

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
KOMPOZİT MEMBRAN ÜRETİMİ

AYŞE BETÜL DENİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
KOMPOZİT MEMBRAN ÜRETİMİ

AYŞE BETÜL DENİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. AYŞE ASLAN CANPOLAT

GEBZE
2017

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCING OF COMPOSITE MEMBRANE FOR
PEM FUEL CELLS**

AYŞE BETÜL DENİZ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASST. PROF. AYŞE ASLAN CANPOLAT

GEBZE
2017

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/09/2017 tarih ve 2017/50 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/09/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşe Betül DENİZ'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI): Yrd. Doç. Dr. Ayşe ASLAN CANPOLAT



ÜYE : Prof. Dr. Ali Osman KURT



ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

.....

Gebze Teknik Üniversitesi

..... Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Enerji ihtiyacını karşılamada, yakıt hücreleri arasında, polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri çevre dostu, yüksek verimlilik ve dayanıma sahip olan enerji çevrim cihazlarıdır. PEM yakıt hücrelerinde (PEMYH) performans ve dayanımının artırılırken; maliyetin düşürülmesi, sistem bileşenlerinin birebir incelenmesi ile mümkündür. PEM yakıt hücresinde ise ince polimerik membran özellikleri, tüm yakıt hücresinin çalışma sürecini/çalışmasını etkilemektedir.

Bu çalışmada, PEM yakıt hücrelerinde proton iletken olarak kullanılacak alternatif membran üretimi hedeflenmiştir. Yakıt hücreleri membranları literatürde çeşitli yöntemlerde üretilmiştir, geleneksel üretim yöntemleri yerine, farklı bir bakış açısı, alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu metotta PEM tipi yakıt hücreleri için mekanik olarak güçlendirilmiş, inorganik parçacık katkılı, gözenekli teflon (PTFE) temelli kompozit membran hazırlanması, farklı oranlarda (ağırlıkça %3,%5, %7 ve %10) titanya (TiO_2) ve çeşitli kalınlıklarda serigrafi/ ipek baskı yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Termal kararlılığı ve mekanik özellikleri iyi, iletkenliği yüksek polimer membranların geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Böylelikle bu basit yeni yöntemle elde edilen membranlar için yeni yöntemin etkileri ve membranların nihai özellikleri raporlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi, Proton iletken membran, Kompozit membran, PTFE, TiO_2 .

SUMMARY

When it comes to meet energy needs, Polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells are environmentally friendly energy converting devices that has high efficiency and strength among the other fuel cells. While lowering the cost, developing the performance and the durability of the PEM fuel cells (PEMFC) is related with inspecting the system components literally. Within the PEM fuel cell, the thin polymer membrane properties' effect the whole fuel cell's operating conditions.

In this study, it is aimed that producing an alternative membrane to use as proton conductor in fuel cells. Fuel cell membranes have been manufactured using diversified methodologies. Instead of using conventional methods, a novel technique has been tried as an alternative method. In this method mechanically strengthened-teflon based composite membrane designed and produced where different rates of titania (%3,%5, %7 ve %10) used with a variety of membrane thicknesses. Within this study, membranes that have good thermal stability and mechanical properties, high proton conductivity values. Thus the basic novel approach's effects on the formation and the physical properties of the produced membranes are reported.

Key Words: Polymer electrolyte membrane fuel cell, Proton exchange membrane, Composite membrane, PTFE, TiO₂.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda ve akademik anlamda bana olan her türlü desteği ve yardımları için başta tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ayşe Aslan Canpolat'a teşekkür ederim. Lisansüstü öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, Prof. Dr. Ali Osman Kurt'a; Nanoteknoloji Araştırma Merkezi imkânlarından faydalanmama müsaade eden Prof. Dr. Ali Ata'ya sonsuz şükranlarımı sunarım. Derslerine katıldığım Saygıdeğer Bölüm Hocalarıma ayrı ayrı sevgi ve saygılarımı sunarım. Burcu Duymaz, bana yardımları dokunan Nanoteknoloji Araştırma Merkezi çalışanlarına, Aydın Haşimoğlu'na çok çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatıma katkıda bulunan ve bugünlere gelmeme vesile olan Annem Hanife Turhan ve Babam Muzaffer Turhan'a, tüm öğretmenlerime tekrar tekrar teşekkür ederim. Bana her zaman sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen Ömer Faruk Deniz'e, aileme ve tüm dostlarıma müteşekkirim.

2211-C Yurt İçi Lisansüstü Öncelikli Alanlar Burs Programı ile bu tezde yapılan çalışmaları destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK'a) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon ve Amaç	5
1.2. Enerji Kaynakları ve Dünyanın Geleceği	5
1.3. Enerjide Yakıt Hücrelerinin Yeri	7
2. YAKIT HÜCRELERİ	10
2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi	10
2.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi	12
2.3. Yakıt Hücreleri Avantajları	14
2.4. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri	15
2.5. PEM tipi Yakıt Hücreleri	19
2.5.1. Polimer Elektrolit Membran (PEM)	22
2.5.2. PEM’de Proton İletim Mekanizması	23
3. MALZEME VE METOT	28
3.1. Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar	29
3.1.1. Elektrikli Mini Serigrafi Cihazı	29
3.1.3. Nafyon Solüsyonu	30
3.1.4. Titanya (TiO ₂)	31
3.1.5. PTFE / Teflon Filmler	33
3.2. Deneysel Yöntem	34
3.3. Elde Edilen Numuneler	37
3.4. Karakterizasyon	39

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. FT-IR Verileri Karşılaştırmaları	42
4.2. SEM Analizi Bulguları	50
4.3. Isıl Analizler	54
4.3.1. TG Analiz Sonuçları	54
4.3.2. DSC Sonuçları	59
4.5. Proton İletkenlik Test Verileri (AC)	63
4.6. Su Tutma Değerleri	78
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
 KAYNAKLAR	 83
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Santigrat derece
CO	: Karbonmonooksit
CO ₂	: Karbondioksit
cm	: Santimetre
g	: Gram
Hz	: Hertz
H ₂	: Hidrojen
H ₂ O	: Su
kg	: Kilogram
kW	: Kilowatt
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
O ₂	: Oksijen
S	: Siemens
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
TiO ₂	: Titanya
µm	: Mikronmetre
AC	: Alternatif akım
ad.	: Adet
DMac	: Di-metilasetamit
DMYH	: Doğrudan metanol yakıt hücresi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EKYH	: Erimiş karbonat yakıt hücresi
exo.	: Ekzotermik
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücresi
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
KOYH	: Katı oksit yakıt hücresi

MEA	:	Membrane elektrot düzeneği
dk.	:	Dakika
N	:	Nafyon
NASA	:	Amerikan Ulusal Uzay Dairesi
PEM	:	Polimer elektrolit membran
PEMYH	:	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
PFSA	:	Perflorokarbon sülfonik asit
PTFE	:	Politetrafloroetilen, teflon
sa.	:	Saat
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TEP	:	Ton eşdeğer petrol
TGA	:	Termogravimetrik analiz
XRD	:	X-ışınları kırınımı
YH	:	Yakıt Hücresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Dünya enerji talebi ve arz kaynakları projeksiyonları.	6
1.2: Güç üretmede nominal yükün fonksiyonu olarak farklı sistemlerin verimlilikleri.	8
1.3: Basitleştirilmiş enerji verim diyagramı.	8
1.4: Elektrik üretim aşamaları kıyaslaması diğer kaynaklar yakıt hücreleri	9
2.1: Yakıt hücresi şematik gösterimi.	10
2.2: Yakıt hücresi çalışma prensibi.	13
2.3: Yakıt hücresi çeşitleri ve yapıları.	16
2.4: PEM Yakıt hücresi genel görünümü.	18
2.5: PEM tipi yakıt hücre stack yapısı ve hücre bileşenleri.	19
2.6: PEM tipi yakıt hücresi ana bileşenleri detaylı görünümü.	20
2.7: Nafyondaki hidratlaştırılmış yapıların nano-ölçekteki şema örneği.	23
2.8: Nafyon yapısı modelleri küme-kanal ve kanal.	24
2.9: Varsayılan Proton iletim mekanizmaları için şematik görünüm.	25
2.10: Perflorosülfanat iyonomer Nafyon yapısı ve Nafyon küme;grotthuss, vehicular, yüzey mekanizmaları.	25
2.11: PEMYH'de membran bozunmasını tetikleyen faktörler.	27
3.1. Titanya nano tozları a) SEM ve b) XRD analizleri.	32
3.2: Kullanılan film altlıkların hidrofobik PTFE, hidrofilik PTFE SEM görüntüleri.	33
3.3: Nafyon ve TiO ₂ içeren çözeltinin hazırlanması.	35
3.4: PTFE altlık sabitleme alüminyum bant ve silikon tabakalar arasına elektrostatik tutturma yöntemi.	36
3.5: İpek baskı/serigrafi uygulama yöntemi şematik görünümü.	37
3.6: Elde edilen numunelerden bir örnek.	38
4.1: PTFE filmlerin FT-IR spektropisi, referans.	43
4.2: N, 3N, 5N ve N+PTFE membranların FT-IR spektropisi.	44

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.3: %3 TiO ₂ içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.	45
4.4: %5 TiO ₂ içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.	46
4.5: %7 TiO ₂ içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.	47
4.6: %10 TiO ₂ içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.	48
4.7: a) PTFE1 ve b) PTFE2 atıklılı %3,%5,%7,%10 TiO ₂ takviyeli kompozit membranların karşılaştırmalı FT-IR analizleri.	49
4.8: N; N+3TiO ₂ ; N+5TiO ₂ numunelerinin SEM mikrografikleri.	51
4.9: N+PTFE1+3TiO ₂ , N+PTFE1+5TiO ₂ , N+PTFE1+7TiO ₂ , N+PTFE1+10TiO ₂ , numunelerinin SEM mikrografikleri.	51
4.10: N+PTFE2+3TiO ₂ (200 µ), N+PTFE2+5TiO ₂ , N+PTFE2+7TiO ₂ , N+PTFE2+10TiO ₂ numunelerinin SEM mikrografikleri.	53
4.11: %3 TiO ₂ takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C/dk hız, N ₂ atmosferi altındaki TG Analizleri.	55
4.12: %5 TiO ₂ takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C/dk hız, N ₂ atmosferi altındaki TG Analizleri.	56
4.13: %7 TiO ₂ takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C /dk hız, N ₂ atmosferi altındaki TG Analizleri.	57
4.14: %10 TiO ₂ takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C/dk hız, N ₂ atmosferi altındaki TG Analizleri.	58
4.15: %3 TiO ₂ içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C/dk hız, N ₂ atmosferi altındaki karşılaştırmalı DSC Analizleri.	59
4.16: %5TiO ₂ içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C/dk hız, N ₂ atmosferi altındaki DSC Analizleri.	60
4.17: %7TiO ₂ içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C/dk hız, N ₂ atmosferi altındaki DSC Analizleri.	61
4.18: %10TiO ₂ içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C/dk hız, N ₂ atmosferi altındaki DSC Analizleri.	62
4.19: N membran nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)	65
4.20: N+3TiO ₂ kompozit membran nemli ortam AC değerleri.	66

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.21: N+5TiO ₂ kompozit membran nemli ortam AC değerleri.	67
4.22: N+PTFE2+5TiO ₂ kompozit membranların nemli ortam AC değerleri.	68
4.23: N+PTFE2+7TiO ₂ kompozit membranların nemli ortam AC değerleri.	69
4.24: N+PTFE2+10TiO ₂ kompozit membranların nemli ortam AC değerleri.	70
4.25: N+PTFE1+3TiO ₂ kompozit membranların nemsiz a) nemli b) ortam AC	71
4.26: N+PTFE1+5TiO ₂ kompozit membranların nemsiz a) nemli b) ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)	73
4.27: N+PTFE1+7TiO ₂ kompozit membranların nemsiz a) nemli b) ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)	74
4.28: N+PTFE1+10TiO ₂ kompozit membranların nemsiz a) nemli b) ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)	75
4.29: Hidrofobik film destekli kompozit membranların su tutma özellikleri.	78
4.30: Hidrofilik film destekli kompozit membranların su tutma özellikleri.	79

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırılması.	15
3.1: Kullanılan hammadde özellikleri.	29
3.2: Elde edilen numuneler ve detaylı özellikleri.	38
4.1: Üretilen membranların nemli ve nemsiz ortamdaki en yüksek iletkenlik değerleri.	64
5.1: Geliştirilmiş membranlara ait en yüksek iletkenlik değerleri	81

1. GİRİŞ

Gelişen sanayiinin ve yaşam standartlarının gün geçtikçe iyileşmesinin bir sonucu olarak dünyanın enerji ihtiyacı her yıl artmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanması için ise yüzyıllar boyunca farklı malzeme ve metotlar geliştirilmiştir. Günümüzde enerji talebinin büyük bir kısmı fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır; ancak sera gazları salınımı, asit yağmurları, hava kirliliği sebebiyle, fosil yakıt kullanımı büyük tartışmalara sebebiyet vermektedir [1],[2]. Yirmi birinci yüzyılda düşük emisyonlu güç üretimi için endüstrileşmiş ülkeler tarafından CO₂ emisyon kısıtlamaları getirilmekte, yenilenebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi teşvik edilmektedir.

Dünyada üretilen yakıt hücresi yığınlarının ortalama ömür kısıtlamaları (yaklaşık 5000-40000 saat) [3],[4] uzun ömürlü yakıt hücresi yığınlarına olan yüksek ihtiyaç talebinin göstergesidir. PEM tipi yakıt hücrelerinde ömür kısıtlamaları genellikle membran elektrot düzeneği olarak bilinen, katot elektro-katalizörü ve kullanılan membran özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Mevcut PEM yakıt hücresi sistemlerinde en önemli iki kısıtlama şöyledir: Katalizör tabakasının oksijen indirgenmesi sırasında kolay oksitlenebilir yan ürünleri meydana getirmesi ile membran malzemesinin genellikle tek fazlı polimerden imâl edilmesidir. İlk problemde meydana gelen oksitlenme riskleri membranın kimyasal ve mekaniksel dayanımını olumsuz etkilerken; ikinci problemde ise polimer membranların tek faz içermesi, istenen mekanik ve kimyasal dayanımı sağlayamaz. PEM yakıt hücrelerinin çalışma ömürlerinin arttırılması için bu malzemelerin geliştirilmesi hususu önemlidir.

Yenilenebilir enerji kaynakları ile kısa ve uzun dönemde enerjinin etkili/verimli kullanımı amaçlanmaktadır. Bu bağlamda, etkin ve temiz bir teknoloji alternatifi olan yakıt hücreleri çok mühim bir paya sahiptir.

Yakıt hücreleri arasında, PEM yakıt hücreleri çevre dostu, yüksek verimlilik ve dayanıma sahip olmasıyla dikkat çeken, önemli enerji çevrim cihazlarıdır.

PEM yakıt hücreleri elektriği elektrokimyasal olarak meydana getirirler, dolayısıyla termal kayıpları az olması sebebiyle yüksek enerji verimliliğine sahiptirler. PEM yakıt hücrelerinin taşımacılık, konut, taşınabilir cihazlar, uzay sektörlerinde ve

diğer sivil ve savunma sanayilerinde kullanılma potansiyeli çok yüksektir. Dünyada üretilen yakıt hücresi yığınlarının ortalama ömür kısıtlamaları (yaklaşık 5000-40000 saat) [3],[4] uzun ömürlü yakıt hücresi yığınlarına olan yüksek ihtiyaç talebinin göstergesidir. PEM yakıt hücresi yığınlarının ömürleri genellikle katot elektro-katalizörü ve kullanılan membran özellikleri tarafından tayin edilmektedir [1],[3],[4].

PEM tipi yakıt hücrelerinde ömür, performans ve dayanım özelliklerinin geliştirilirken; maliyetinin düşürülmesi, sistem bileşenlerinin birebir incelenmesi ile mümkündür. PEMYH'de ince polimerik membran özellikleri, tüm yakıt hücresinin çalışma sürecini etkilemektedir.

