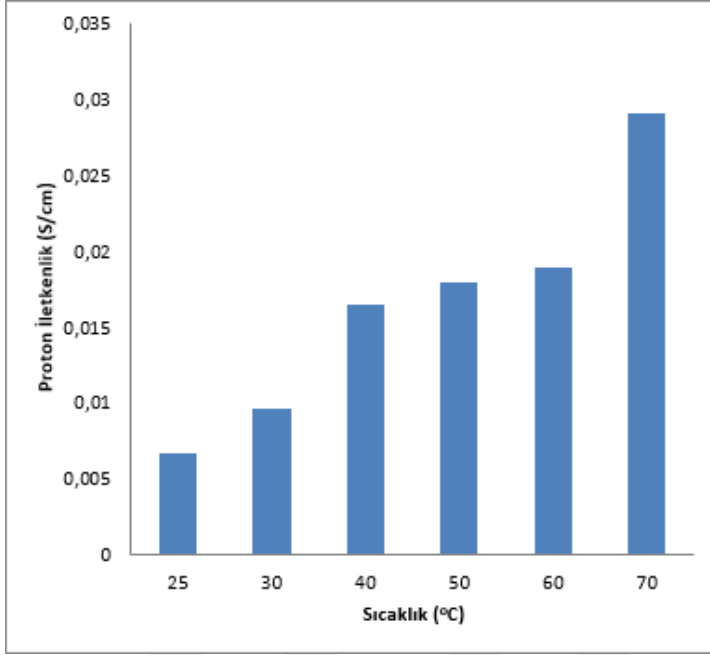
Şekil 5.17. PP-5T membranına ait 25 °C'deki direnç değeri

Eşdeğer devre modelleri elde edilen cole-cole diyagramına göre ölçüm hücresinin sistem analizinin yapılması ve membranın direncinin bulunmasında kullanılan farklı bir methoddur. Şekil 5.17'de PP-5T kodlu membran için elde edilen cole cole diyagramı ve eş değer devre modeli uygunluğu görülmektedir.

Çizelge 5.7. PP-5T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

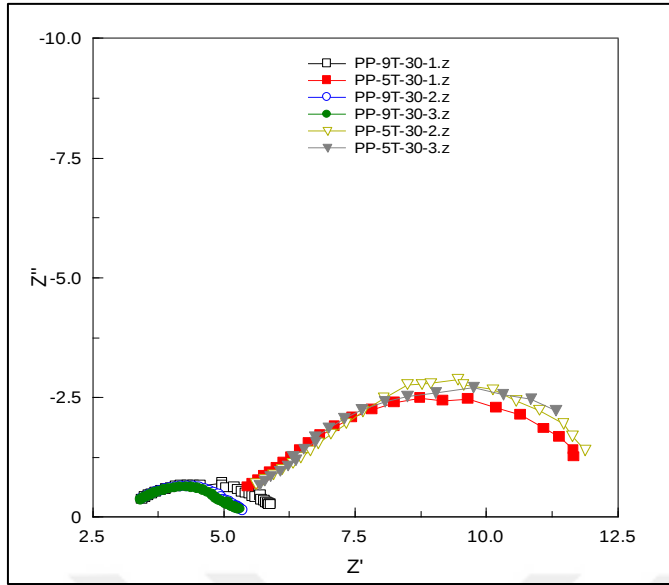
Element	Değer	%Hata
R1	5,158	0,588
CPE-T	0,00065187	6,4685
CPE-P	0,7076	1,1911
R2	12,33	1,646

Eşdeğer devre modeli incelendiğinde R1 olarak gösterilen direnç kablo ve yığın irenci buna seri olarak sabit faz elemanları ona paralel olarak da membran direnci olması en en uygun model olarak bulunmuştur. Çizelge 5.7'de model sonucunda elde edilen değerler ve hata değerleri görülmektedir.

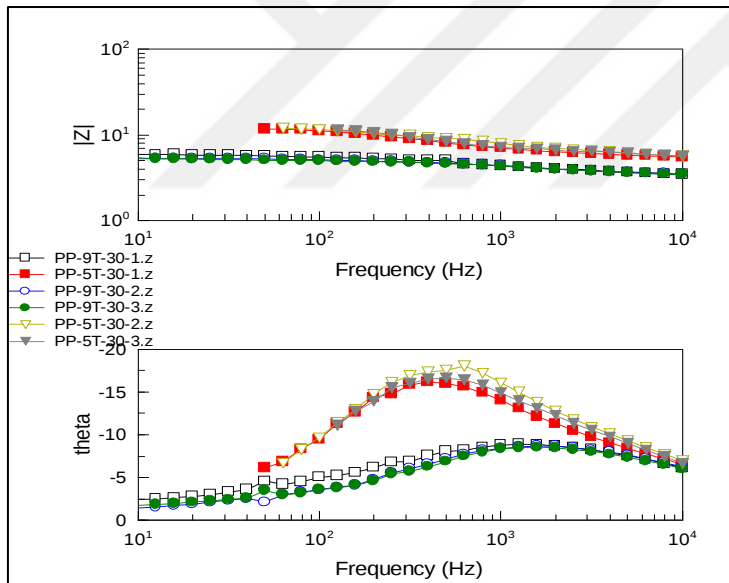


Şekil 5.18. PP-5T membranına direnç değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.18’de %5 titanyum dioksit katkısında sıcaklık arttığında membranların proton iletkenliğinin arttığı görülmekte. Sülfanasyon ve fosfanasyonda da sıcaklık artışı ile proton iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile proton iletkenliğinin artması iyonların hareketliliğinin yani iyonik mobilitenin artması ile açıklana bilir. Mobilitesi yüksek iyonlar çok kolay bağ yaptığı için membran-katalizör ara yüzeyinde oluşan proton su molekülleri ile kolayca bağ oluşturarak, H_3O^+ meydana getirir. Bu kararsız molekül kararlı hale gelmek için protonu komşusu su molekülüne aktarır. Böylece H^+ bir su molekülünden diğerine aktarılmak sureti ile anottan katoda taşınmış olur. Sıcaklığın artması ile su molekülleri arasındaki proton transferi de artar. Ayrıca artan sıcaklık ile difüzyon hızının artması da sıcaklık artışı ile proton iletkenliğinin artmasının bir diğer nedeni olabilir.