PEMYH ortamında gerçekleşen reaksiyonlar çeşitlilik göstermektedir. Ve çalışma şartlarından kaynaklı olarak hücre içi kimyasal dengesini olumsuz etkileyen en önemli tehdit peroksit radikalleri oluşumudur. Bu peroksit radikallerinin üretilir üretilmez hemen ayrıştırılması gerekmektedir, aksi takdirde kullanılan membranın ömrünü çok ciddi anlamda kısaltmaktadır. Peroksit radikalleri polimerin belkemiğinde kararsız noktalardan saldırılar boyunu kısaltırlar, moleküler ağırlığını düşürürler ve membranın mekanik özelliklerini kaybettirirler. Bu da yakıt pili yığınlarının ömürlerinin azalmasına sebep olur [5]. Peroksit radikallerinin üretilmesinde tuzak olarak davranarak, engelleyici veya bastırıcı yöntemler literatürde çalışılmıştır ve inorganik katkı ilavesi veya membrandaki asidik gruplardan bazılarını peroksit radikallerini ayrıştırma özelliklerine sahip olan geçiş element iyonlarıyla değiştirmek çözüm yaklaşımı olarak geliştirilmektedir [6].

Günümüzde kullanılan homojen ve tek fazdan oluşan membran malzemeleri PEM yakıt hücresi yığınlarının ömürlerini kısıtlamaktadır. Literatürde bu tip tek fazlı membran malzemelerinin daha hücre çalışma şartlarına gelmeden yapılan testlerde dahî nemli ortam koşullarında önemli bozukluk ve hasarlara sebebiyet verdiği gösterilmiştir [7]-[11]. Literatürde takviye edilmiş membranların çatlak ilerlemesini önlediği ve elektrot ve membranlar arasındaki ara yüz stresini azalttığı, nem tutma özelliklerinin geliştirildiği raporlanmaktadır [12]-[15]. Literatürde ileri teknolojik özellikte membranlar çeşitli nanopartiküllerde melezleştirilmiş ve orta-yüksek sıcaklıklarda (90°C-130°C) iyi su yönetimi özellikleri sağladıkları raporlanmıştır [13],[16]-[18]. Kompozit membranlar düşük nem ve yüksek sıcaklık şartlarında dahi iyi proton iletken özelliklere sahiptir [19]-[21]. Ayrıca mekanik olarak istikrarlı

membran eldesi için çalışmalar yapılmaktadır [4],[21]-[25]. Yine literatürde membran ömrünü uzatmak amaçlı, membranın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve yeteri derecede güçlendirilmesi için tek fazlı homojen polimerik malzemenin katı gözenekli bir desteğin üzerine yüklenilmesi önerilmektedir [9]-[11],[26]. Homojen tek fazlı bir polimerin mekanik desteğin içine yüklenmesi ile sağlanması amaçlanmakta, membran yapısının aşırı şişmesi veya eksenel uzama yapması engellenerek, oluşabilecek hasarlar minimum seviyede tutulmaya çalışılmaktadır. Mekanik olarak desteklenmiş güçlü membranlar kullanılan yakıt hücresi testlerinde 8000 ilâ 10000 saatlik çalışma ömürleri kaydedilmiştir [27]. Yine daha önceki çalışmalarda geleneksel döküm metodlarıyla silisyâ, titanya, tungsten oksit gibi nanoboyutlu inorganik partiküllerle membranlar hazırlanmış ve akım yoğunluğunun, ısı dayanımının arttırıldığı gösterilmiştir [28]. TiO_2 inorganik nanotozları sol-gel metoduyla Nafyon çözümü içerisinde dağıtıldığında ise proton taşınmasında etkili olan (proton iletkenlik sağlayan) Grotthuss Mekanizması'nın olumsuz etkilendiği raporlanmaktadır [29]. Nafyon membran üzerine homojen şekilde dağıtılan inorganik kompozitlerin (örn. $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ nanokompozit) ise yakıt hücresi çalışma şartlarında membran degradasyonunun engellenmesinde olumlu etkisinin olduğu gösterilmiştir [30]. Ağırlıkça %3 TiO_2 kullanılmış membran şerit döküm yöntemiyle üretilmiş ve 110°C 'de çalışabilen membranlar üretilmiştir [31].

Bu çalışmada, PEM tipi yakıt hücre membranlarının literatüre alternatif bir yöntem olan (ve gerektiğinde seri üretime kolaylıkla uyarlanabilir) ince tabakalar/filmler halinde baskı yöntemi ile kompozit polimer membranların üretimi yapılması planlanmıştır. Polimer membranların verimli çalışması için iletkenlik, yüksek dayanım ve iyi su yönetimi özellikleri sergilemeleri sağlanarak, PEM yakıt hücresi sistemi için dayanım ve dolayısı ile performans artışı hedeflenmiştir. Kısaca özetlenecek olursa polimer elektrolit membran, ana olarak üç bileşenden meydana gelen kompozit bir yaklaşımla üretilmesi planlanmıştır. En genel manasıyla ileri kompozit membran, proton iletken matris malzemesi, inorganik metal oksit takviyesi ve mekanik altlık olan destek malzemelerinden oluşmaktadır. Nem tutucu inorganik metal oksit nano-parçacıkları önce proton değişim polimer ile karıştırılmış, sonra bu kompozit bileşim mekanik desteğe yüklenmiştir. Bu çalışmanın ana amacı organik matriste dağılmış seramik (inorganik metal oksit) nano tozlar ile takviye edilmiş, PTFE

filmle mekanik olarak desteklenmiş ileri kompozit membranlar üretmektir. Burada inorganik metal oksit olarak TiO_2 (anatase fazı) seçilmiştir.

TiO_2 ileri teknoloji seramik tozunun özellikle anataz fazı, güçlü katalitik ve fotokatalitik aktivite sergilemesi; nano boyutlarda en kararlı yapıda bulunması özellikleriyle dikkat çekmektedir[32]. Diğer seramik tozlarının yanında TiO_2 'nin seçilmesinin sebebi bu sayılan özellikleri sayesinde nem tutucu (higroskopik) özellik açısından literatürde en üstün özelliği sergilemesidir[33],[34]. Sayılan bu özellikler takviye malzemesinin avantajları arasında yer almaktadır. PEM yakıt hücreleri en verimli çalışma performanslarını nemli gaz ve nemli ortamda göstermektedir. Bu takviye malzemesinin en önemli özelliği nem tutucu olarak davranması, dayanıklılığı ve PEM çalışma koşullarına uyum sürecini iyileştirici şekilde görev almasıdır. Nem tutucu ileri teknolojik seramik katkı maddesinin eklenmesiyle sisteme ekstradan nem girişi sağlanması gerekmemektedir.

PTFE film sayesinde mekanik destek sağlanması ile de polimerin nemli ortamlarda şişmesi ve eksenel boyutlarının değişmesi (artması) sınırlandırılmaktadır[35]. Destek, gözenekli ve fiber yapılı PTFE filmlerdir. PTFE filmler elektrokimyasal ve mekanik sabitlik, boyut farkı göstermeme, oksitlenmeye ve indirgenme reaksiyonlarına karşı dayanım; yüksek ergime sıcaklığı ($350-400^\circ\text{C}$) gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri PEM yakıt hücresi çalışma şartlarına uyum sağlaması ve gerekli iyileştirmeleri sağlaması için tercih edilen bir malzeme olmasını sağlamıştır.

Proton başına taşınan su miktarı membrandaki su profilinin belirlenmesinde temel faktördür. Sistemde bulunan suyun belli bir dengede olması gerekmektedir. Yakıt hücresinde yeterli miktardan fazla suyun varlığı elektrottaki ve gaz difüzyon tabakasındaki porları kapatır. Su molekülleri gereğinden az olduğundaysa proton iletimi için gereken kanallar oluşmayabilir. Literatürdeki çalışmalarda %3- %20 aralığındaki takviye oranlarıyla optimum değerler elde edilebilmesi bu durumu kanıtlar niteliktedir.

Proton değişim polimeri olarak çözünmüş Nafyon solüsyonları kullanılmıştır.

Bu çalışma sonucunda çıkan ürünler mekanik olarak güçlendirilmiş ileri-membran kategorisinde değerlendirilmektedir. İleri teknolojik malzemeler, katma değeri yüksek, ileri teknoloji ve bilgi gerektiren sistemlerdir.

PEM tipi yakıt hücrelerinde market hacminin yüksek olduğu [36],[37] düşünüldüğünde, İleri membran malzemelerinin Türkiye’de oluşturulması, ülkemizin farklı stratejik teknolojileri geliştirmesini sağlayacak ve de yenilebilir enerji teknolojileri alanında lider özellikli ülke olması yolunda bir adım sayılacaktır.

1.1. Motivasyon ve Amaç

PEM yakıt hücreleri, enerji dönüştürücü ve depolayıcı olarak; taşımacılık, konut, taşınabilir cihazlar, uzay sektörlerinde ve diğer sivil ve savunma sanayilerinde kullanılma potansiyeline sahip; katma değeri yüksek, ileri teknoloji ve bilgi gerektiren sistemlerdir. Ancak geliştirilme aşamaları, elektrokatalizör ve membrandan oluşan “membran elektrot düzeneği” tarafından sekteye uğramaktadır. Böylelikle yakıt hücresinin ve dolayısıyla yığınlarının ortalama ömürleri de kısıtlanmaktadır. Bu çalışmaya konu olarak PEM yakıt hücresi membran elektrot düzeneğindeki, ince polimerik membran seçilmiştir. İnce polimerik membran özellikleri tüm yakıt hücresinin çalışma sürecini etkilemektedir.

Çalışmanın araştırma sorusunu: “Literatürde çeşitli yöntemlerle elde edilebilen PEM’ler, proton iletken matris malzemesi, inorganik metal oksit takviye ve mekanik altlık olmak üzere üçlü ileri kompozit membran şeklinde ince tabakalar halinde, baskı yöntemi ile daha iyi iletkenlik değerlerinde ve çok daha basit/ekonomik olarak elde edilebilir mi?” oluşturmaktadır. Bunun gerçekleştirilebileceği ile ilgili çalışmalar bu tezin kapsamını oluşturmaktadır.

1.2. Enerji Kaynakları ve Dünyanın Geleceği

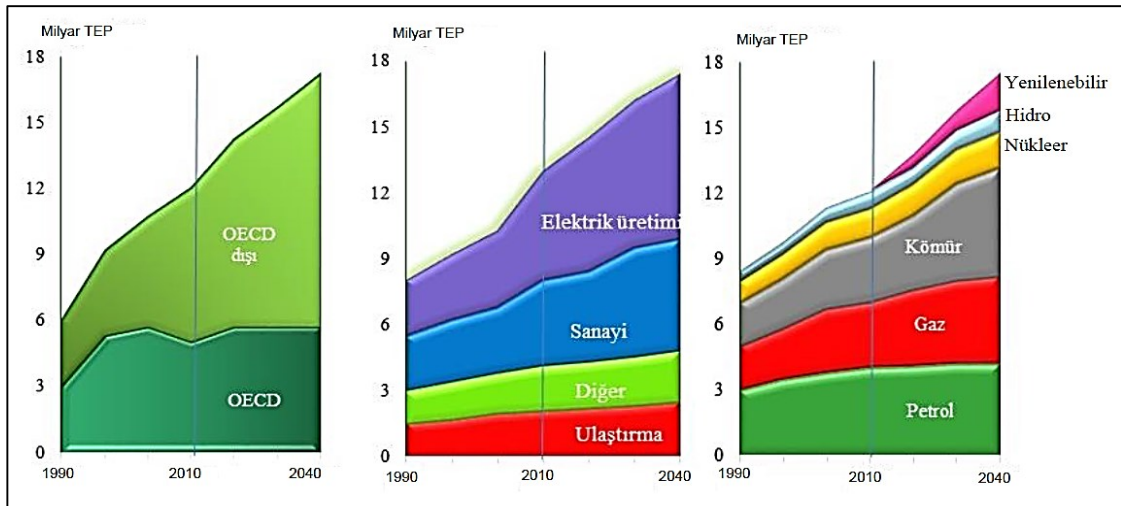
Dünyada nüfus artışı dolayısıyla sanayileşme ve kentleşmenin; küreselleşme ile birlikte ticaret olanaklarının artması; doğal kaynaklara ve enerjiye olan talebin de çoğalması demektir. Yapılan projeksiyonlar, 2040 yılında dünya nüfusunun 9 milyara yükseleceğini göstermektedir. Bu durum, 1,9 milyar insana daha enerji arzı sağlanması gerektiğini ortaya koymaktadır[38]. Enerjinin değerlendirilmesi beraberinde politik kaygıları ve bu kaygıların yanında, terör, savaş gibi üzücü problemleri doğurmaktadır. Yine artan tüketim hızıyla daha fazla enerji için kullanılan fosil yakıtlar

iklim değışiklikleri, kirli sular, nükleer atıklar, madencilik sarfiyatları, gibi problemlere sebebiyet vermektedir[39]. Yapılan araştırmalar fabrika ve ulaşımda kullanılan yakıt artıklarının, kanser ve solunum yetmezliği hatta ölüm oranlarını da önemli seviyede etkilediğini göstermektedir [40],[41].

Enerji sorununun çözülmesi ve yönetilmesi, enerji güvenliğinin sağlanması, yukarıda bahsedilen problemlerin ortadan kaldırılması, dünyanın daha huzurlu bir gezegene dönüşmesi için elzem görünmektedir.

“Uluslararası Enerji Ajansı’nın tahminlerine göre 13,5 milyar ton eşdeğer petrol (TEP) olan dünya birincil enerji talebinin 2040 yılında: Mevcut enerji politikaları ile devam senaryosuna göre yüzde 45 oranında artışla 19,6 milyar TEP; Yeni politikalar senaryosuna göre yüzde 32 oranında artış ile 17,9 milyar TEP; 450 ppm senaryosuna göre yüzde 12 oranında bir artışla 15,2 milyar TEP’e ulaşması beklenmektedir”[38].

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’nın yaptığı açıklamayı özetleyen diyagram Şekil 1.1’de görölmektedir. Küresel hava sıcaklıkları yıllara dağılan zaman aralıklarında iniş ve çıkışlar içeren döngülere sahiptir. CO₂ emisyon artışıyla, endüstriyel devrim ile birlikte bu enerji ihtiyacı ve küresel hava sıcaklıkları bir pik noktasına geliyor gibi görölmektedir [42]-[44].



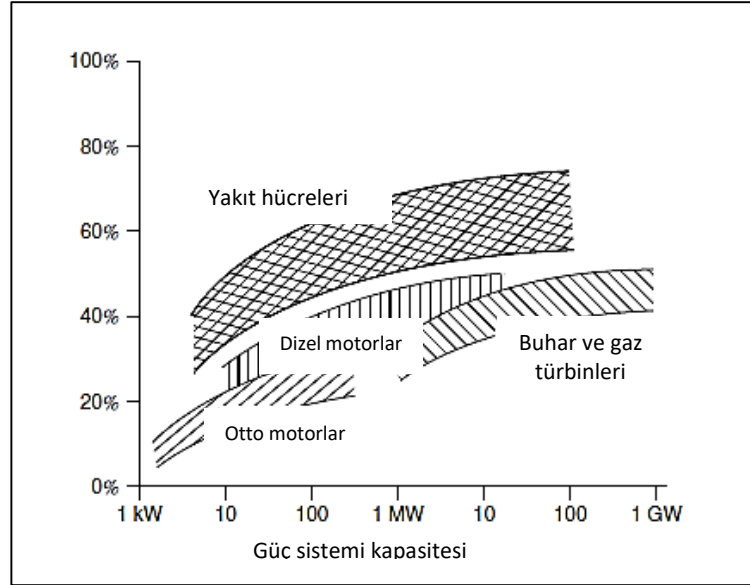
Şekil 1.1: Dünya enerji talebi ve arz kaynakları projeksiyonları.

Günümüze baktığımızda enerji çoğunlukla dağıtıkır. Doğalgaz yarı- dağıtık bir sistem olarak kabul edilebilir. Gündemde olan ise enerjinin merkezi ve dağıtık olarak

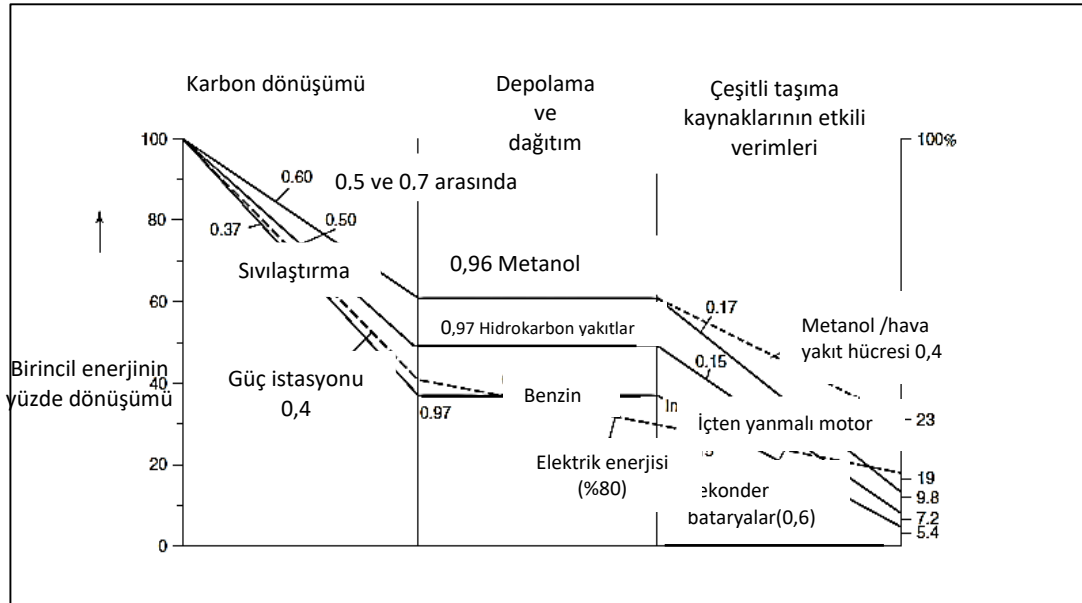
hareket edebileceği, enerji üreten ve ileten birimlerin birbiri ile ilişkide olabileceği yeni projeksiyonlardır[45]. Öngörülen yapı yerel enerji ağları ile ulusal hatta uluslararası şebekelerin iç içe geçtiği bir yapıdır. Enerji kaynaklarına bu açıdan baktığımızda sürekli değil kesintili bir yapıda olacağı tahmin edilmektedir. İleriye dönük bu tahminler açısından merkezi ve dağıtık sistemlerden bahsedilebilir. İleriki yaklaşımlar açısından güneş ve rüzgâr enerjisinin yaygınlaşacağı öngörülmektedir [46]. Geçmişte belli sürelerde yetişen ağaçlar ve odunların toplanıp yakılması gibi bir döngü söz konusu iken; endüstriyel devrim ve artan refah seviyeleri, nüfus ile beraber artan enerji ihtiyacı fosil yakıtları meydana çıkartmıştır. Elektrik şebekesi ve doğalgaz açısından depolamaya olan ihtiyaç ortadadır. Ulaşımında tüketilen enerjinin ise son derece şekillendirici bir yönü vardır [45]. Geçiş dönemlerine baktığımızda kömür, petrol ve doğalgazın ardından yenilenebilir/sustainable/çevrilebilir enerji gibi isimlendirilen yeni bir basamağa geçişin gerçekleşmekte olduğu varsayılabilir. Dolayısıyla ismi ne olursa olsun yenilenebilir enerjiye kesin bir geçiş olacağını beklemek mümkündür.

1.3. Enerjide Yakıt Hücrelerinin Yeri

Enerji talebini karşılamada miktardan da önemli bir konu olan verimliğe değinmek gerekmektedir. Zaman geçtikçe insanlar, enerji değeri artan yakıtları keşfetmiş ve çeşitli şekillerde kullanmışlardır. Örneğin, keşif zamanına göre sıralanacak olursa: Odundaki C:H oranı 10:1, kömürde 2:1, petrolde yaklaşık 1:2, doğalgazda ise 1:4 seviyesindedir. Bu durum enerji gereksinimi karşılamada kullanılan yakıtlardaki hidrojen oranının her geçen gün arttığını gözler önüne sermektedir. Ek olarak yakıtların karbon oranının düşmesi (~ 0), yanmaları sonucu ortaya çıkarak küresel ısınmaya yol açan CO₂ emisyonunun da azalmasını sağlamaktadır [47]-[49]. Dolayısıyla enerjide yakıt hücreleri hidrojenin aktif, etkili, verimli ve güvenli kullanılmasıyla ilişkilidir. Yakıt hücre yığın teknolojilerinin gelişmesi ve hidrojenin yakıt olarak kullanılması ile CO₂ emisyonları en aza indirgenebilecektir.

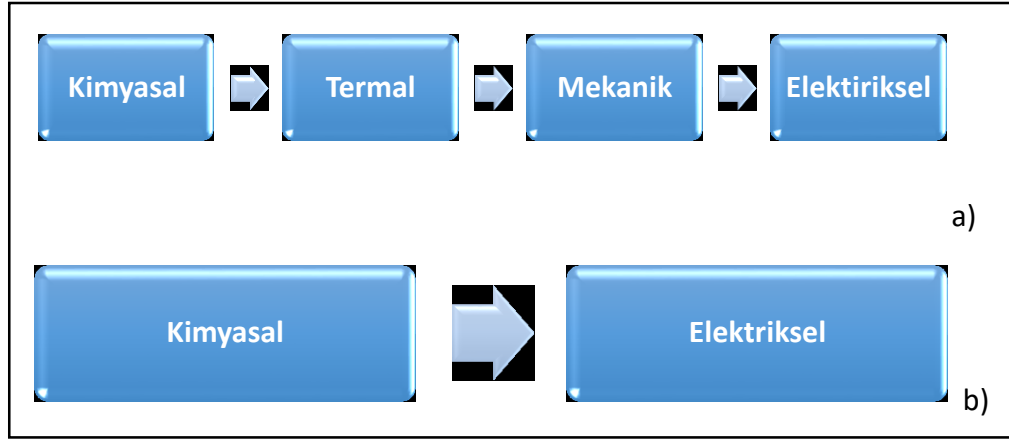


Şekil 1.2: Güç üretmede nominal yükün fonksiyonu olarak farklı sistemlerin verimlilikleri.



Şekil 1.3: Basitleştirilmiş enerji verim diyagramı.

Elektrik üretmek için gerekli enerji dönüşümleri genellikle birçok yöntem mevcuttur (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3) [50]. Bu yöntemlerde nihaî enerji üretimi birden fazla adımın takip edilmesiyle gerçekleşmektedir (Şekil 1.4).



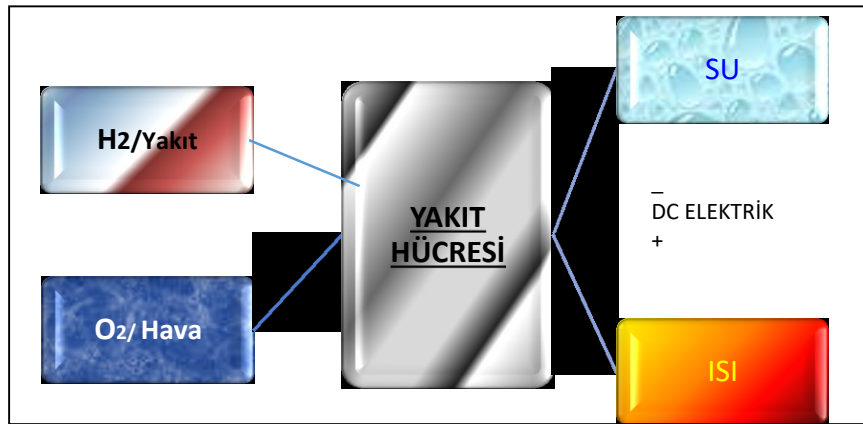
Şekil 1.4: Elektrik üretim aşamaları kıyaslaması a) diğer kaynaklar, b) yakıt hücreleri.

Örneğin: Fosil yakıtlardaki kimyasal enerji çoğunlukla yakılarak kinetik (mekanik) enerjiye dönüştürülür (carnot döngüsü/carnot verimi) [48]. Yanma sonucu oluşan gazlar gaz türbinleri vasıtasıyla kinetik enerjiden elektrik enerjisine çevrilebilir. Rüzgâr enerjisindeki kinetik, barajlardaki potansiyel, jeotermal kaynaklardaki ısı enerjileri, bu enerjilerin önce ısı sonra türbinler vasıtasıyla harekete ve daha sonra elektriğe dönüştürülmesi adımlarını izler (Şekil 1.4). Güneş ışıkları ise fotovoltaiik hücreler vasıtasıyla elektrik oluşturabilir. Nükleer enerji kaynakları da yine reaksiyonlar sonucu ısı oluşumu ve daha sonra elde edilen ısı ile oluşturulan sıvı buharının kinetik hareketinden elektriğe dönüşmesiyle enerjiyi kullanabilir. Elektrik enerjisi elde edilmesindeki bu enerji dönüşüm işlemlerinde kayıplar (verimsizlikler) söz konusudur [48],[51]. Şekil 1.3’de görüldüğü üzere verimliliği en iyi olan sistemler yakıt hücreleridir.

Literatürde PEM tipi yakıt hücresi ve diğer yakıt hücrelerinin çalışma saatlerini belli saatlerin (maksimum 40.000 sa.) üzerine çıkarmak için çalışmalar yapılmaktadır [12]. Yakıt hücreleri çalışma ömrü ve verimlerinin artması için gelişmiş elektro katalizörler (bi-metalik alaşımlar, platin oranı azaltılmış katalizörler gibi), yüksek kimyasal dayanımda ve iyi iletken özellikte membran malzemeleri, bi-polar plakalar, gaz akışı ve sistem yönetim elemanları, yakıt hücresi dizini tasarımı çalışmaları süregelmektedir[52]-[55]. Başta Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE) olmak üzere, kuruluşlar yakıt hücreleri için gündemler belirlemekte ve amaçlarını belirledikleri süreler içerisinde gerçekleştirmektedirler.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücresi yakıtındaki enerjiyi, direk olarak elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir enerji çevrimcisidir. Yakıt hücreleri, batarya teknolojisine benzemesinin yanında sürekli yakıt ve oksidan takviyesi gerektirmesiyle farklılık arz etmektedir. Yakıt sürekliliğinin sağlanması ise enerji kaynağı olarak zamanla tükenmeyen güneş ışığı ve suyun hareketi gibi enerji kaynaklarıyla mümkün kılınabilmektedir. Şekil 2.1’de gösterildiği üzere bir yakıt hücresinden elektrik eldesindeki temel girdileri oksijen ve yakıt ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_4\text{OH}/\text{H}_2$ gibi) iken, yan ürün olarak su ve ısı oluşmaktadır. Şekil 2.2’de ise yakıt hücresi sistemi daha detaylı bir şekilde görülmektedir[39],[56]-[57].



Şekil 2.1: Yakıt hücresi şematik gösterimi.

2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi

Kavram olarak “yakıt hücresi” ilk olarak 1839 yılında C.F. Schönbein tarafından ortaya konulmuştur [58]. Su elektrolizi işleminin tersi yapıldığında elektrik ve ısı elde edildiğini açıklamıştır. Yakıt hücresi anlamında yapılan ilk laboratuvar çalışması ise yine aynı yıl Sir William Grove tarafından H_2 - O_2 pili üzerinde gerçekleştirilmiştir. Grove bu işlem için sülfürik asit içerisine iki platin elektrot daldırmıştır. Su elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve güç üretildiğini gözlemlemiştir. Grove çalışmaları sonrası elde ettiği sistemi “gaz pili” olarak adlandırmış ve devam eden senelerde birkaç tane gaz pilini birleştirerek daha fazla elektrik üretmeyi başarmıştır [59]-[61].

Ludwing Mond ve Charles Langer, 1889 yılında, yüksek oranlarda hidrojen içeren gaz elde etmek için endüstriyel kömür gazı ve havanın kullanılması ile hazırlanmış bir yakıt hücresinin denemişler fakat yüksek emprüte içeriğinden dolayı ilk denemeleri başarısız olmuştur. Daha sonra sıvı elektrolitlerini taşımak üzere poroz matriks fikrini literatüre katmışlardır. Friedrich William Ostwald, 1893 yılında, yakıt hücresi içindeki bileşenlerin görev ve etkilerini araştırmış, yakıt hücresi kimyasının temelini atmıştır[59]. William W. Jacques, 1896 yılında, kömürdeki elektrokimyasal enerjiden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır [62].

1933’de ise Francis Thomas Bacon ilk başarılı yakıt hücresini geliştirmiştir. Bacon, Mond ve Langer’in tasarımı olan yakıt hücresine sadık kalsa da çalışmasında gelişmiş katalizörler (ör: platin yerine nikel), alkalın elektrolit kullanmış, hidrojeni yakıttan elde etmek yerine elektrolizle elde etmiştir. Hazırladığı bu hücreye “Bacon Hücresi” adını veren Thomas Bacon, yüksek verimlerde çalışan ($1,11\text{A}/\text{cm}^2$ - 0,6 V- 240°C –yüksek basınçlarda) ilk alkali yakıt hücresini ortaya çıkarmıştır. 1959’da Bacon ve arkadaşları 5 kW’lık güç üretebilen bir yakıt hücresi icat etmiştir. 1960 yılına doğru Harry Karl Ihring, 15 kW’lık güç üretebilen yakıt hücresini uygulamada kullanabilmiştir[54],[63]. Emil Baur, 1937 yılında, Nernst’in 1900 yılında başlattığı katı oksit elektrolit prensibi ile çalışan yakıt hücresi projesini başarıya ulaştırmıştır. 1959 yılında Pratt ve Whitney şirketi Bacon tarafından yapılan çalışmaları lisanslamış ve yakıt hücresi sistemini Amerika Birleşik Devletleri Apollo uzay programında kullanılır hale getirmiştir [60],[62],[63].

Uzay uygulamalarındaki hafif ve yüksek verimlilik, ömür, güvenilirlik, yakıt miktarının azaltılması gibi limit gereksinimleri yakıt hücreleri tarafından karşılanmıştır ve 1960’lı yıllarda Amerikan Ulusal Uzay Dairesi (NASA) yakıt hücresi teknolojisine ciddi yatırımlar yapmaya başlamıştır. General Elektrik firmasında William Grubb tarafından, 1955 yılında üretilen PEM yakıt hücresi geliştirilerek 1962 yılından itibaren Gemini uzay programında kullanılmıştır [60],[64],[65].

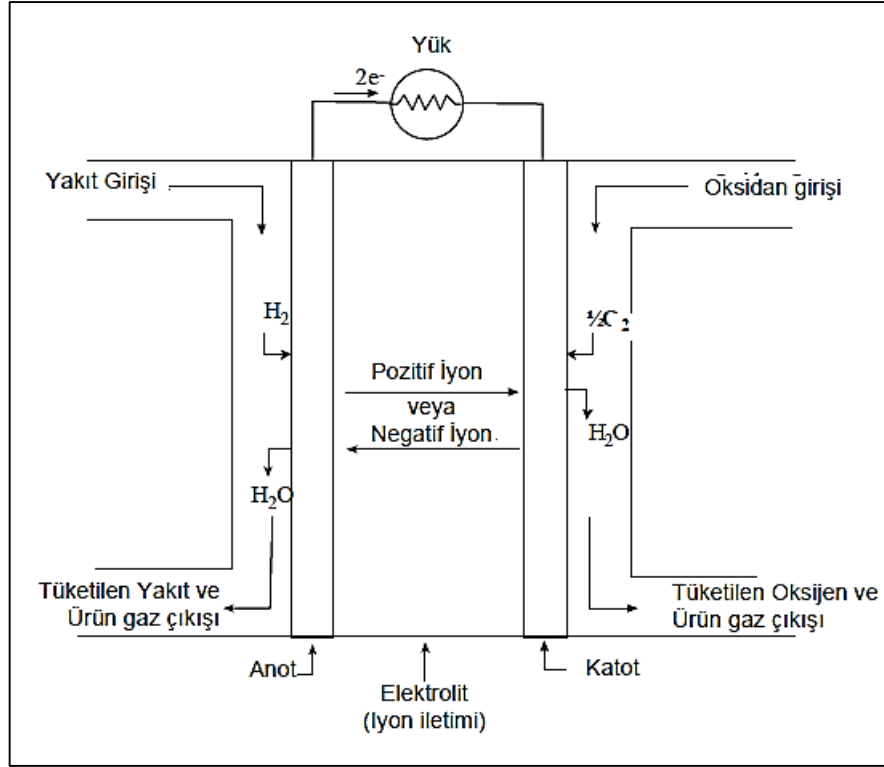
1970’li yıllarda petrole uygulanan yasaklamalar sebebiyle araştırmacılar yakıt hücreleri alanında çalışmaları arttırmışlardır. Birçok ülke ve şirket yakıt hücrelerinin yaygın olarak ticarileşmesi için yapılan çalışmalara destek vermiş ve bu destekler sonucunda yakıt hücreleri çalışmaları için özel laboratuvarlar kurulmuştur. Ek olarak

DuPont firmasının yüksek verimli -Nafyon membran- üretmiş böylece polimer elektrolit membran hücreler alanında önemli gelişim gerçekleşmiştir [51],[62],[63].