Şekil 5.19. PP-5T ve PP-9T membranları için empedans ölçüm sonuçları

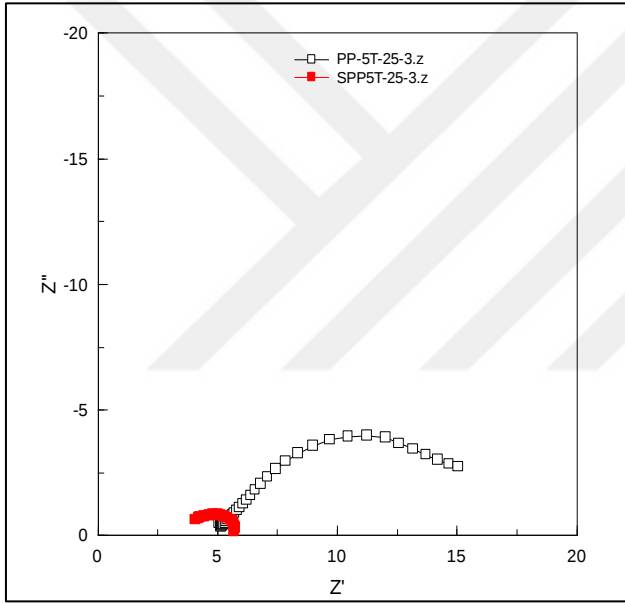


Şekil 5.20. PP-5T ve PP-9T kodlu membralara ait bode diyagramı

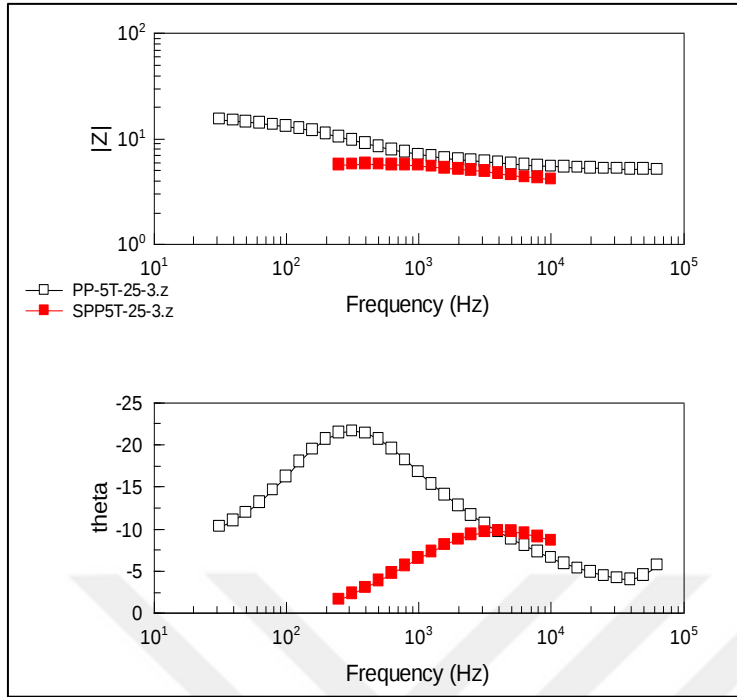
Şekil 5.19'da PP-5T ve PP-9T membranları için empedans ölçüm sonuçları gösterilmiştir. Polipropilene proton iletkenlik sağlayıcı malzeme özelliğindeki TiO_2 katkılanarak membranlar sentezlenmiştir. Beklenildiği üzere TiO_2 katkısı arttıkça membranların proton iletkenlik özellikleri artmaktadır. Deneyler sonucunda 30°C 'de TiO_2 katkısı %5'den %9'a artırıldığında proton iletkenliğinin de $0,024\text{-}0,036\text{ Scm}^{-1}$ arttığı gözlenmiştir. PP-5T ve PP-9T kodlu membralara ait bode diyagramı Şekil 5.20'de verilmiştir. Bu diyagramdan da frekans aralığı ve direncin frekansa göre değişimi görülmektedir.

5.6.2. Plazma uygulanmış TiO_2 katkılı polipropilen membranlar

Şekil 5.21’de plazma uygulanmamış PP-5T ve plazma uygulanmış ve sülfolanmış SPP-5T membranları için empedans ölçüm sonuçları gösterilmiştir. Her iki membrana da aynı oranda proton iletkenliği üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Beklenildiği üzere sülfonasyon işlemi ile membranların proton iletkenlik özellikleri artmaktadır. Plazmayla sülfürik asitin yüzeye konulması aktif grbun yapıya katıldığını göstermiş ve iletkenliği 2,5 katı arttırmıştır. PP-5T ve SPP-5T kodlu membranlara ait farklı sıcaklıklardaki bode diyagramı Şekil 5.22’de verilmiştir. Frekans aralığı ve direncin frekansa göre değişimi bu diyagramdan görülmektedir.



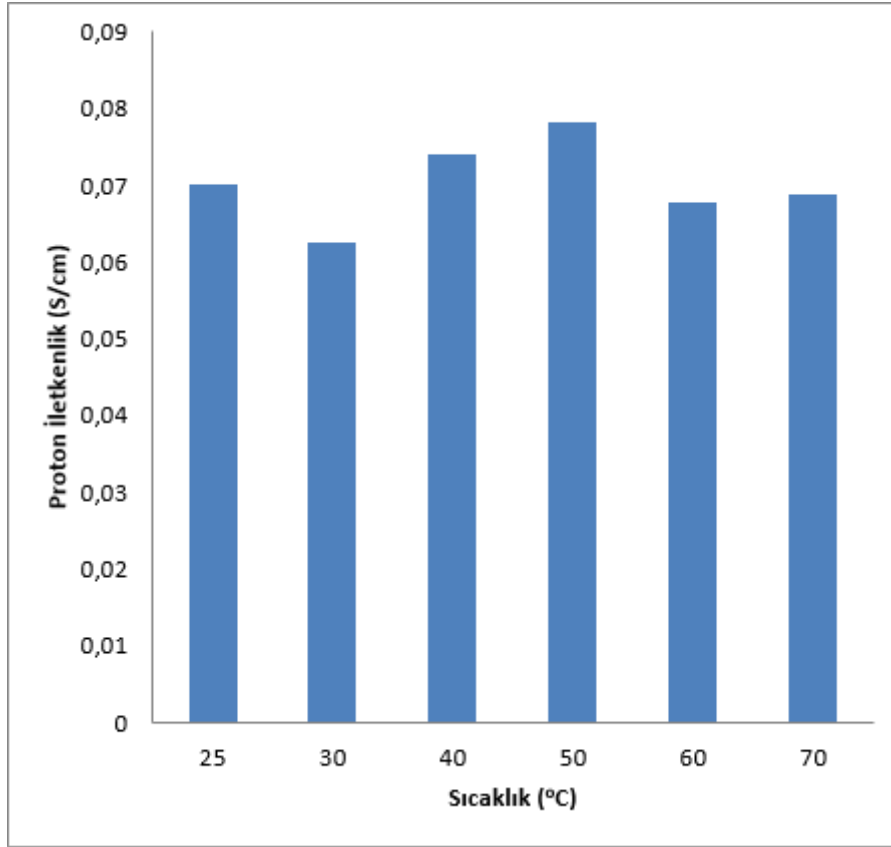
Şekil 5.21. PP-5T ve SPP-5T membranları için empedans ölçüm sonuçları