1980'li yıllarda, kamu kurumları ve otomobil fabrikaları yakıt hücresi teknolojisini test etmeye başlamıştır. Takip eden yıllarda yine önemli gelişmeler kaydedilmiştir: 1992 yılında Ballard Firması PEM yakıt hücreli motor yapmıştır. Bu motorların dizel motorlarla kıyaslamıştır. Ardından, 200 kW güç üreten yüksek yoğunluklu ticari PEM yakıt hücresi içeren otobüs üreterek yakıt hücrelerinin başarısını kanıtlamıştır. Ballard Firması'nın çalışmalarının ardından bu yakıt hücreleri ulaşım, havalandırma, ısıtılma gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır [66].

2.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Faraday Kanunları incelenecek olursa -Bir hücreden geçen akım kimyasal reaksiyonlara sebep olur-. Gerilim ise 1 mol elektron üzerine düşen enerji miktarı olarak tanımlanabilir. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu söz konusu bölgelerde gerilim oluşur. Reaksiyonlar sonucu anotta ve katotta iyon ve elektron oluşur. Oluşan elektron iletken bir hattan, iyon ise iyon geçirgen elektrolitten diğer elektrota hareket eder. Elektronların hareket etmesi ile akım oluşur/oluşturulur. Elektrotlar arası gerilim farkı ve akım ise o sistemin üretebileceği gücü oluşturur. Yakıt hücresinde nihaî gücü oluşturacak reaksiyonların devamlı olabilmesi/sürmesi için yakıt hücresine sürekli olarak tepkime gerçekleştirecek maddelerin girmesi ve tepkime ürünlerinin mevcut ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir (Şekil 2.2) [48],[49],[59].



Şekil 2.2: Yakıt hücresi çalışma prensibi.

Şekil 2.2.'de gösterilen sistemde, yakıt hücresinde oluşan reaksiyonlar membranın çift yüzeyinde olmak üzere, elektrotlarda, eş zamanlı gerçekleşir. Bu ana reaksiyonlar temel olarak şöyle gösterilebilir[3],[53],[67]-[69]:

Anot (Yakıt Girişi) :



Katot (Oksidan Girişi):



Toplam reaksiyon:



2.3. Yakıt Hücreleri Avantajları

Yakıt hücreleri, yakıttaki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal araçlardır. Söz konusu enerji dönüşümü yüksek çalışma verimleri ve düşük zararlı gaz emisyonları anlamına gelmektedir. Bu şekilde enerji dönüşümü gerçekleştirebilen yakıt hücrelerinin en büyük özelliklerinden biri içten yanmalı motorlara ve buharlı elektrik santralleri gibi ısıyla elektrik üreten sistemlere göre iki kat daha fazla verimle çalışmalarıdır (Şekil 1.3) [70].

Yakıt hücrelerinde önceki bölümlerde bahsedilen enerji çevrim adımlarının olmaması en büyük avantajlarından biridir. Böylelikle üretilen enerjinin, kullanılması düşünülen yerlere bir şekilde aktarılması, taşınması sırasında kaybedilecek enerji miktarı ve stratejik koşulların olumsuzluğu sebebiyle meydana gelen masraflar sınırlanmaktadır (bk. Şekil 1.4).

Bölüm 1’de aktarılan çevre kirliliği gerçekleri ve dünyanın aldığı önlemler göz önünde bulundurulacak olursa yakıt hücreleri çevreci teknoloji olması özelliği taşımasıyla da ön plana çıkmaktadır[71]. Öncelikle yakıt hücreleri, elektrik eldesi sürecinde ekstra bir makine parçasına gereksinim duymamasıyla sessiz ve titreşimsiz, gürültüsüz çalışma olanakları sunmaktadır [45]. Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında CO₂ sera gazı oluşturmazlar. Bu teknolojiyle çalışan araçlar, günümüzdeki NO_x, CO, SO_x gibi zararlı egzoz gazlarından uzaklaştırılmış sistemlerdir [72].

PEM yakıt hücreleri ise katı elektrolite sahip olmaları açısından dikkat çekmektedir. Bu yapısı PEM tipi yakıt hücrelerinin:

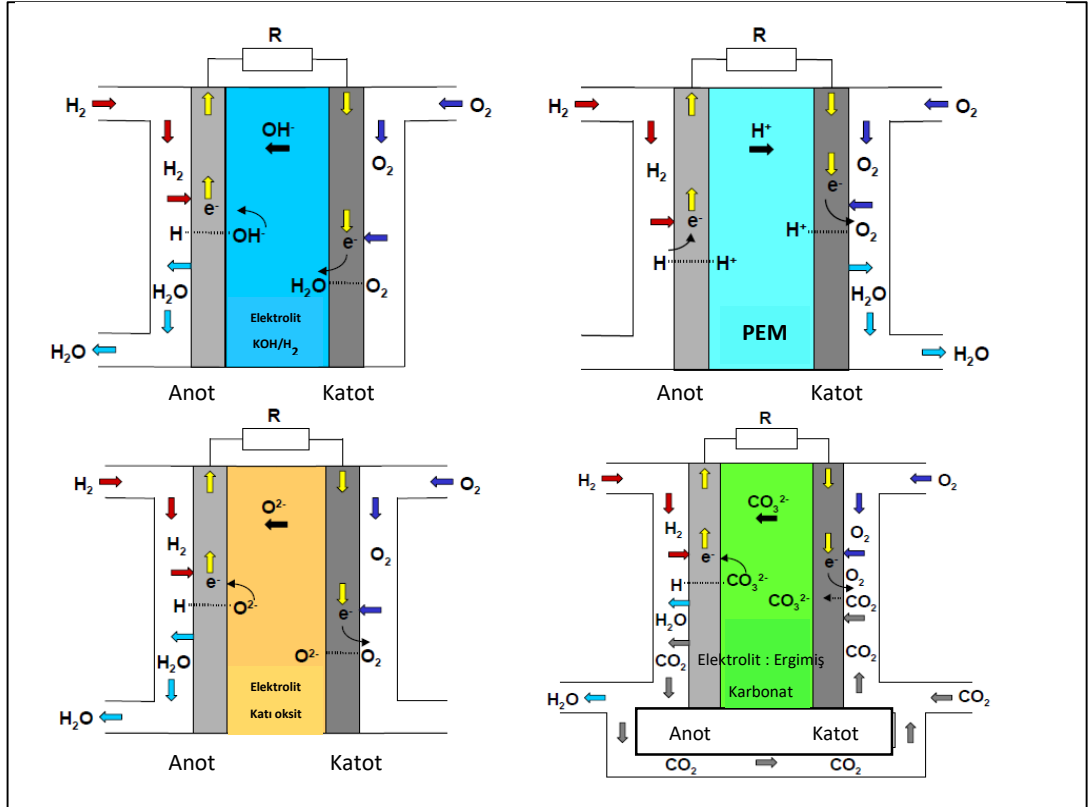
- Basit ve kompakt hücre yapısı ve çalışması
- Korozyonun serbest olmaması ve hücre bileşenlerini minimum korozyonu
- Azaltılmış kalınlıklarda üretim ile ohmik kayıpların en aza indirgenmesi
- Yüksek basınçlara dayanım özelliği ve böylelikle pahalı kontrol sistemlerinin elimine edilmesi
- Kolay modifiye edilebilir olması, mobil uygulamalar için uygun oluşu
- Elektrolitin asit konsantrasyonunun üretim sırasında belirlenebilmesi
- Hızlı başlatma değerleri ile elektrolit bakımının gerekmemesi gibi avantajlara sahip olmasını sağlamaktadır [73].

2.4. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri

Yakıt hücrelerinin Alkali Yakıt Hücresi (AYH), Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH), Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH), , Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH), Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH), PEMYH gibi çeşitleri vardır. Şekil 2.3 ve Tablo 2.1’de bazı yakıt hücresi çeşitleri özellikleriyle birlikte verilmiştir[48],[54],[74]-[77].

Tablo 2.1: Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırılması

Yakıt Hücresi Çeşidi	Mobil İyon	Elektrolit	Yakıt	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Verim (%)	Kullanım Alanları
AYH	OH ⁻	KOH	Hidrojen	50-200	50-70	Uzay araçları
PEMYH	H ⁺	Polimer	Hidrojen	50-100	35-60	Özellikle araçlar; mobil ve ufak sabit sistemler
FAYH	H ⁺	Orto- Fosforik Asit	Hidrojen	220	35-50	Orta ölçekli sabit sistemler
EKYH	CO ₃ ²⁻	Karbonat Karışımı	Hidrojen, Metan	650	40-55	Orta ve büyük ölçekli sabit sistemler
KOYH	O ²⁻	Stabilize Zirkonyum	Hidrojen, Metan	500-1000	45-60	Çeşitli büyüklükteki sistemler
DMYH	H ⁺	Polimer	Metanol	60-130	35-40	Diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları



Şekil 2.3: Yakıt hücresi çeşitleri ve yapıları.

Alkalin Yakıt Hücresi (AYH): Alkalin yakıt hücreleri yakıt olarak H₂'yi kullanan, konsept ve işlemede en basit düşük sıcaklık yakıt hücresi sistemidir. İngiliz buluşçu Francis Thomas Bacon'dan sonra Bacon yakıt hücresi olarak da anılan bu sistemde işletim sistemi sıcaklığı 50-250°C aralığındadır. Bu yakıt hücreleri yüksek saflıkta gazlarla birlikte kullanılırlar, yüksek saflıkta yakıt ve diğer ekstra maliyet gerektiren uzay ve askeri uygulamaları ana çalışma alanlarıdır[1].

Tablo 2.1'de alkali yakıt hücresinin çalışma prensibi görülmektedir. AYH'de kullanılan elektrotlarda teflon karışımlı karbon gaz geçirgen (GDL) tabaka üzerinde kaplanmış karbon destekli platin bulunmaktadır. GDL tabakalar elektron toplayıcı ve dayanıklılığı arttırıcı metal ağ üzerindedir. Sistemde elektrolit olarak KOH sulu çözeltisi kullanılmaktadır. Alkali yakıt hücresi çalışma sıcaklığı 250°C'ye, çalışma basıncı ise, atmosferik basınçtan 14 atmosfere kadar çıkabilmektedir [75].

AYH'de anotta hidrojen, katotta ise oksijen girişi vardır. Alkalin medyada ilgili reaksiyonlar OH⁻ iyonlarına bağlıdır. Anotta hidrojen gazı OH⁻ iyonları ile tepkimeye girer. Oksijenin reaksiyonuyla oluşan ürünler, hidrojen ile suyun oluşturulduğu,

elektrolit solüsyonu üzerinden anoda iletilir. H_2 ve OH^- iyonlarının tepkimesinden meydana gelen suyun bir kısmı kullanılmak üzere katoda gönderilir [63],[78].

AYH'nin avantajları yanında CO_2 salınımı ve sıvı elektrolit özellikli olması sorunları iki büyük problemidir. İlk problem her ne kadar temizleme aşamasıyla çözülebilecek olsa dahi ikinci problem sızdırmazlık sorunlarına ve pahalı contalama tekniklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duymaktadır. Ek olarak AYH'lerin büyük-ölçekli üretimleri ile ticarileşmesi pratikte tam anlamıyla gerçekleşememiş ve Zevco ve Astris firmalarında olduğu gibi engellerle karşılaşmıştır [78]-[80].

FAYH'de ise elektrolit olarak fosforik asit kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları yaklaşık $220^\circ C$, basınçları 0-5 atm. aralığındadır. Kullanılan katalizör platin, güç verimi %35-45 aralığındadır. Sistemin akım yoğunluğu $150-350 \text{ mA/cm}^2$ olup, bir hücrenin çıkış gerilimi 0,5-0,8 V değerlerindedir. Burada ek olarak katalizör destek malzemesi üzerine PTFE eklenir. PTFE hidrofobik (su itici) etki gösterir, porlardaki su taşmasını engeller. FAYH'de yük değişimlerinin ani oluşu ve sık çalışma/kapatılma hücre ömrünü olumsuz etkileyen faktörlerdir[79].

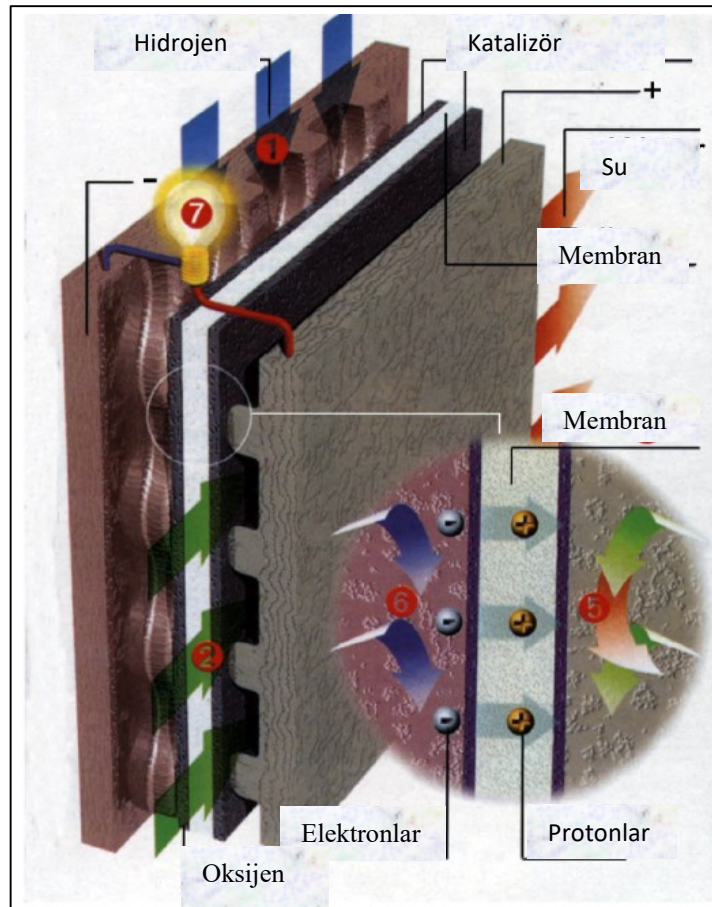
EKYH'ler geniş çaplı güç santrali uygulamaları için elverişlidirler. Güç verimleri %45-55 civarındadır. Prensip olarak erimiş halleri iyonik iletken olan alkali (Li, Na, K) karbonatlar elektrolit olarak kullanılır. $600-700^\circ C$ arası çalışma sıcaklıklarıdır. Yakıt olarak doğalgaz kullanıldığı gibi kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da bu sistemde kullanılmaktadır. EKYH'ler PEM ve fosforik asit yakıt hücrelerine alternatif olsun diye geliştirilmiştir ancak; sistemin yalıtım materyallerinin uygulama sıcaklıklarında bozulması, kısa devrelere sebebiyet vermesi, karbonlaşması en büyük sorunlarıdır [56].

KOYH'ler $1000^\circ C$ 'ye dek çıkabilen çalışma sıcaklık değerlerine sahiptir(orta $550-800^\circ C$ ve yüksek $800-1000^\circ C$) Bu sebeple elektrot malzemeleri yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik malzemelerden seçilir (ör. Y_2O_3 ile kararl hale getirilmiş ZrO_2). Elektrolit kaybı yaşanmaması sistemin en önemli özelliğidir. Güç üretme verim değerleri %50-60 arasında değişmektedir. En yaygın olarak güç üretim sistemlerinde uygulamalarında kullanım alanı bulması düşünülmektedir. Yakıt olarak hidrojen ve CO veya hidrokarbonlar (ör. metan) kullanılmaktadır [56],[81].

DMYH'ler bir PEM yakıt hücresi çeşidi olarak düşünülebilir çünkü elektrolit olarak proton geçirgen membran kullanılır. Fakat yakıt olarak metanol ve doğrudan

kullanılmaktadır. Çalışma verim değeri %40 iken, sistemin gerektirdiği katalizör miktarı çok fazladır. Katalizör miktarı fazlalığı yüksek maliyetlere sebebiyet vermesi sistemin en büyük dezavantajıdır [3],[56].

PEMYH, Literatürde polimer elektrolit membran, proton değişim membran, polimer elektrolit yakıt hücresi, mikro yakıt hücreleri gibi isimlendirmeler bulan PEM yakıt hücresi yaygın kullanım alanı potansiyeline sahiptir (Şekil 2.4) [1].