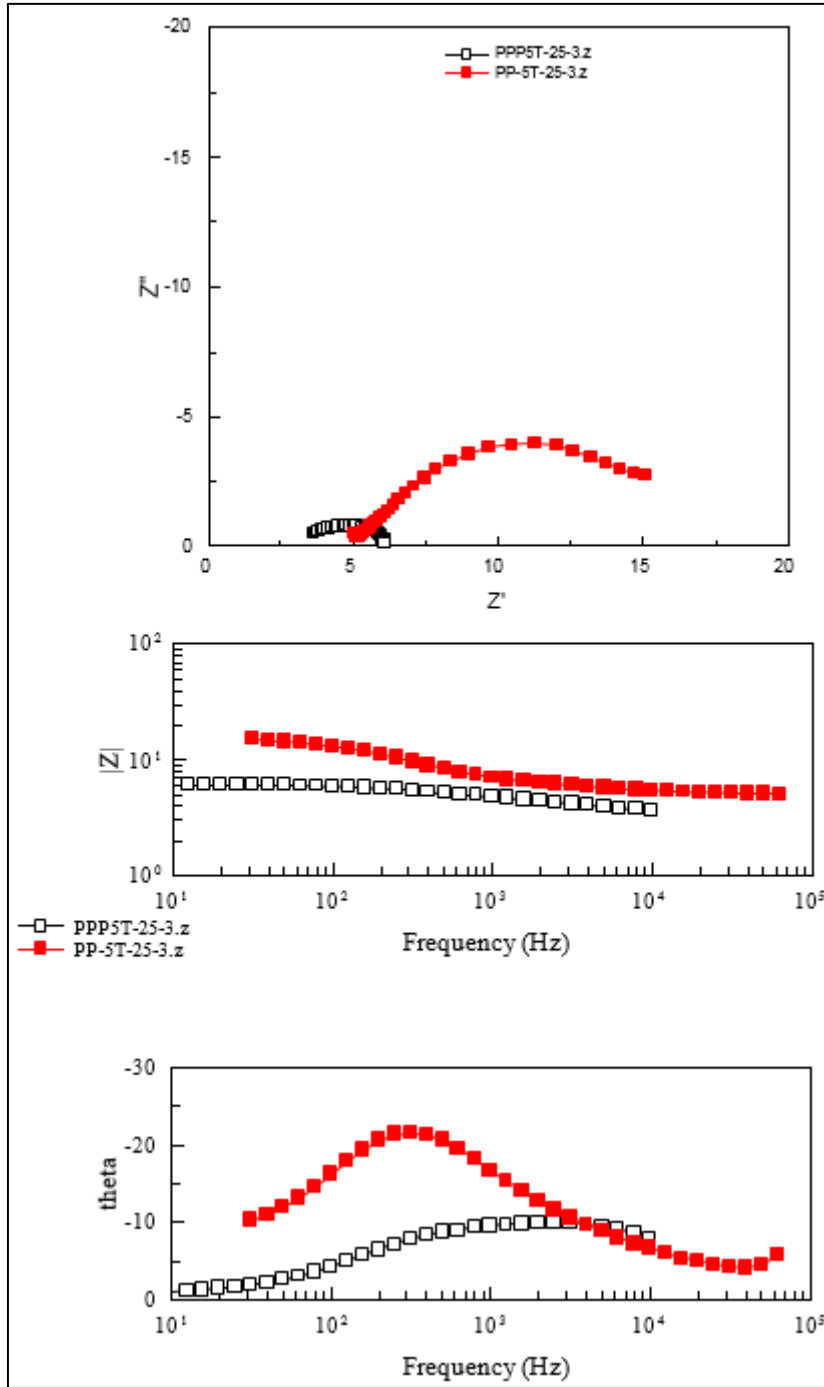
Şekil 5.22. PP-5T ve SPP-5T kodlu membralara ait bode diyagramı

Solartron 1296 ve Solartron 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi ile empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler belirli frekans aralığında yapıp bode diyagramları elde edilmiştir. Bu şekillerden elde edilen verilere Eşitlik 17 uygulanmasıyla elde edilen proton iletkenlik değerleri sülfonasyon yapılmış membranların proton iletkenliğinin 2.5 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu da FT-IR spektrumlarından gözlenen sülfirik asitin yapıya katıldığı sonucunu destekler niteliktedir.

Şekil 5.23’de Sülfolanmış plazma sistemli membranlarda, katkı miktarının artmasıyla membranların proton iletkenlik değerlerinde değişim görülmektedir. TiO_2 katkılı membranların proton iletkenlik değerleri düzenli bir değişim göstermemiştir. En yüksek proton iletkenliği değeri %5 TiO_2 katkılı sülfolanmış plazma sistemli membrandan elde edilmiştir.



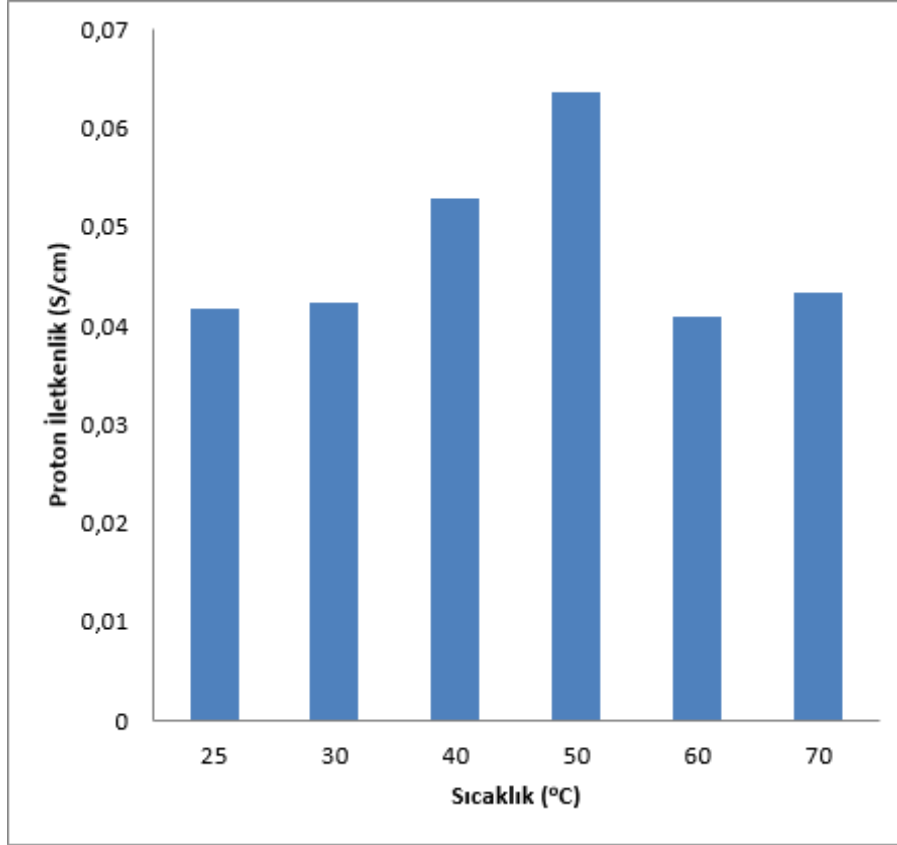
Şekil 5.23. SPP-5T'nin sıcaklığa karşı proton iletkenliği grafiği