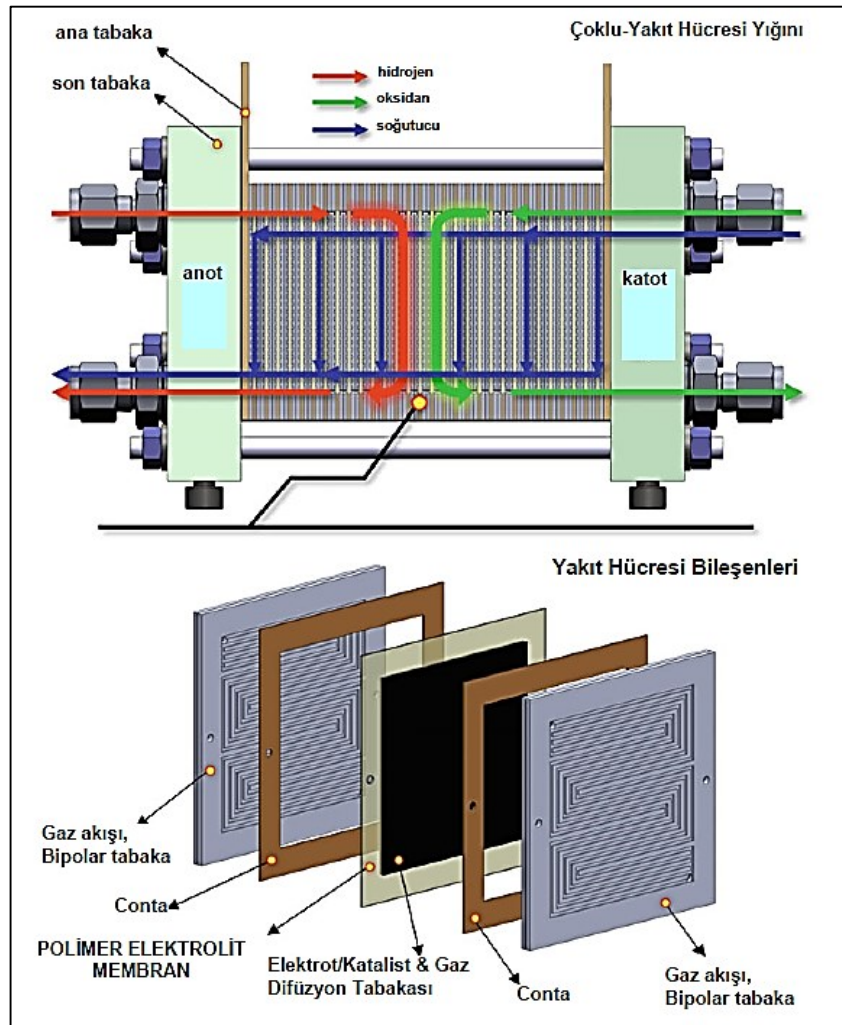


Şekil 2.4: PEM Yakıt hücresi genel görünümü.

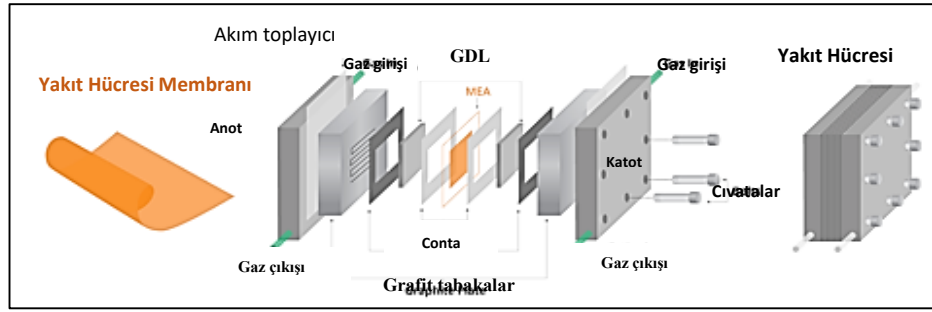
2.5. PEM tipi Yakıt Hücreleri

“PEM yakıt hücrelerinin karakteristik özelliği seçici geçirgen katı polimer elektrolitin kullanılmasıdır.” [62].

PEM tipi yakıt hücre sistemi elektriksel, sıvı ve ısı akış gibi sistemlerin bir bileşimidir. Ana bileşenler olarak bipolar plakalar, gaz difüzyon tabakası (GDL) , iyonik iletken membran, elektrot, membran elektrot düzeneği (MEA) yalıtım malzemeleri, akım toplayıcı levhalar gibi sistem bileşenlerine sahiptir (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6) [33]. Ek olarak hücre yığınları, ısı ve su, gaz giriş ve çıkışı, güç düzenleme yönetim ve kontrol birimlerini de içermektedir. Yakıt olarak metanol ve H₂ kullanan çeşitleri vardır [33],[82].



Şekil 2.5: PEM tipi yakıt hücre stack yapısı ve hücre bileşenleri.



Şekil 2.6: PEM tipi yakıt hücresi ana bileşenleri detaylı görünümü.

YH sisteminde gazlar bipolar plaka içerisindeki kanallardan karşılıklı olarak, poroz GDL tabakasını da geçerek MEA'ya aktarılır. MEA ve hücrenin anot kısmı H_2 gazı girişi iken katot kısmı ise O_2 ve/veya hava girişidir. MEA çift yüzeyinde karbon üzerine yüklenmiş değerli metaller bulunan katalizör tabakaları mevcuttur. H_2 gazı anotta katalizör tabakasında protonlarına (elektron ve H^+ iyonuna) ayrışır. (denklem 2.1., Şekil 2.2.). Oluşan H^+ iyonu membran üzerinden, elektron ise GDL üzerinden bipolar plakalara oradan da katot kısmına iletilir. Katot kısmında ise oksijen protonlar ile (H^+) dış devreden gelen elektronlar ile su oluşturmak için bir araya gelir ve reaksiyon sonucu ısı yan ürünü olmak üzere su (H_2O) oluşturulur. Reaksiyon sırasında oluşan ısı soğutma sistemleri ile kontrol edilerek hücreden uzaklaştırılır (Şekil 2.2).

İstenilen güç için, istenilen miktarda hücrenin yanyana dizilimlerinin yapılabileceği bu hücre bileşenlerinin amaçları (görevleri) şu şekilde sıralanabilir:

- Membran: İyon geçirimi ve elektrik üretimi,
- Katalizör Tabakası: Anot ve katot reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi,
- GDL: Gazların homojen dağıtılması ve elektron iletimi, reaksiyon gazlarının elektrot-membran ara yüzeyine ulaştırılması,
- Bipolar plakalar: Gaz giriş ve çıkışının sağlanması/gaz akışı,
- Yalıtım malzemeleri: Conta ve sızdırmazlık,
- Akım toplayıcı plakalar: Akımın toplanması.

Söz edilen amaçlara yönelik olarak hücre bileşenlerinden beklenen özellikler şöyledir: Membran malzemeleri: Yüksek spesifik iletkenlik; düşük gaz geçirgenliği; kimyasal kontaminasyon ve dayanıksızlıklarının, yapı bozulmalarının minimuma

indirilmesi; Mekanik dayanıklılık. Katalizör malzemeleri: Yüksek hidrojen seçiciliği, yüksek CO toleransı; iyi dağılım; kimyasal dayanıklılık. GDL: Yüksek gaz geçirgenliği sağlanırken mekanik olarak kararlı yapı, iyi gözenek dağılımı, hidrofobik veya hidrofilik özellik. Akış kanalları: İyi işlenebilirlik, iyi yüzey özellikleri.

Bu şekilde stackte/yığında çoğalan birim eleman sayısı ile hücrenin verim ve güç yoğunluğu kayıpları da artmaktadır.

PEM tipi yakıt hücrelerinde mühim verim kaybı olarak anot tabakadan katot tabakasına yakıt transferindeki/nüfusu kayıptan söz edilebilir (gazların doğrudan reaksiyonu). Burada membranın görevini yerine getirememesiyle kullanım verimi %50'lere kadar düşebilir. Dolayısıyla membran, PEM yakıt hücrelerinin en önemli bileşenidir.

Membrandan yüksek verim alabilmek için yukarıda da belirtildiği üzere;

- Yeteri kadar mekanik dayanım ve kararlılık,
- Kimyasal/elektrokimyasal kararlılık,
- Nem kontrol edilebilirliği,
- Düşük yakıt/O₂ kullanımında bile yüksek elektrik yükü verimi,
- Maliyetlerin makul oluşu gibi faktörlerin değerlendirilmesi gerekmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde istenen özellikler, mükemmel proton geçirgenliği, düşük elektron geçirgenliği, reaktan gazlar için sızdırmazlık, yakıt ve suyun minimum geçişi, elektrot malzemeleriyle uyumluluk; yakıt hücresi çalışması sırasında boyutsal kararlılık (minimum şişme veya büzülme); belli sıcaklıklar altındaki uzun kullanım sürelerinde ve açma-kapama döngülerinde iyi mekanik mukavemet, kimyasal ve termal dayanım ile düşük maliyeti içerir.

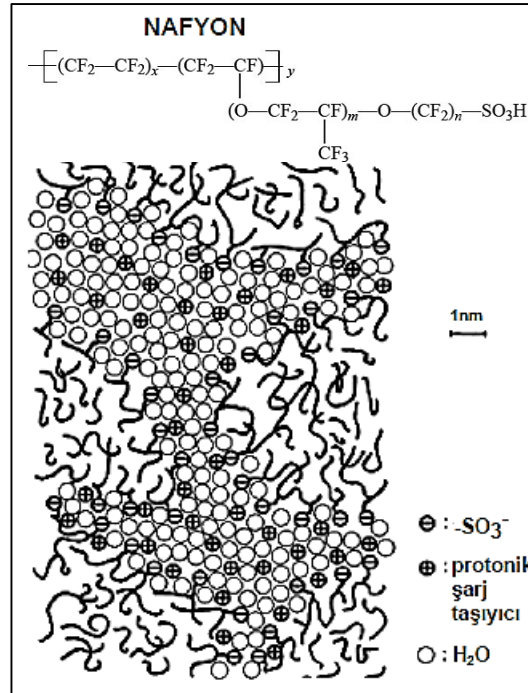
2.5.1. Polimer Elektrolit Membran (PEM)

PEM reaktan gazları ayırma görevindeki, protonları ileten, yakıt hücresinin en önemli birimidir. PEM yakıt hücresinde membran performansı, membran hidrasyon derecesi ve membran kalınlığı ile doğrudan ilişkilidir. Proton iletkenliğinin iyi olması istenen membranlarda, yüksek hidrasyon derecesi, yüksek proton iletkenlik özellikleri sağlamaktadır. Sıvı elektrolit ile çalışan sistemlerin dezavantajı burada açığa çıkmaktadır, katot taşması olasılığı oksidasyon reaksiyonunu yavaşlatmaktadır. Membran kalınlığının azaltılması ile ise, su sürüklenmesinin önlenmesi, direncin düşürülerek iletkenliğinin artması, hidrasyonun hızlanması ve maliyetlerin düşmesi özellikleri kazanılır. Literatürde kullanılan membran kalınlıkları 25 ile 180 μm arasında değişmektedir. İnce membranlar daha çok ticari, sivil ve düşük basınçlı uygulamalar için kullanılırken, kalın membranlar ise askeri, savunma, uzay ve yüksek basınçlı uygulamalarda kullanılır. PEMYH sektörü dışında, su elektrolizi ve klor-alkali elektroliz endüstrileri, elektro-kimyasal gaz sensörleri endüstrisi, kirli suları arıtmak için geri ozmoz sistemleri, redoks akışkan bataryaları ve elektrokimyasal kapasitörler diğer kullanım alanlarıdır.

PEM tipi yakıt hücrelerinde genellikle perflorokarbon sülfonik asit (PFSA) membranlar kullanılmaktadır. Sülfonik asit grupları hidrofilik olup, hidrofobik ana PTFE yapısı yan zincirlerine bağlanmış durumdadır (Şekil 2.7 ve Şekil 2.10) [76]. Nafyon, duPont firması tarafından geliştirilmiş uzun zincirli membran malzemesidir. Nafyon iyonik özelliklere sahip geliştirilen önemli sentetik polimer iyonomerdir. Kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptir. Proton iletken davranırken elektronik olarak yalıtkandır. Seçici özelliklere sahiptir, suyun kolayca geçmesi ile sülfonik asit gruplarının nemlendirilmesi sağlanır. İyonomerik membranlarda en önemli özellik proton iletkenliğidir çünkü yüksek proton iletkenliği yakıt hücrelerinde yüksek güç yoğunluğu sağlar. Literatürdeki çalışmalar Nafyonun üç farklı kontrast bölgesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu bölgeler kristalin, iyonik kümeler ve homojen olmayan matris fazıdır. (Şekil 2.7) [83]. Şekil 2.7 ilâ 2.10'da yapısı görülen Nafyonda Sülfonik asit polimere hidrofilik özellik katarak yüksek oranlarda su emilim imkânı oluşturur. Proton iletkenliğinin korunması ve iyi derecede kalabilmesi için yeterli miktarda su bulunmalıdır. Sülfonik asit adedine denk gelen su miktarı hidrasyon derecesi olarak

anılmaktadır Burada proton iletim mekanizması için su oranı çok kritiktir, tasarımdan tasarıma farklılık göstermektedir. Alternatif tasarımlar ve membran malzemeleri üç grupta incelenebilir [84]:

- Nafyon modifiye edilmiş kompozit membranlar,
- Flor içermeyen fonksiyonel membranlar ve kompozit membranlar,
- Asit-bazlı kompozit membranlar.

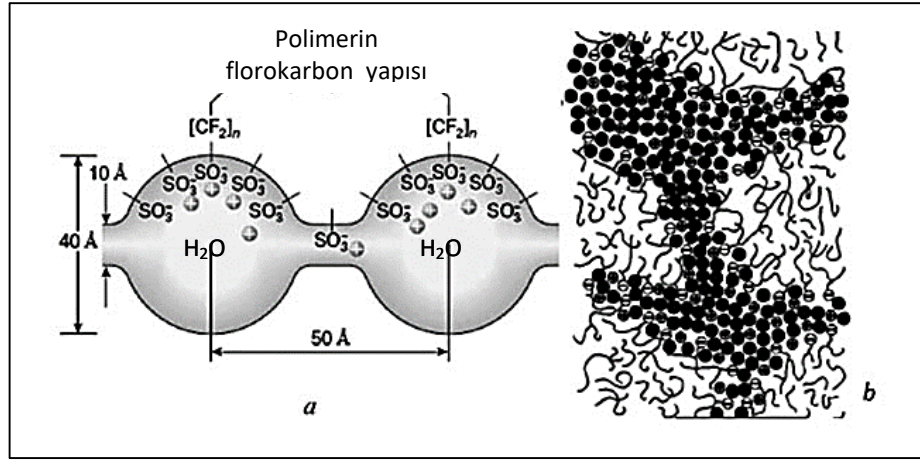


Şekil 2.7: Nafyondaki hidratlaştırılmış yapıların nano-ölçekteki şema örneği.

2.5.2. PEM’de Proton İletim Mekanizması

Nafyonun morfolojisinin tayini için çekirdek-kabuk, çubuk, tabakalı, su kanalı ve küme-kanal modeli olmak üzere birçok yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımların hepsinde ortak nokta olarak iyonik kümelenmelerin varlığı kabul görmektedir; ancak kümelenmelerin geometrisi ve dağılımları farklılık arz etmektedir. Çalışılmış küme-kanal modeline göre ise (Şekil 2.8.a) membranda polimer matrisin kendi kendine organize olmasıyla membranda kümeler oluşmaktadır. Nemlendirilmiş Nafyon, 1 nm genişliğinde dar su kanallarıyla birbirine bağlanan 3-5 nm çapındaki iyonik kümelerin

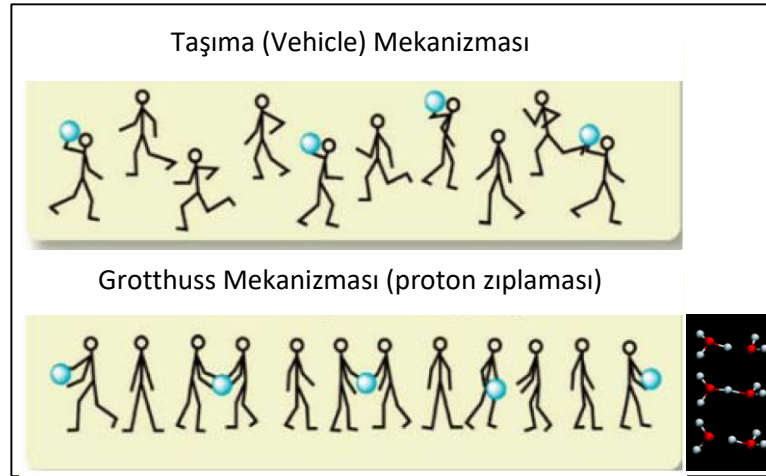
periyodik sıralanması şeklinde modellenir. Kümeleşmeler orta ölçeklere gelindiğindeyse rastgele dağılım gösterirler[85]. Küme boyutları ve su miktarı ise nemlendirme seviyesiyle değişmektedir. Bu kümeler, protonları karşılayan, yan zincirlerdeki sülfonik asit gruplarıyla proton iletiminin gerçekleştiği su ile dolu küçük kanallar tarafından ayrılmaktadır. Kanal modeline göre ise su ile doyurulmuş membran iletim kanalları ve sülfonik gruplar hidrofobik polimer zincirler tarafından bölünmüştür (Şekil 2.8.b) [86].