Şekil 5.24. PPP-5T ve PP-5T'nin 25 °C'deki bode diagramı

Gerçekte alternatif akım altında ölçülen empedans değerleri, doğrudan akım altında ölçülen değerlerden farklıdır. Sistem bir ac (alternatif akım) giriş akımı sinyali ile rahatsız edildiği zaman, hücre terminallerinde görülen ac voltaj sinyalleri, karışıklığa karşın bir faz değişimine uğrar ve cevabın kazandığı genlik ve faz açısından bir kompleks empedans değeri, Z , sistemde meydana gelir. Şekilde görüldüğü üzere plazma uygulanmış ve fosfolanmış membranı plazma uygulanmamış membranla kıyasladığımızda proton

iletkenliğinin arttığı gözlenmektedir. Bu değerler sülfolanmış membranlarla paralellik göstermiştir. Bu da FT-IR spektrumlarından gözlenen fosforik asitin yapıya katıldığı sonucunu destekler niteliktedir.



Şekil 5.25. PPP-5T'nin sıcaklığa karşı proton iletkenliği grafiği

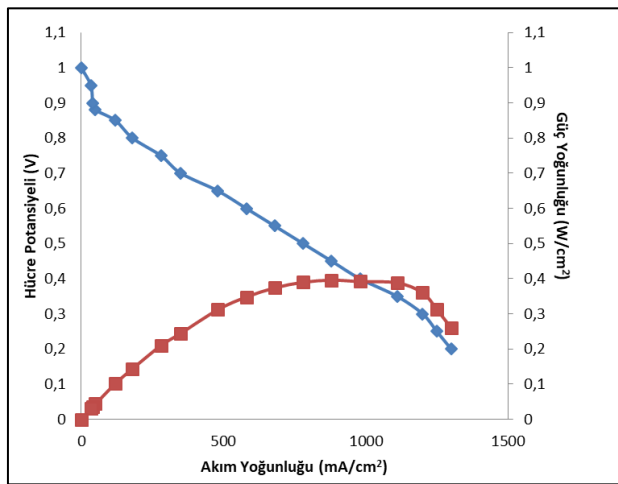
%5 TiO₂ içeren plazma uygulanmış membranın proton iletkenliğe karşı sıcaklık grafiğinde fosfonasyon işleminin membranın proton iletkenliğini 50 °C'a kadar arttırdığı görülmektedir. En iyi sonuçta 50 °C'de elde edilmiştir.

5.7. Tek Hücre (Single Cell) Performans Deneyleri

Carbon paper aktif alanı 25 sm² olacak şekilde kesildi, üzerine yapışmayı sağlamak ve protondan ayrıştırmayı basitleştirmek için izopropil alkolü nasyon 117 çözeltisinden sürüldü ve 120 °C'da 2mt'da 1dakika preslendi ve alkolün uçması için beklendi ve MEA'lar hazır hale geldi.

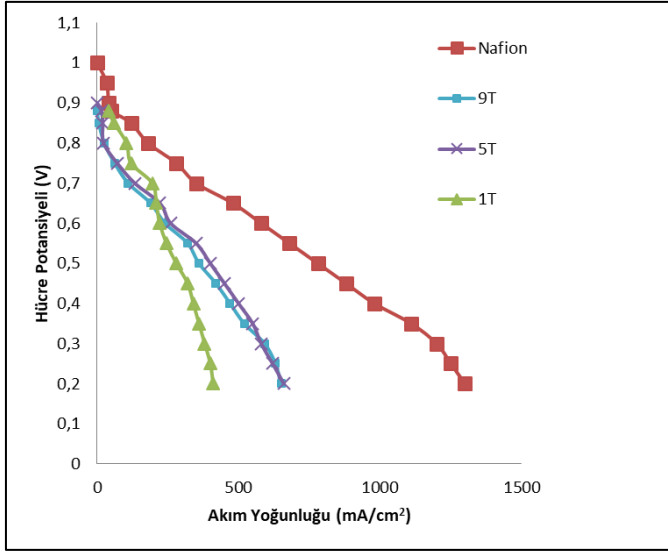
Membran elektrolit düzeneyi performans testi öncesinde sülik asitte kaynatıldı. Asitte kaynatılma işlemi MEA'nın performansı göstermesi için oldukça önemlidir. Yakıt hücresi performans testleri akış hızı 0,1 L/dak H₂ ve 0,1 L/dak kuru hava olacak şekilde ölçülmüştür. Ölçümler sırasında yakıt hücresi sıcaklığı 70 °C olarak ayarlanmış ve nemlendirici sıcaklığı aynı sıcaklığa ayarlanmıştır.

Şekil 26'da ticari olarak alınan nasyondan oluşan MEA'nın hücre potansiyeli-akım yoğunluğu değişimi ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi görülmektedir.



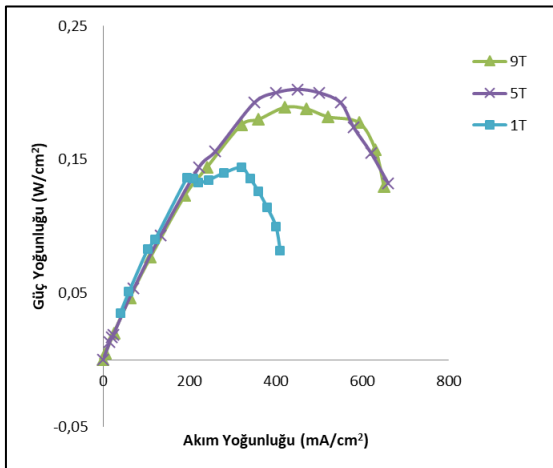
Şekil 5.26. NM ticari membranın hücre potansiyeli-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi

Sentezlenen membranların hücre potansiyeli-akım yoğunluğu sonuçları Şekil 5.27'de görülmektedir. Şekil 5.28'de de güç yoğunluğu-akım yoğunluğu sonuçları görülmektedir. Burada %1, %5, %9 TiO₂ içeren membranların ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere titanyum dioksitin miktarı arttıkça performans iyileşmiş. Bunun sebebi titanyum dioksitin iyonik mobilitayı artırmasından kaynaklıdır ve proton iletkenlikte de aynı sonuçlar görülmüştür. Sonuçlar irdelenince diğer membranların performans testlerinin aynı koşullarda yapılmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü sentezlenen membranların akım yoğunluğu değerleri hem düzenli bir şekilde değişmemiş hem de oldukça düşük çıkmıştır.