Şekil 2.8: Nafyon yapısı modelleri a) küme-kanal ve b) kanal.

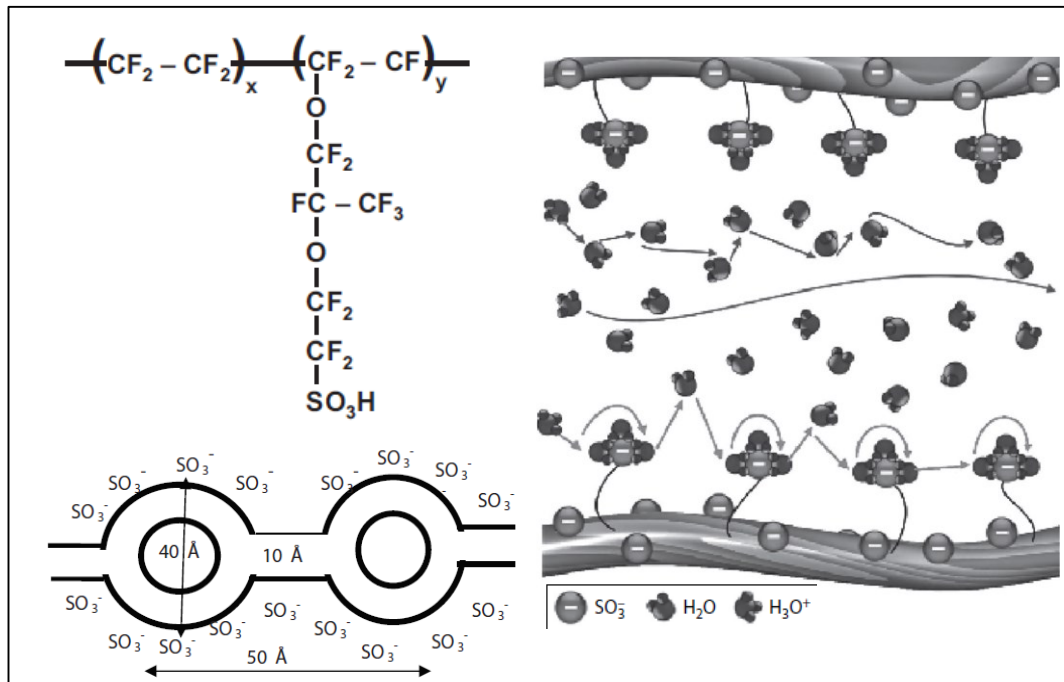
PEM’de iki tür olası proton iletim mekanizması mevcuttur. Bunlar vehicle (taşıma)-tipi ve Grotthuss-tipi olmak üzere incelenmektedir. Taşıma-tipi mekanizmada protonlar (H^+ iyonu), H_2O H_3O^+ , $H_5O_2^+$, and $H_9O_4^+$ gibi kation oluşturarak Nafyon içerisindeki su birikintileri (taşıyıcılar) üzerinden difüzyon yoluyla anottan katot yüzeyine (membran boyunca) iletilir. Böylece $-SO_3H$ grupları su ile $-SO_3^-$ ve H^+ iyonlarına ayrılmıştır; burada H^+ iyonları hareketli, $-SO_3^-$ iyonları hareketsiz kısımları oluşturur. Proton iletkenliği taşıma difüzyon oranına bağlıdır. Grotthuss-tipi mekanizmada protonlar bir uçtan diğer uca hidrojen bağlarının oluşması ve bozunmasıyla (proton zıplaması ile) iletilir. Böylelikle bir taşıyıcı gerektirmez. H^+ iyonu eksi yüklü $-SO_3^-$ gruplarıyla bağ yaparak bir uçtan diğer uca iletilir (Şekil 2.9). Genellikle bu iki mekanizmadan biri diğerinden bağımsız değildir ve çoğu zaman birlikte çalışırlar. Bu mekanizmaların işleyebilmesi de ortamdaki neme bağlıdır. Bu sebeple sistemden yüksek verim elde edebilmek için %100 nemli gaz kullanılması gerekir.

Ancak bu konuda yüksek sıcaklıklarda düşük nem oranlarında çalışabilen kompozit membran yaklaşımları da geliştirilmektedir[84]-[91].



Şekil 2.9: Varsayılan proton iletim mekanizmaları için şematik görünüm

Su miktarı görüldüğü üzere membranın proton iletkenliği (H^+ iyonlarının iletilmesi) ni önemli ölçüde etkiler. Yakıt hücresi çalışma sıcaklıklarını sınırlayan, yüksek sıcaklıklardaki kararsızlık ve nemlendirme gereksinimi ortadadır. Yapılan tez çalışmasında bu özelliklerin iyileştirilmesi için denemeler yapılmıştır. (Nafyonun $80^{\circ}C$ 'de nemli ortamda (%100 nem) iletkenliği yaklaşık $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ dir.)

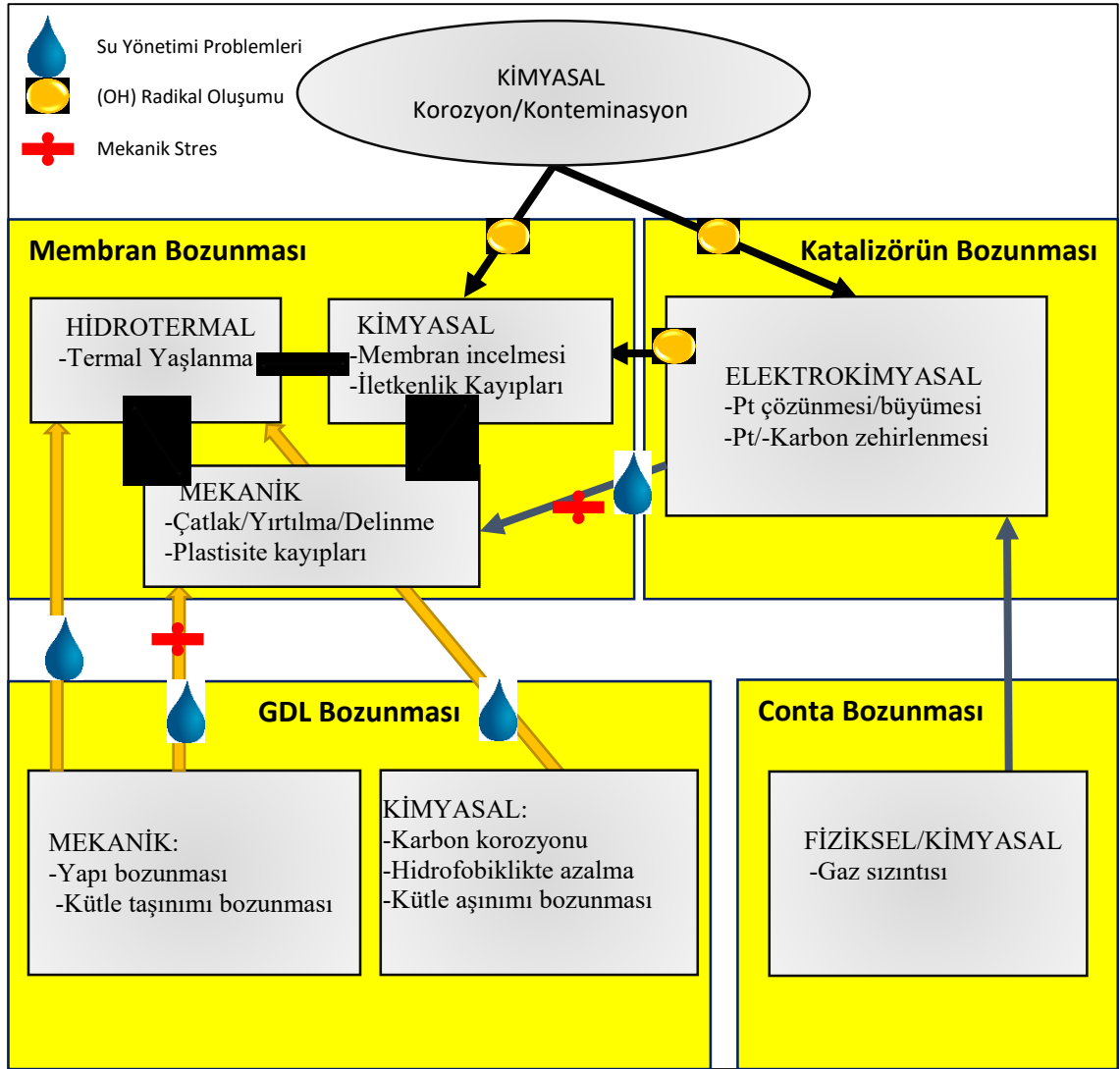


Şekil 2.10: Perflorosülfanat iyonomer Nafyon yapısı ve Nafyon cluster (solda);-üstten aşağı doğru grotthuss, vehicular, yüzey mekanizmaları (sağda).

PEM Teknik Engeller: Yakıt hücresinde membranın geliştirilmesi zorlayıcı bir süreçtir. Membranın çalışma ortamı kısaca sıcaklığa, basınca maruz kalan; stresli, nemli, reaktif, indirgen ve oksitleyici mekanizmaların bulunduğu bir ortam olarak özetlenebilir. Çalışma voltaj ve akımlarının, başlatma/kapatma şartlarının, diğer hücre elemanlarının da tasarımının gözden geçirilmesi, kontaminasyon etkilerinin incelenmesi gerekmektedir. Mevcut sebeplerden ötürü, membran (PEM) kimyasal-ısı kararlılık, gaz bariyeri (H_2 ve O_2), elektronik yalıtkanlık, mekanik mukavemet, düşük maliyetli, uzun ömürlü, kontrollü su absorpsiyonu ve elektrot arayüzüyle uyumlu çalışma gibi özellikleri taşımalıdır.

Kullanılan en yaygın elektrolit membran Nafyonun ise maliyetlerinin yüksek oluşu, proton iletkenliğinin dışarıdan yönetilmesi gereken nem oranına bağlı oluşu, düşük çalışma sıcaklıkları ($80^{\circ}C-100^{\circ}C$), yakıt geçişi (metanol), düşük sıcaklıklardaki nemin tek fazlı olan Nafyonun plastisize olmasına yol açması gibi dezavantajları vardır. Ek olarak katalizör tabakasından kaynaklı bölgesel ısı farklılıkları ve ani sıcaklık yükselmeleri tek fazlı membranda delikler açabilmekte, yönetilemeyen su şişme ve çatlaklara sebebiyet verebilmektedir. PFSA membranın bozunmasını etkileyen faktörler, GDL'nin mekanik(yapı bozunması) ve kimyasal (karbon korozyonu); contanın fiziksel (gaz sızıntısı); katalizörün elektrokimyasal (Pt zehirlenmesi vs.); sistemdeki kimyasal kontaminasyon olarak özetlenebilir(Şekil 2.11).

Tüm bu dezavantajlar Nafyon membranın tek başına beklentileri karşılanmasını güçleştirmektedir ve geliştirilmek istenen mekanik dayanım, uzun ömür ve kimyasal degradasyon özelliklerine ihtiyacı ortaya koymaktadır.



Şekil 2.11: PEMYH’de membran bozunmasını tetikleyen faktörler.

3. MALZEME ve METOT

Yapılan çalışmada filmler incelik ve süre açısından kontrollü bir şekilde üretilebilmesi ve kolaylık açısından avantaj arz etmektedir. Bölüm 1’de bahsedilen, literatür çalışmaları neticesinde üç ana malzemeden oluşan membran üretimi planlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında, ileri teknoloji seramik TiO_2 nano-tozları organik Nafyon polimerine homojen olarak dağıtılması, bu malzemenin daha sonra mekanik olarak desteklenmek üzere PTFE film üzerine yüklenmesi planlanmıştır. Böylelikle membranın genelinde dağıtılarak yapıya katılan dayanıklı nano- TiO_2 tozları ile nem miktarı sabit tutulacak, PEM yakıt hücresi çalışma şartlarının kuru veya nemli olması ayrımı ortadan kaldırılması sağlanabilecektir. Bu da membranda oluşacak hasarları en az seviyede tutacak veya tamamen yok edebilecektir. Dolayısıyla 5000 saat olarak sınırlandırılan PEM çalışma saatleri arttırılmasına katkı sağlanabilecektir. Literatürde yapılan testlerde bu saatlerin 8000 ile 10000 saate çıkarılabildiği raporlanmıştır [77].

Membran için planlanmış bu üretim yönteminin avantajları sıralanırsa; Polimer Nafyon solüsyon malzemesi inorganik TiO_2 parçacıklarıyla kompozit malzeme özelliği kazanması, mekanik güçlü bir desteğin üzerine yükleme yapılmasıyla ana mekanik dayanım sağlanması, TiO_2 ’nin nem tutucu özellik sergilemesiyle iyi proton iletkenlik ve ortam şartlarından bağımsız çalışan membranlar üretilmesidir.

Söylendiği gibi çalışmada üç bileşenden oluşan bir polimer elektrolit membran kompozit malzemesi üretilmesi planlanmıştır. En genel manasıyla ileri kompozit membran: Proton iletken polimer matris malzemesi, inorganik metal oksit takviye ve mekanik altlık olan destek malzemelerinden oluşmaktadır. Nem tutucu inorganik metal oksit nano-parçacıkları önce proton değişim polimere homojen şekilde dağıtılmış, sonra bu kompozit bileşim mekanik desteğe yüklenmiştir. Nem tutucu ileri teknolojik nano-oksit partiküllerin solüsyondaki ağırlıkça yüzdeleri %3 ile % 10 arasında planlanmıştır. Proton değişim polimeri olarak çözünmüş Nafyon solüsyonları kullanılmıştır. Destek ise gözenekli ve fiber yapılı PTFE filmleridir. PTFE filmler elektrokimyasal ve mekanik sabitlik, boyut farkı göstermeme, oksitlenmeye ve indirgenme reaksiyonlarına karşı dayanım, yüksek ergime sıcaklığı 350-400°C gibi

özelliklere sahiptir. Bu özellikleri PEM yakıt hücresi çalışma şartlarına uyum sağlaması ve gerekli iyileştirilmeleri sağlaması için tercih edilen bir malzeme olmasını sağlamıştır. Kullanılan hammadde ve diğer malzemeler aşağıda daha detaylı olarak sıralanmaktadır.

3.1. Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar

Membran üretim prosesinde kullanılmak üzere, Nafion solüsyon hammadde olarak, Ion Power Firması'ndan; Titanya (TiO_2) tozları ve di-metilasetamit (DMAc) ise Pro Lab-Laboratuvar Teknolojileri vasıtasıyla sağlanmıştır. Nafyon solüsyonu membranın eldesinde ana kaynak olarak matriste kullanılmış ve TiO_2 ise kompozit membrana takviye amaçlı eklenmiştir. Teflon/ Politetrafloroetilen (PTFE) filtreler ise elde edilen TiO_2 katkılı Nafyon solüsyonunun, temel destek malzemesi olarak değerlendirilmek üzere Advantec Mikrofiltrasyon Teknolojileri Firması'ndan temin edilmiştir (T300A047A, ve H100A047A). Diğer malzeme olarak etil alkol ise ulusal bazda faaliyet gösteren Firmasından alınmıştır. İnce film baskı için gerekli rakle, ekran malzemeleri ise ulusal bazda üretilmekte olup Üniversitemiz Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Laboratuvarında mevcuttur. İpek Baskı işlemleri için ATMA firması tarafından üretilen AT-45PA modeli kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de özellikleriyle birlikte sunulmuştur.

3.1.1. Elektrikli Mini Serigrafi Cihazı

Atma marka cihaz 0-50 mm derecesinde substrat yüklemesi yapılabilen, yükleme miktarı ve kalınlığı kontrol edilebilen, programlanabilen, vakum kontrollü özellikleri sağlamaktadır. Cihazın dijital kontrolü ve insan-makine ara yüzü sayesinde, uygulama sırasında pratik bir şekilde müdahale edilebilmektedir. Ekran büyüklüğü ve mesafesi, malzeme yükleme kalınlığı ayarlanabilmektedir.

İpek Ekran ve Rakle: sistemde 420 mesh/inç gözeneklere sahip ipek ekran kullanılmıştır. Ekranda ekstra malzeme sarfiyatı göz önünde bulundurularak, herhangi bir kontaminasyon içermemesi için parlak alüminyum bantlarla kaplanmış ve 40x40 mm'lik alanlık açıklık bırakılarak Nafyon karışımları PTFE zarların üzerine yüklenmiştir.

Rakle ise 10 mm kalınlık, 50 mm genişlikte; düz bıçak ağızlı, 75 shore sertliğinde, poliüretan elastomer malzemeden seçilmiştir.

PTFE gözenekli membranların sabit tutulması ve kuruma sırasında çekme gerilmelerini engellemek amaçlı 0,1 µm kalınlığında silikon tabakalar kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Kullanılan hammadde özellikleri

Adı	Temin	Özelliği	Miktarı	Kullanım amacı
Nafion-A D1020	Ion-Power	Yüksek safiyette- ~1	%10 sulu çözeltide 200 ml	Hammadde-matris
Nafion-B D1021	Ion-Power	Yüksek safiyette – ~0,92	%10 sulu çözeltide 200 ml	Hammadde-matris
TiO ₂ tozu	Alfa Aesar	%95 - Nanotoz	25 g	Takviye elemanı
DMAc	Alfa Aesar	%99,5	1 kg	Homojen karışım eldesi
Etil Alkol		Yüksek safiyet	1 kg	Çözücü
PTFE1	Advantec	Hidrofobik, 47mm, 3 µ,	100 ad.	Mekanik mukavemet, su yönetimi
PTFE2	Advantec	Hidrofil, 47 mm, 1 µ	100 ad.	Mekanik mukavemet, su yönetimi
ATMA İpek Baskı	GTU Müh. Fak. Lab	AT-45PA	1 ad.	Membran Üretimi
Rakle	Uzer Serigrafi	75 shore sertlik	50mm,10mm	Membran Üretimi

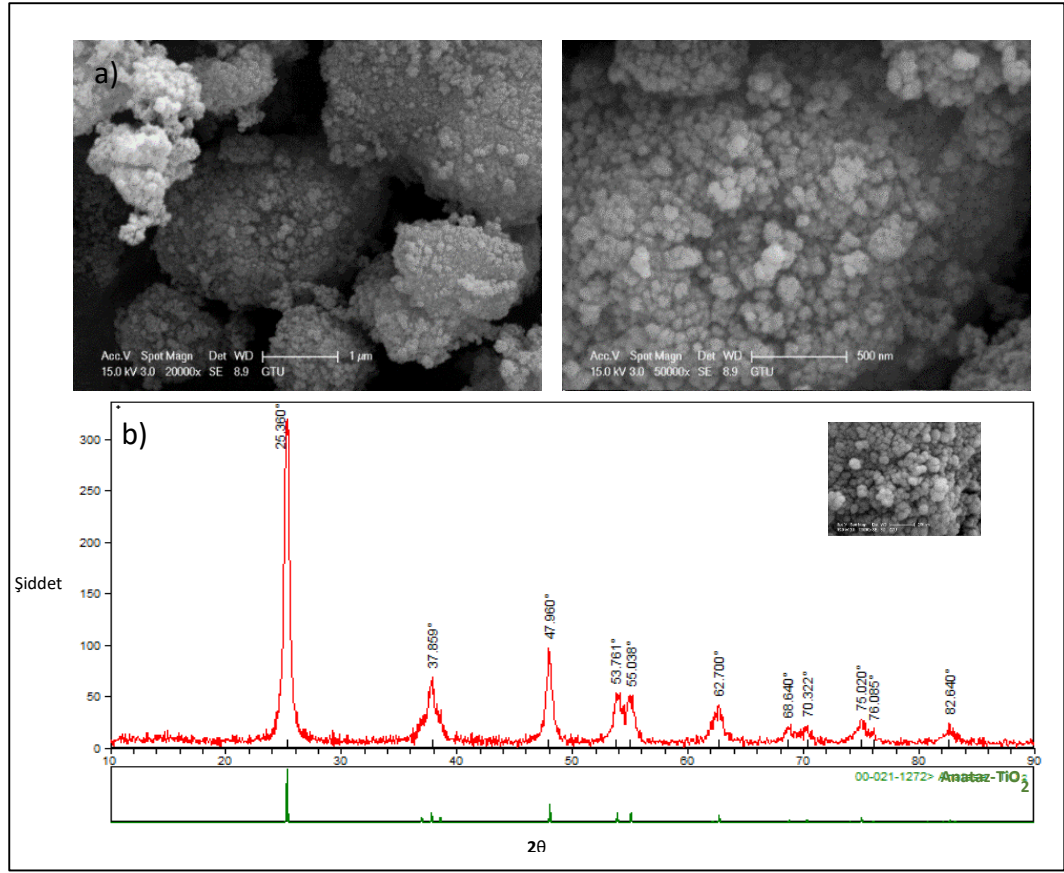
3.1.3. Nafyon Solüsyonu

Kompozit membran sentezinde, d1020, en az %10 Nafyon polimeri içeren sulu çözelti kullanılmıştır. Söz konusu membran oda sıcaklığında 2–10 cP, viskoziteye sahiptir (40 sec⁻¹ Shear Rate). Nafyon solüsyonu substrat olarak seçilmiştir çünkü Nafyon ticarî olarak başarısını kanıtlamış, optimum termal dayanım ve iyi proton iletkenlik sergileyen önemli bir malzemedir. Nafyonun 80°C’de nemli ortamda (%100 nem) iletkenliği yaklaşık 0,1 Scm⁻¹ dir. Nafyondan mamul edilen membranlar

literatürdeki diğer hammaddelerin yanında morfolojik olarak daha iyi ayrılma, daha geniş su kanalları, daha küçük $-SO_3^-$ ayrımı, daha az dallanmış yapı, daha iyi iletkenlik (tıkali olmayan uçlar) gibi avantajlar sergilemektedir. Ayrıca mekanik dayanım ve su yönetimi özellikleri ile asit disosyan sabitinin daha yüksek oluşu gibi iyi performanslara sahiptir. Ana yapısındaki teflonun mekanik destek olarak kullanılacak PTFE filmlerle uyum sağlaması da düşünüldüğünde, substrat malzemesi olarak matriste kullanımı uygun görülmüştür. Esnek uzun zincirleri mevcuttur.

3.1.4. Titanya (TiO_2)

Kompozit membran üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmak üzere inorganik TiO_2 tozları nanometre (~ 20 nm) boyutlarında seçilmişlerdir (Şekil 3.1, a). Tozlar Prolab laboratuvar teknolojileri ve Alfa-Aesar (%95 saflıkta, CAS num.) şirketlerinden tedarik edilmişlerdir. TiO_2 nano-seramik tozları polimer matriste takviye amaçlı kullanılmışlardır. Şekil 3.1’de kullanılan tozlara ait SEM ve XRD Analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçlarında görüldüğü üzere tozlar TiO_2 -anatase fazında ve nanometre boyutlarındadırlar (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: a) Titanya nano tozları SEM ve b) XRD analizleri.

Takviye olarak seramik (metal oksit) tozlarının polimer matriste kullanılmasıyla bünye için higroskopik/nem tutucu özellik ile termal ve mekanik dayanıklılık kazandırılması hedeflenmiştir.

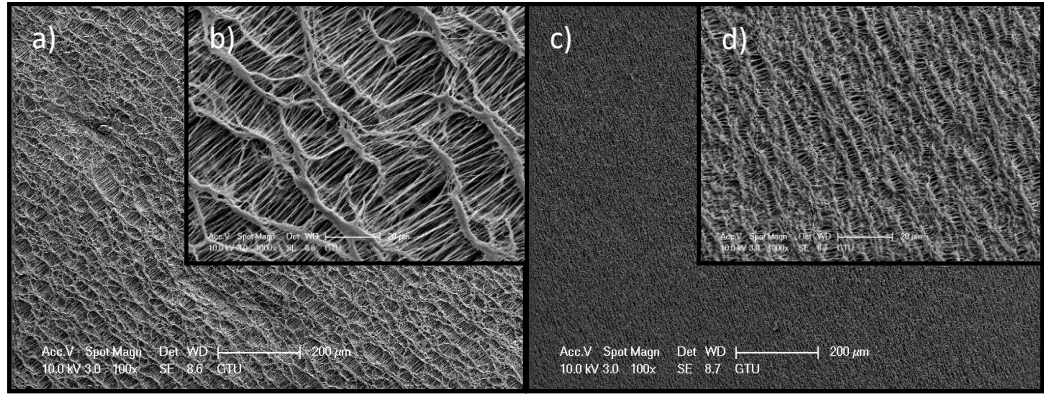
Diğer (ör. SiO₂ ve ZrO₂) oksit seramiklerin yanında TiO₂ ve su/nem arasında efektif şarj transferi, adsorbe edilmiş su molekülleri için elektron boşluk/delikleri sağlayabilecek yüzey aktif sitelerin varlığını gerektirmektedir. Yüzeyde veya yüzeyin yakınındaki titanyum boşlukları, su adsorpsiyonu için aktif siteler olarak görev yapmaktadır[92].

Böylelikle kararlı TiO₂ nano-tozlarının belli oranlarda takviye edildiği polimere homojen olarak dağıtılmış bulunmasıyla, membranın kuru, kısmen nemlendirilmiş veya nemli çalışma ortamlarında verimli çalışma şartı olan nemliliğin sistemde korunması planlanmıştır. İnorganik titanya tozları peroksit tuzakları olarak da görev yapacaktır.

3.1.5. PTFE / Teflon Filmler

Mikro-porlara sahip filtreler olarak adlandırılan hidrofobik ve hidrofilik PTFE filmler, poroz yapılarını oluşturmak üzere patentli bir metotla bi-aksial germe prosesiyle üretilmiş membranlar Advantec Firması'ndan temin edilmiştir.

Kullanılan T300A047A kodlu PTFE membran; hidrofobik, düz beyaz yüzlü, ortalama 3 µm delik çaplıdır. H100A047A kodlu PTFE membran ise; hidrofilik düz beyaz yüzlü, 1 µm delik çaplıdır. Hidrofilik PTFE filtreler kimyasala dayanıklı malzemelerdir. Kullanılan PTFE altlıklar şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Kullanılan film altlıkların a) hidrofobik PTFE 200µ, b) 10µ; c) hidrofilik PTFE 200µ, d) 10µ SEM görüntüleri.

PTFE filmleri birçok kimyasal ile uyumlu çalışmakta, çeşitli kimyasallara karşı dayanım göstermekle beraber; asıl olarak mekanik destek amaçlı kullanılmışlardır. PTFE film altlıklar nihaî ileri kompozit membran malzemesinin, PEM çalışma şartlarında nem tutarak şişmesini engelleyecek ve eksenel boyutta şekil büyümelerini de sıfırlaması planlanmıştır. PTFE filmler elektrokimyasal ve mekanik sabitlik, boyut farkı göstermeme, oksitlenmeye ve indirgenme reaksiyonlarına karşı dayanım; yüksek ergime sıcaklığı (350-400°C) gibi özelliklere sahiptir. Yüksek gözenekli membran kullanımı yapıda ıslatma özelliklerini ve adhezyonun iyileştirilmesini, neticede iyi arayüzey uyumunu sağlaması düşünülmektedir. Bu özellikleri PEM yakıt hücresi çalışma şartlarına uyum sağlaması ve gerekli iyileştirilmeleri sağlaması için tercih edilen bir malzeme olmasını sağlamıştır.

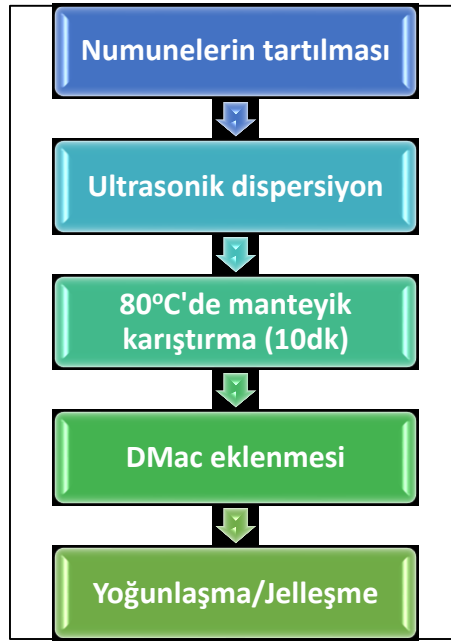
3.2. Deneysel Yöntem

Çalışmada üç bileşenden oluşan bir proton elektrolit membran kompozit malzemesi üretilmesi planlanmıştır. En kapsamlı olarak tanımlanacak olursa, ileri kompozit membran şu malzemelerden oluşmaktadır: Proton iletken matris malzemesi, inorganik metal oksit takviye ve mekanik altlık destek malzemesi. Burada proton iletken matris malzemesi olarak Nafyon solüsyonu, takviye inorganik metal oksit olarak nano boyutlarda titanya (anatase), mekanik destek görevi için ise gözenekli PTFE filmler tercih edilmiştir (kullanılan hammaddelerin özellikleri için bk. Bölüm 3.1). Nem tutucu inorganik metal oksit nano-parçacıkları önce proton değişim polimer gözeneklerine yerleştirilmiş, sonra bu kompozit bileşim mekanik desteğe yüklenmiştir. Nem tutucu nano-oksit partiküllerin solüsyondaki ağırlıkça yüzdeleri %3 ile % 10 arasında planlanmıştır. Referans amaçlı teflon film altlıksız ve TiO_2 katkısız numune eldesi planlanarak membran üretimi yapılmıştır.

Adjemian ve ark. [93], Jalani [94], Liu ve ark. [35] çalışmalarına benzer olarak, kısaca Nafyon polimer çözeltisi içerisinde nano-toz olan anatase homojen dağılması sağlanarak, DMAc ilavesi ile yapı kararlılaştırılmıştır. Elde edilen solüsyon çok ince tabakalar halinde gözenekli PTFE filmler üzerine yüklenmiştir. Burada PTFE filmler mekanik destek amaçlı bulunmakta ve “expanded” sıfatıyla anılmaktadır. Manası bi-aksiyal çekme ile kuvvetlendirilmiş demektir. İnorganik katkı ilavesi (takviye) olarak ise TiO_2 nanopartikülleri kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda düşük takviye oranlarıyla optimum değerler elde edildiği bilgisi edinilmiş [35,95], bu sebeple takviye malzemesi aralığı olarak %3-%10 seçilmiştir. Elde edilen karakterizasyon verileri ile de seçilen aralığın yeterli olduğu kanaati doğrulanmıştır.

Öncelikle Bölüm 3.1 ve Tablo 3.1’de detaylı özellikleri verilen hammaddelerden Nafyon d1020 solüsyonuna; ağırlıkça farklı oranlarda (%3, %5, %7 ve %10) TiO_2 nano partikülleri ilave edilmiştir. Elde edilen karışımlar ultrasonik banyo içerisine alınmış ve 10’ar dakika homojenleştirilmiştir. Ultrasonik banyoda kalma süresi ve uygulanan enerji miktarı önemlidir ve bu hususa dikkat edilmiştir. Çünkü homojen dağılım sağlanmaya çalışılırken polimer zincirlerine zarar verilmesi söz konusu olabilir. Daha sonra manyetik karıştırıcı ile mekanik olarak, 80°C’de 10’ar dakika karıştırılmaya devam edilmiştir. Homojenize edilmiş karışımlara ağırlıkça yaklaşık % 37,5 oranında

DMAc eklenmiş ve sıcaklık 100°C olarak ayarlanmıştır. Buharlaştırmanın ardından, jelleşme görüldüğü anda işlem sonlandırılmış ve hafif akışkan-yoğun kıvamlı nihaî Nafyon membran solüsyonları elde edilmişlerdir. Polimer elektrolit membran eldesi için izlenen membran solüsyon hazırlama aşamaları ise Şekil 3.3’de özet bir şekilde verilmiştir. Daha sonra solüsyonlar hidrofilik ve hidrofobik teflon filmlerin üzerine kaplanmışlardır.

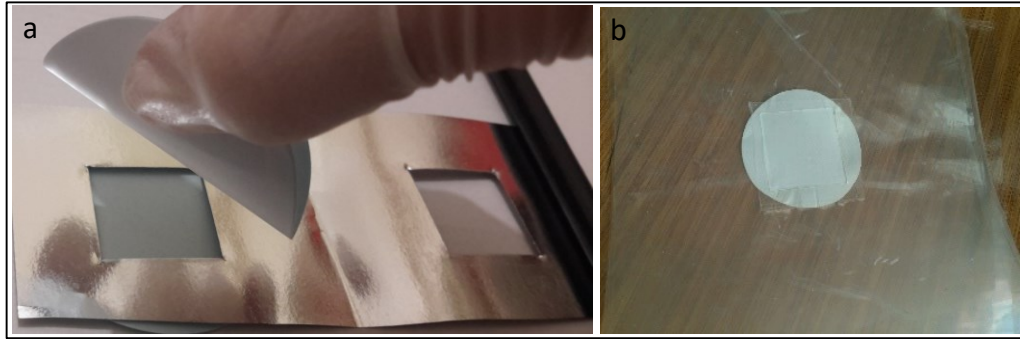


Şekil 3.3: Nafyon ve TiO₂ içeren çözeltinin hazırlanması.