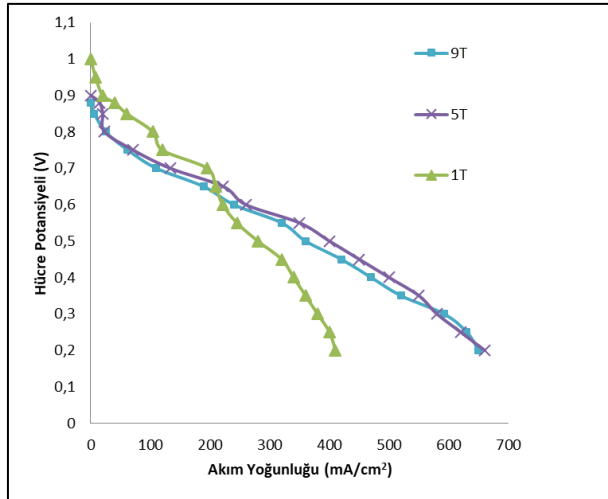


Şekil 5.27. Ticari nasyon membranının ve 9T, 5T, 1T kodlu membranın hücre potansiyeli-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)

Şekil 5.27 incelendiğinde, ticari nasyon membrandan oluşturulmuş MEA' nın, bu çalışmada sentezlenen membranlardan oluşturulmuş MEA'lara göre daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaştığı gözlenmektedir. Katkı oranı arttıkça akım yoğunluğu değerleri %9 katkı oranına kadar artış göstermiştir. Bu sonuçlar karakterizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur.



Şekil 5.28. 9T, 5T ve 1T kodlu membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)



Şekil 5.29. 9T, 5T ve 1T kodlu membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (sürme yöntemi)

Sonuçlar incelendiğinde TiO_2 miktarı arttıkça yakıt hücresinden elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin de arttığı görülmüştür. 9T ve 5T akım yoğunluğu değerleri neredeyse aynı sonucu vermiştir. Bu sonuçlar karakterizasyon deneyleriyle paralellik göstermiştir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yeterli elektriksel mukavemeti, elektriksel iletkenliği olmayan, proton iletkenliği yüksek olan hem organik hem de inorganik polipropilen bazlı membran sentezi öngörülmüştür.

Plazma uygulanmamış ve uygulanmış membranlarda titanyum dioksit miktarı arttıkça su tutma kapasitesi azalmıştır.

Şişme kapasitesinde de titanyum dioksit miktarı arttıkça membranların kalınlığında azalma görülmüştür.

Sentezlenen membranlardan PP+5T'nin proton iletkenliği sıcaklık arttıkça artmıştır. SPP+5T'de ve PPP+5T'de proton iletkenliği sıcaklık artışında düzenli artmamıştır lakin en iyi proton iletkenlik değerlerini 50 °C'da göstermiştir.

İyon değişim kapasitesinde en iyi sonuç plazma uygulanmış sülfolanmış titanyum dioksit katkılı membranlardan alınmıştır. Titanyumun miktarı arttıkça iyon değişim kapasitesinde artmıştır. Plazma uygulanmış sülfolanmış ve plazma işlemi uygulanmamış membranlarda da düzenli bir artış olmuştur.

Yakıt hücresi performans testlerinde PPP+5T ve PPP+9T en iyi sonuçları vermiştir. PPP+1T en düşük sonucu vermiştir.



KAYNAKLAR

- Ainla, A. and Brandell, D. (2007). Nafion®-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications. *Solid State Ionics*, 178(7-10), 581-585.
- Antolini, E. (2007). Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells: Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(3-4), 324-336.
- Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2), 1-24.
- Aoki, M., Chikashige, Y., Miyatake, K., Uchida, H. and Watanabe, M. (2006). Durability of novel sulfonated poly (arylene ether) membrane in PEFC operation. *Electrochemistry Communications*, 8(9), 1412-1416.
- Atiyeh, H. K., Karan, K., Peppley, B., Phoenix, A., Halliop, E. and Pharoah, J. (2007). Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170(1), 111-121.
- Bayrak, S. M. (2011). *Proton değişimli membran (Pem) yakıt hücresinin sayısal olarak incelenmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 175.
- Bhushan, B. and Jung, Y. C. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*, 56(1), 1-108.
- Bıykoğlu, A. (2003). Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3), 523-542.
- Binsu, V. V., Nagarale, R. K., Shahi, V. K. and Ghosh, P. K. (2006). Studies on N-methylene phosphonic chitosan/poly (vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane. *Reactive and Functional Polymers*, 66(12), 1619-1629.
- Borgwardt, R. H. (2001). Platinum, fuel cells, and future US road transport. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 6(3), 199-207.
- Brijmohan, S. B. and Shaw, M. T. (2006). Proton exchange membranes based on sulfonated crosslinked polystyrene micro particles dispersed in poly (dimethyl siloxane). *Polymer*, 47(8), 2856-2864.
- Byun, S. C., Jeong, Y. J., Park, J. W., Kim, S. D., Ha, H. Y. and Kim, W. J. (2006). Effect of solvent and crystal size on the selectivity of ZSM-5/Nafion composite membranes fabricated by solution-casting method. *Solid State Ionics*, 177(37-38), 3233-3243.

- Carbone, A., Pedicini, R., Portale, G., Longo, A., D'Ilario, L. and Passalacqua, E. (2006). Sulphonated poly (ether ether ketone) membranes for fuel cell application: thermal and structural characterisation. *Journal of Power Sources*, 163(1), 18-26.
- Carollo, A., Quartarone, E., Tomasi, C., Mustarelli, P., Belotti, F., Magistris, A. and Righetti, P. P. (2006). Developments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications. *Journal of Power Sources*, 160(1), 175-180.
- Casciola, M., Alberti, G., Sganappa, M. and Narducci, R. (2006). On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity. *Journal of Power Sources*, 162(1), 141-145.
- Cheddie, D. F. and Munroe, N. D. (2007). A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(7), 832-841.
- Cheddie, D., & Munroe, N. (2006). Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane. *Energy Conversion and Management*, 47(11-12), 1490-1504.
- Chen, N. and Hong, L. (2002). Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly (vinylpyrrolidone) and poly (vinylidene fluoride). *Solid State Ionics*, 146(3-4), 377-385.
- Chen, S. L., Krishnan, L., Srinivasan, S., Benziger, J. and Bocarsly, A. B. (2004). Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 243(1-2), 327-333.
- Cheng, X., Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Shen, J., Song, D., & Zhang, J. (2007). Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 167(1), 25-31.
- Çoban, M. T. (2017). Yakıt Pillerine Genel Bir Bakış. <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.turhancoban.com%2F+makaleler%2Fyakitpili.PDF&date=2018-10-23>
- Dai, H., Guan, R., Li, C., & Liu, J. (2007). Development and characterization of sulfonated poly (ether sulfone) for proton exchange membrane materials. *Solid State Ionics*, 178(5-6), 339-345.
- DeLuca, N. W. and Elabd, Y. A. (2006). Direct methanol fuel cell performance of Nafion®/poly (vinyl alcohol) blend membranes. *Journal of Power Sources*, 163(1), 386-391.
- Di Vona, M. L., Ahmed, Z., Bellitto, S., Lenci, A., Traversa, E. and Licoccia, S. (2007). SPEEK-TiO₂ nanocomposite hybrid proton conductive membranes via in situ mixed sol-gel process. *Journal of Membrane Science*, 296(1-2), 156-161.

- Di Vona, M. L., D'Epifanio, A., Marani, D., Trombetta, M., Traversa, E. and Licoccia, S. (2006). SPEEK/PPSU-based organic-inorganic membranes: proton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments. *Journal of Membrane Science*, 279(1-2), 186-191.
- Erbil, H. Y. and Cansoy, C. E. (2009). Range of applicability of the Wenzel and Cassie-Baxter equations for superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 25(24), 14135-14145.
- Erkan, H. E. (2009). *Hidrojen yakıt pili membran elektrot bileşkesinin tasarımı ve yığınlarının iyileştirilmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 105.
- Eser, N. (2010). *Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 79.
- Fu, Y. Z., & Manthiram, A. (2006). Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 157(1), 222-225.
- Fuel Cells - DoITPoMS Teaching and Learning Packages, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 2009, <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.doitpoms.ac.uk%2Ftlplib%2Ffuel-cells%2Ftypes.php%3Fprintable%3D1&date=2018-10-23>.
- Gao, Y., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Jian, X., Mikhailenko, S. D. and Kaliaguine, S. (2005). Proton exchange membranes based on sulfonated poly (phthalazinone ether ketone) s/aminated polymer blends. *Solid State Ionics*, 176(3-4), 409-415.
- Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B. and Wagner, F. T. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1-2), 9-35.
- Ghassemi, H., McGrath, J. E. and Zawodzinski Jr, T. A. (2006). Multiblock sulfonated-fluorinated poly (arylene ether) s for a proton exchange membrane fuel cell. *Polymer*, 47(11), 4132-4139.
- Güldür, Ç. ve Güneş, S. (2011). Carbon supported Pt-based ternary catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. *Catalysis Communications*, 12(8), 707-711.
- Güneş, S. (2015). *PEM yakıt hücresi katotunda oksijen indirgenme reaksiyonunun hızının geliştirilmesi ve mekanizmasının incelenmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 207.

Gürbüz, M. (2010). *Alkali yakıt hücreleri için karbon destekli nikel, gümüş ve nikel-gümüş katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 103.

Hacettepe Üniversitesi “Proton Değişimi Nedir”, <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fyunus.hacettepe.edu.tr%2F%7Eyilser%2Fprotondegisim.htm&date=2018-10-23>

Halim, J., Büchi, F. N., Haas, O., Stamm, M., & Scherer, G. G. (1994). Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering. *Electrochimica Acta*, 39(8-9), 1303-1307.

He, R., Li, Q., Bach, A., Jensen, J. O. and Bjerrum, N. J. (2006). Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 277(1-2), 38-45.

Hill, M. L., Kim, Y. S., Einsla, B. R. and McGrath, J. E. (2006). Zirconium hydrogen phosphate/disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 283(1-2), 102-108.

Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R., Klett, M. G. (1998). *Fuel Cell Handbook 4th Edition*. National Energy Technology Laboratory, 300-310.

<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ozgunplastik.gen.tr%2FPolipropilen.htm&date=2018-10-23>

http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.turkcebilgi.com%2Fs%25C3%25BCIf%25C3%25BCrik_asit&date=2018-10-23

Huang, H. S., Chen, C. Y., Lo, S. C., Lin, C. J., Chen, S. J. and Lin, L. J. (2006). Identification of ionic aggregates in PVDF-g-PSSA membrane by tapping mode AFM and HADDF STEM. *Applied Surface Science*, 253(5), 2685-2689.

Hussaini, I. S. and Wang, C. Y. (2009). Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 187(2), 444-451.

Itoh, M., Inoue, K., Hirayama, N., Sugimoto, M., & Seguchi, T. (2002). Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer. *Journal of Materials Science*, 37(17), 3795-3801.

İçli, S. (2006). *Polimerik Kompozitler: Geleceğin Teknolojileri?, I Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi*, 17-19 Kasım 2006, İzmir.

İşçi, S. (2007). *Kil/pva ve organokil/pva nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul, 119.

- Jacobson, D. (2006). PEM fuel cells. NIST, National Institute of Standards and Technology, <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.nist.gov%2Fpml%2Fnif-pem-fuel-cells&date=2018-10-23>.
- Jalani, N. H., Dunn, K. and Datta, R. (2005). Synthesis and characterization of Nafion®-MO₂ (M= Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(3), 553-560.
- Jang, W., Sundar, S., Choi, S., Shul, Y. G. and Han, H. (2006). Acid–base polyimide blends for the application as electrolyte membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 321-329.
- Joo, J., Choun, M., Kim, K., Uhm, S., Kim, Y. D. and Lee, J. (2014). Controlled water flooding of polymer electrolyte fuel cells applying superhydrophobic gas diffusion layer. *Current Applied Physics*, 14(10), 1374-1379.
- Jung, H. Y., Cho, K. Y., Sung, K. A., Kim, W. K., Kurkuri, M., & Park, J. K. (2007). Sulfonated poly (arylene ether sulfone) as an electrode binder for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 52(15), 4916-4921.
- Kahveci, E. E. and Taymaz, I. (2014). Experimental investigation on water and heat management in a PEM fuel cell using response surface methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20), 10655-10663.
- Kaplan, R. (2008). *İmal edilen ve ticari pem tipi yakıt hücrelerinin performanslarının kıyaslanması*. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 44.
- Karlsson, L. E. and Jannasch, P. (2005). Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: 2. Sulfophenylated polysulfones and polyphenylsulfones. *Electrochimica Acta*, 50(9), 1939-1946.
- Kaya, A. İ. (2016). Kompozit malzemeler ve özellikleri. *Putech & Composite Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi*, 29, 38-45.
- Kim, Y. T., Kim, K. H., Song, M. K. and Rhee, H. W. (2006). Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. *Current Applied Physics*, 6(4), 612-615.
- Kireç, L. (2009). *Taşıtlar için alternatif enerji sistemi olan polimer elektrolit membran yakıt pili yapımı ve parametrik olarak incelenmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 88.
- Köseler, S. (2009). *Doğrudan metanol yakıt hücresi membran elektrot bileşkesinin optimizasyonu*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 61.

- Kurtcephe, B. (2006). *Tek hücreli doğrudan metanol yakıt pili geliştirilmesi ve deneysel incelenmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Niğde, 86.
- Larminie, J. ve Dicks A. (2000). *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, West Sussex, İngiltere.
- Latthe, S. S., Terashima, C., Nakata, K. and Fujishima, A. (2014). Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf. *Molecules*, 19(4), 4256-4283.
- Lee, N. W., Kim, S. I., Kim, Y. S., Kim, S. H., Ahn, B. K. and Kim, M. S. (2015). An effective discharge method for condensed water inside the GDL using pressure gradient of a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85, 703-710.
- Lee, W., Kim, H., Kim, T. K. and Chang, H. (2007). Nafion based organic/inorganic composite membrane for air-breathing direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 292(1-2), 29-34.
- Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D. and Liu, Z. (2008). A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178(1), 103-117.
- Lin, C. W., Huang, Y. F. and Kannan, A. M. (2007). Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly (vinyl alcohol) and poly (styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes. *Journal of Power Sources*, 164(2), 449-456.
- Liu, Y. H., Yi, B., Shao, Z. G., Wang, L., Xing, D. and Zhang, H. (2007). Pt/CNTs-Nafion reinforced and self-humidifying composite membrane for PEMFC applications. *Journal of Power Sources*, 163(2), 807-813.
- Lufrano, F., Gatto, I., Staiti, P., Antonucci, V. and Passalacqua, E. (2001). Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 145(1-4), 47-51.
- Luo, J., Wang, L., Mott, D., Njoki, P. N., Kariuki, N., Zhong, C. J. and He, T. (2006). Ternary alloy nanoparticles with controllable sizes and composition and electrocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 16(17), 1665-1673.
- Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Börjesson, L., Navarra, M. A., Munaò, D., ... & Scrosati, B. (2007). A study on the state of PWA in PVDF-based proton conducting membranes by Raman spectroscopy. *Solid State Ionics*, 178(7-10), 527-531.
- Martinelli, A., Navarra, M. A., Matic, A., Panero, S., Jacobsson, P., Börjesson, L. and Scrosati, B. (2005). Structure and functionality of PVdF/PAN based, composite proton conducting membranes. *Electrochimica Acta*, 50(19), 3992-3997.

- Martins, C. R., Ruggeri, G. and De Paoli, M. A. (2003). Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(5), 797-802.
- Mecheri, B., D'Epifanio, A., Traversa, E. and Licoccia, S. (2007). Effect of an ormosil-based filler on the physico-chemical and electrochemical properties of Nafion membranes. *Journal of Power Sources*, 169(2), 247-252.
- Mehta, V. and Cooper, J. S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114(1), 32-53.
- Nagarale, R. K., Gohil, G. S. and Shahi, V. K. (2006). Sulfonated poly (ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 389-396.
- Oishi, K. and Savadogo, O. (2013). Electrochemical investigation of Pd–Co thin films binary alloy for the oxygen reduction reaction in acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 703, 108-116.
- Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., & Arimura, T. (1998). Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 43(24), 3741-3747.
- Othman, R., Dicks, A. L. and Zhu, Z. (2012). Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 357-372.
- Ou, L. (2014). The origin of enhanced electrocatalytic activity of Pt–M (M= Fe, Co, Ni, Cu, and W) alloys in PEM fuel cell cathodes: A DFT computational study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1048, 69-76.
- Öztürk, A. (2016). *PEM Yakıt pillerinde su yönetiminin iyileştirilmesi için hidrofobik malzeme geliştirilmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 173.
- Park, C. I., Park, O. O., Lim, J. G. and Kim, H. J. (2001). The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer*, 42(17), 7465-7475.
- Prakash, G. S., Smart, M. C., Wang, Q. J., Atti, A., Pleyne, V., Yang, B. and Valdez, T. (2004). High efficiency direct methanol fuel cell based on poly (styrenesulfonic) acid (PSSA)–poly (vinylidene fluoride)(PVDF) composite membranes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 125(8), 1217-1230.
- Pu, H. and Wang, D. (2006). Studies on proton conductivity of polyimide/H₃PO₄/imidazole blends. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5612-5617.

- Qi, Z. and Kaufman, A., (2002). Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109, 38-46.
- Ramani, V. I. J. A. Y., Kunz, H. R. and Fenton, J. M. (2004). Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. *Journal of Membrane Science*, 232(1-2), 31-44.
- Regina, A., Fontananova, E., Drioli, E., Casciola, M., Sganappa, M. and Trotta, F. (2006). Preparation and characterization of sulfonated PEEK-WC membranes for fuel cell applications: a comparison between polymeric and composite membranes. *Journal of Power Sources*, 160(1), 139-147.
- Reichman, S., Duvdevani, T., Aharon, A., Philosoph, M., Golodnitsky, D. and Peled, E. (2006). A novel PTFE-based proton-conductive membrane. *Journal of Power Sources*, 153(2), 228-233.
- Rodgers, M., Yang, Y. and Holdcroft, S. (2006). A study of linear versus angled rigid rod polymers for proton conducting membranes using sulfonated polyimides. *European Polymer Journal*, 42(5), 1075-1085.
- Rozière, J., Jones, D. J., Marrony, M., Glipa, X. and Mula, B. (2001). On the doping of sulfonated polybenzimidazole with strong bases. *Solid State Ionics*, 145(1-4), 61-68.
- Shahi, V. K. (2007). Highly charged proton-exchange membrane: Sulfonated poly (ether sulfone)-silica polyelectrolyte composite membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 177(39-40), 3395-3404.
- Shao, Z. G., Joghee, P. and Hsing, I. M. (2004). Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), 43-51.
- Shen, Y., Qiu, X., Shen, J., Xi, J. and Zhu, W. (2006). PVDF-g-PSSA and Al₂O₃ composite proton exchange membranes. *Journal of Power Sources*, 161(1), 54-60.
- Shim, J., Yoo, D. Y. and Lee, J. S. (2000). Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen–oxygen adsorption of platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 45(12), 1943-1951.
- Shim, J., Yoo, D. Y. and Lee, J. S. (2000). Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen–oxygen adsorption of platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 45(12), 1943-1951.
- Shin, J. P., Chang, B. J., Kim, J. H., Lee, S. B. and Suh, D. H. (2005). Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 251(1-2), 247-254.

- Silva, R. F., Franchi, D., Leone, A., Pilloni, L., Masci, A. and Pozio, A. (2006). Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(17), 3592-3598.
- Son, D. H., Sharma, R. K., Shul, Y. G. and Kim, H. (2007). Preparation of Pt/zeolite–Nafion composite membranes for self-humidifying polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 165(2), 733-738.
- Su, Y. H., Liu, Y. L., Sun, Y. M., Lai, J. Y., Wang, D. M., Gao, Y. and Guiver, M. D. (2007). Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 296(1-2), 21-28.
- Sun, Y. M., Wu, T. C., Lee, H. C., Jung, G. B., Guiver, M. D., Gao, Y. and Lai, J. Y. (2005). Sulfonated poly (phthalazinone ether ketone) for proton exchange membranes in direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 265(1-2), 108-114.
- Swier, S., Ramani, V., Fenton, J. M., Kunz, H. R., Shaw, M. T., & Weiss, R. A. (2005). Polymer blends based on sulfonated poly (ether ketone ketone) and poly (ether sulfone) as proton exchange membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 256(1-2), 122-133.
- Şahin, A. (2007). *Yakıt hücrelerinde kullanmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 166.
- Şahin, A. (2013). *Yakıt hücrelerinde kullanmak üzere nanokompozit membran sentezi ve karakterizasyonu*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 264.
- Şahin, A. ve Ar, İ. (2013). Klinoptilolit Destekli, Polivinil Alkol Bazlı Kompozit Membran Sentezi, Karakterizasyonu ve Yakıt Hücresi Performans Testleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28(3), 513-521.
- Şahin, A. ve Ar, I. (2014). Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol Based and Titaniumdioxide Doped Nanocomposite Membrane. *Isi Bilimi ve Teknigi Dergisi/Journal of Thermal Science & Technology*, 34(1), 153-162.
- Şahmetlioğlu, E., Toppare, L., Demir, İ. (2007). Metal İçerikli İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu adlı *TÜBİTAK Projesi Sonuç Raporu*, Proje No: 104M406, Niğde.
- Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K. (2010). Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
- Şenol, R., Üçgül, İ. and Acar, M. (2006). Yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ve taşıtlara uygulanabilirliğinin incelenmesi. *Mühendis ve Makine*, 47(563), 37-50.

- Tang, H., Pan, M., Jiang, S. P., Wang, X. and Ruan, Y. (2007). Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(16), 5304-5311.
- Taşkın, A. (2008). *Yakıt pillerinde kullanılmak üzere polivinil alkol bazlı kompozit membran sentezi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 99.
- Tian, S. H., Shu, D., Chen, Y. L., Xiao, M. and Meng, Y. Z. (2006). Preparation and properties of novel sulfonated poly (phthalazinone ether ketone) based PEM for PEM fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 158(1), 88-93.
- Usta, R. ve Şıpka, T. (2006). *Polimerik Kompozit Sektöründe Çevre ve İş Sağlığı Güvenliği*, I Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, 17-19 Kasım 2006, İzmir.
- Vallejo, E., Pourcelly, G., Gavach, C., Mercier, R. and Pineri, M. (1999). Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H^+/Mz^+ by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane. *Journal of Membrane Science*, 160(1), 127-137.
- Vayenas, C. G., Tsampas, M. N. and Katsaounis, A. (2007). First principles analytical prediction of the conductivity of Nafion membranes. *Electrochimica Acta*, 52(6), 2244-2256.
- Verne, J. (2006). Twenty Thousand Leagues Under the Sea, <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fdaal.deltaschools.com%2Fcontent%2Ffor-students%2Ftwenty-thousand-leagues-under-the-sea.pdf&date=2018-10-23>
- Wang, G., Guo, Z. and Liu, W. (2014). Interfacial effects of superhydrophobic plant surfaces: A review. *Journal of Bionic Engineering*, 11(3), 325-345.
- Wang, L., Xing, D. M., Liu, Y. H., Cai, Y. H., Shao, Z. G., Zhai, Y. F. and Zhang, H. M. (2006). Pt/SiO₂ catalyst as an addition to Nafion/PTFE self-humidifying composite membrane. *Journal of Power Sources*, 161(1), 61-67.
- Wang, L., Yi, B. L., Zhang, H. M., Liu, Y. H., Xing, D. M., Shao, Z. G. and Cai, Y. H. (2007). Novel multilayer Nafion/SPI/Nafion composite membrane for PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 164(1), 80-85.
- Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981-1007.
- Wiles, K. B., De Diego, C. M., De Abajo, J. and McGrath, J. E. (2007). Directly copolymerized partially fluorinated disulfonated poly (arylene ether sulfone) random copolymers for PEM fuel cell systems: synthesis, fabrication and characterization of

- membranes and membrane–electrode assemblies for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 294(1-2), 22-29.
- Woo, M. H., Kwon, O., Choi, S. H., Hong, M. Z., Ha, H. W. and Kim, K. (2006). Zirconium phosphate sulfonated poly (fluorinated arylene ether) s composite membranes for PEMFCs at 100–140 C. *Electrochimica acta*, 51(27), 6051-6059.
- Woo, Y., Oh, S. Y., Kang, Y. S. and Jung, B. (2003). Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 220(1-2), 31-45.
- Wroblowa, H. S. and Razumney, G. (1976). Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 69(2), 195-201.
- Wu, C. S., Lin, F. Y., Chen, C. Y. and Chu, P. P. (2006). A polyvinyl alcohol/p-sulfonate phenolic resin composite proton conducting membrane. *Journal of Power Sources*, 160(2), 1204-1210.
- Wu, Z., Sun, G., Jin, W., Hou, H., Wang, S. and Xin, Q. (2008). Nafion® and nano-size TiO₂–SO₄²⁻ solid superacid composite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 313(1-2), 336-343.
- Wunderlich, B. (2005). *Thermal analysis of polymeric materials*. Springer Science & Business Media, Berlin.
- Yamaki, T., Kobayashi, K., Asano, M., Kubota, H. and Yoshida, M. (2004). Preparation of proton exchange membranes based on crosslinked polytetrafluoroethylene for fuel cell applications. *Polymer*, 45(19), 6569-6573.
- Yasmin, A., Luo, J. J. and Daniel, I. M. (2006a). Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(9), 1182-1189.
- Yasmin, A., Luo, J. J., Abot, J. L. and Daniel, I. M. (2006b). Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(14), 2415-2422.
- Yeğen, G. (2009). *Doğrudan metanol yakıt pili membran elektrot bileşkesinin tasarım ve optimizasyonu*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 86.
- Yıldırım, Y. (2011). *ÇEV 346 Yakıt Pilleri Ders Notları*. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Yoon, Y., Kim, D. and Lee, J. B. (2014). Hierarchical micro/nano structures for super-hydrophobic surfaces and super-lyophobic surface against liquid metal. *Micro and Nano Systems Letters*, 2(1), 3.

- You, L. and Liu, H. (2006). A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155(2), 219-230.
- Zhai, Y., Zhang, H., Zhang, Y. and Xing, D. (2007). A novel H₃PO₄/Nafion–PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2), 259-264.
- Zhang, Y., Chen, Y., Shi, L., Li, J. and Guo, Z. (2012). Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability. *Journal of Materials Chemistry*, 22(3), 799-815.
- Zhang, Y., Zhang, H., Zhu, X., Gang, L., Bi, C. and Liang, Y. (2007). Fabrication and characterization of a PTFE-reinforced integral composite membrane for self-humidifying PEMFC. *Journal of Power Sources*, 165(2), 786-792.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : NURİYEV, Fahmin
Uyruğu : Yabancı Uyruklu
Doğum tarihi ve yeri : 15.01.1994
Medeni hali : Bekar
Tel : 0505 130 40 33
e-mail : fahmin.nuriyev@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi	Devam ediyor
Lisans	Azerbaycan Devlet Petrol Akademisi	2015
Lise	Tereqqi Lisesi	2011

İş Deneyimi

-

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Nuriyev, F., Şahin, A. ve Ar, İ. (2018). *Development of titanium dioxide doped Polypropylene based composite membrane for proton exchange membrane fuel cell*. International Congress on Engineering and Life Science, 26-29 April.

Hobiler

Kitap okuma, yüzme, dans



GAZİ GELECEKTİR...