Hazırlanan nihaî Nafyon solüsyonlarının, ipek ekran üzerinde parlak alüminyum bant üzerine damlatılarak olabildiğince homojen şekilde ekran üzerinden teflon altlıklara geçmesi sağlanmıştır. Beş ve/veya on kez tekrarlanan bu işlemler arasında, ince film baskı yapılmış alan her seferinde kurutma işlemine tabii tutulmuştur.

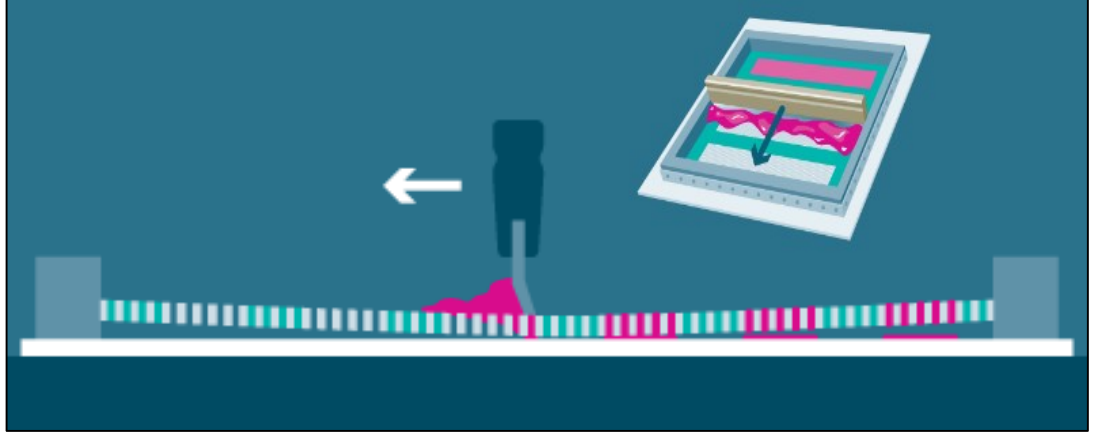
Burada önemli bir husus olarak, ince film baskı sonrası nem uzaklaşmasına bağlı gerilme/çekmelerin yönetilmesinin dikkat edilmesi gereken bir süreç olduğudur. İlk üretim aşamasında çok hassas olan Nafyon membran kaplama tabakalarının homojen ve zarar görmeden işlenmesi için özel bir tasarım yapılmıştır. Diğer bir önemli husus ise karıştırma işleminin optimize edildiği şekilde yapılmış olmasıdır, böylelikle yapıdaki polimer zincirleri zarar görmeden homojenizasyon işlemi sonlandırılmıştır.

Öncelikle karşılıklı iki alüminyum bant arasına bir adet PTFE altlık gerilmiş ve bu şekilde kaplamalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4. a). Ancak ilk numunelerin hassas bir şekilde kurutulamaması, membranların ayrılması sırasında yırtılmaların gerçekleşmesi gibi zorluklarla karşılaşmıştır. Bunu sonucunda PTFE altlıklar iki adet silikon tabaka (0,1 μ) arasına elektrostatik olarak tutturulmuştur (Şekil 3.4 a ve Şekil 3.4. b). Altlıkların her türlü tozdan ve pütürlü yüzeylerden uzaklaşması için zeminlerine 0,05 mm kalınlığında asetat yerleştirilmiştir. Şekil 3.6'de gösterilen bu yapı ipek baskı cihazına sabitlenerek kolay ve çabuk bir şekilde numune üretimleri gerçekleştirilebilmiştir.



Şekil 3.4: a) PTFE altlık sabitleme alüminyum bant yöntemi; b) silikon tabakalar arasına elektrostatik tutturma.

Ek olarak nihaî Nafyon solüsyonlarının ince film baskı işleminde atma marka ipek ekran makinesi kullanılmıştır (bk. bölüm 3.1). Cihaz, 0-50 mm derecesinde substrat yüklemesi yapılabilen, yükleme miktarı ve kalınlığı kontrol edilebilen, programlanabilen, vakum kontrollü özellikleri sağlamaktadır. Cihazın dijital kontrolü ve insan-makine ara yüzü sayesinde, uygulama sırasında pratik bir şekilde müdahale edilebilmektedir. Ekran büyüklüğü ve mesafesi, malzeme yükleme kalınlığı ayarlanabilmektedir. Ekranda ekstra malzeme sarfiyatı göz önünde bulundurularak, herhangi bir kontaminasyon içermemesi için parlak alüminyum bantlarla kaplanmış ve 40x40 mm²'lik alan açık bırakılarak Nafyon karışımları PTFE zarların üzerine yüklenmiştir. Rakle ise 10mm kalınlık, 50 mm genişlikte; düz bıçak ağızlı, 75 shore sertliğinde, poliüretan elastomer malzemedan seçilmiştir. Şekil 3.5'da baskı yöntemi şematik olarak verilmiştir [96].



Şekil 3.5. İpek baskı/serigrafi uygulama yöntemi şematik görünümü.

3.3. Elde Edilen Numuneler

Çalışmada üretilen membranlar Tablo 3.2’de detaylı olarak verilmiştir. Burada görüldüğü üzere, öncelikle Nafyon membran tek başına kaplanmış ve daha sonra altlık olmadan %3 ve %5 TiO_2 takviyesi oranlarıyla 10’ar kat olmak üzere uygulanmıştır. PTFE filmsiz takviye yapılan numunelerde homojen olmayan dağılım gözlenmiş ve membranlar yüzeyden ayrılırken yırtılmalar gerçekleşmiştir. Söz konusu numuneler için dayanıklılık ve bütünlük sağlanamamıştır. Daha sonra PTFE altlıklar özel tasarım silikon pencereler arasına yerleştirilerek %3, %5, %7 ve %10 TiO_2 oranlarında ve TiO_2 olmadan her iki yüzeye ayrı ayrı olmak üzere, 5’er ve/veya 10’ar kez ince film baskı işlemi gerçekleştirilmiştir(Şekil 3.5). Şekil 3.6’da elde edilen numunelerin temsili bir fotoğrafı görülmektedir. Numunelerin eldesinin ardından karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir.



Şekil 3.6: Elde Edilen numunelerden bir örnek.

Tablo 3.2: Elde Edilen numuneler ve detaylı özellikleri

	Numune İsmi	TiO ₂ (%w/w)	Kalınlık(μ)	Kaplama sayısı
Sade	N	0	40	5
	N+3TiO ₂	3	80	10
	N+5TiO ₂	5	40	5
Hidrofobik PTFE Film	N+PTFE1	0	100	5
	N+PTFE1+3TiO ₂	3	90	5
	N+PTFE1+5TiO ₂	5	90	5
	N+PTFE1+7TiO ₂	7	100	5
	N+PTFE1+10TiO ₂	10	90	5
Hidrofilik PTFE Film	N+PTFE2	0	100	
	N+PTFE2+3TiO ₂	3	90	5
	N+PTFE2+5TiO ₂	5	90	5
	N+PTFE2+7TiO ₂	7	90	5
	N+PTFE2+10TiO ₂	10	90	5

3.4. Karakterizasyon

PEM yakıt hücreleri için mekanik olarak güçlendirilmiş inorganik parçacık katkı gözenekli teflon temelli kompozit membran malzemelerinin yüzey morfolojisi SEM, TiO_2 faz ve parçacık boyutu X-ışınları kırınımı(XRD) ve SEM, bileşenler arası moleküler etkileşim varlığı FT-IR spektrumu; termal kararlılık özellikleri TG / DSC karşılaştırmalı analizleri ile belirlenmiştir. Su tutma, iyon iletimi kapasitesi ölçümleri ise Proton iletkenlik testleriyle yapılmıştır. Ek olarak DSC ölçümleriyle membranlara ait camı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri belirlenmiştir.

Fourier Transform Spektroskopisi (FT-IR): Fourier Transform IR ve kimyasalların organik-inorganik olarak ayrılmasında kullanılan en kullanışlı analizlerden biridir. FT-IR, belirli frekanslardaki ışınların sebep olduğu moleküllerdeki titreşimlerinin ölçülmesi esasına dayanır. Analiz ile bilinmeyen bir bileşimin miktarları sınıflandırılabilir. FT-IR sıvı, gaz ve katılara uygulanabilmektedir. FT-IR test sonuçları, hava ortamında, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresiyle alınmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM): Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron tabancasından çıkan elektronların odaklanak numune yüzeyini taraması, etkileşime girdiği alanlardan sinyaller vasıtasıyla bilgi toplaması, daha sonra bilgisayar yardımıyla sanal bir yüzey morfolojisi resmi çıkarması prensibiyle çalışır. Yüzey morfolojisi analizi Philips XL 30 SFEG model cihaz ile yapılmıştır. SEM, yüzey morfolojisi, topografik kontrast, bileşim analizi; noktasal, çizgisel alansal elemental analiz imkanları sunmaktadır.

SEM’de örneklerin incelenmesi için elektriksel iletken olmaları gerekmektedir. Yüzeyde elektriksel şarjın toplanmasını önlemek amaçlı yalıtkan malzemeler genellikle yüzeyi altın kaplanarak incelenir. Altın kaplama işlemi çok ince tabaka olarak vakum altında, buharlaştırma veya sputter tekniğiyle yapılır.

SEM analizleri, Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Numuneler altın ile kaplanmış ve SEM analizine alınmışlardır.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Termogravimetrik analiz cihazında programlayıcı, hassas analitik terazi, fırın, fırın sıcaklığı kontrolörü ve kayıt birimi bulunur. Termogravimetrik veya termal gravimetre analizi, malzemelerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin sabit aralıklarda artan sıcaklığın fonksiyonu olarak veya sabit

sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilmesi ile “termogram”lar elde edilir. Elde edilen diyagramlar malzemelerin kalitatif ve kantitatif durumları hakkında bilgi verir. TGA nem tayini, buharlaşma, faz dönüşümleri, desorpsiyon, absorpsiyon gibi fiziksel; dehidrasyon, dekompozisyon, oksidasyon gibi kimyasal olaylar hakkında bilgi edinilebilir. TGA ile malzemenin saflığı, bozunma davranışı, kimyasal kinetiği incelenir. Analizlerde inert (He, N₂, Ar) veya reaktif gazların kullanılabilmesi mümkündür. Analiz sırasında atmosferlerin değiştirilmesi numunelerin bileşimi ve kararlılığı hakkında ekstra bilgi sağlamaktadır.

Numunelerin termal kararlılıkları Perkin Elmer TGA 4000 model cihaz ile ölçülmüştür. TGA ölçümleri 2,7 bar basınçta 20 ml/dk N₂ gaz akışı altında, 10°C /dk sıcaklık artış hızı ile yapılmıştır. Numunelerin nemi giderildikten sonra 50°C-850°C sıcaklıkları arasında ölçüm tamamlanmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Fiziksel veya kimyasal bir değişime uğrayan bir madde ısı alır veya ısı meydana getirir. DSC, malzemede oluşan enerji değişimini sıcaklık/zamana bağlı olarak ölçen analitik bir yöntemdir. Numune potası olarak inert alümina veya platin olarak seçilebilir. Numune ve referans olarak kullanılan boş numune kabının maruz kaldığı ısı akışının, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi esasına dayanır. DSC’de numune ve referansın sıcaklıkları düzenli bir hızla arttırılırken, her iki sıcaklık değerinin aynı olması için, dışarıdan numune veya referansa gereken miktarda ısı ilavesi yapılır. Böylece elde edilen diyagramlardan yapıda görülme ihtimali olan camsı geçiş sıcaklığı, kristalleşme, faz dönüşümleri, ergime, oksitlenme, kararlılık, yeniden kristalleşme sıcaklığı, ısı sığası, ısı kapasitesi gibi özellikler hakkında veriler toplanabilir. Argon, azot, hava atmosferi veya vakum ortamında çalışma imkanları mevcuttur. Geniş bir sıcaklık aralığı değerine sahip oluşu, malzemenin fiziksel halinden bağımsız oluşu, az miktarlarda numune (0,1-10 mg) için uygun oluşu avantajları arasındadır.

DSC ölçümleri için Netzsch DSC 404 C Pegasus marka cihaz kullanılmıştır. DSC sıcaklık artış hızı 10°C /dk olarak, kurutma işlemine tabii tutulmuş numune 30°C’den 100°C’ye çıkarılmış, 100°C’de 5 dakika bekletilmiş ve tekrar 30°C’ye soğutulmuştur. Neticede 50°C ilâ 280°C arasındaki değerler grafiklere işlenmiştir.

Proton İletkenlik Testleri (AC): Frekansa bağlı proton iletkenlik değerleri ölçümünde Novocontrol empedans spektrometre(-100-250°C) kullanılmış, alternatif

akım (AC) empedans yöntemi ile (0,1 Hz-1MHz), membranlar iki altın kaplı elektrot arasına yerleştirilmiş, kuru azot atmosferi altında, 20 ila 100°C derece aralığındaki çeşitli sıcaklıklarda ölçümler alınmıştır. AC ve DC($\sigma_{ac}(\omega)$) ölçümleri yapılmıştır.

Su Tutma: Su tutma testleri daha önceden tartılmış kuru numunelerin suda bırakılması ve ardından belirli sürelerde tartılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Su tutma değerleri ise aşağıdaki denklem 3.2. ile elde edilmiştir.

$$\text{Su tutma(\%)} = (\text{Islak ağırlık} - \text{Kuru ağırlık}) / \text{Kuru ağırlık} \times 100 \quad (3.2)$$

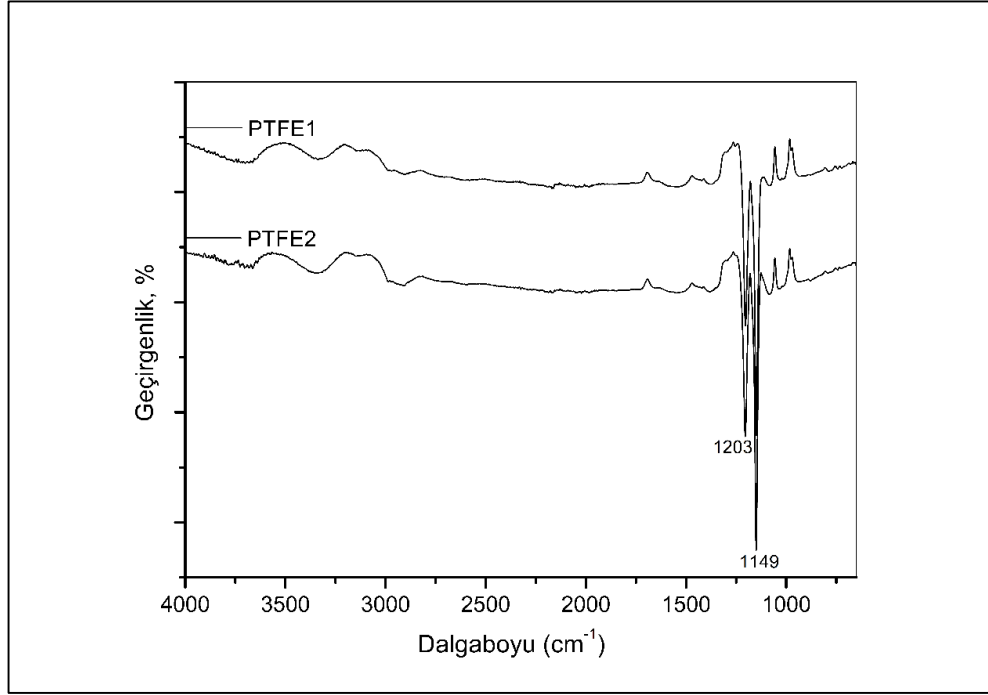
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. FT-IR Verileri Karşılaştırmaları

İleri membran kompozit malzemelerin kimyasal karakterizasyonları FT-IR spektrometresiyle yapılmıştır. FT-IR kimyasal bağların miktarını, tipini karakterize etmede en önemli karakterizasyon yöntemlerindendir. FT-IR karakterizasyonu ile çalışmada üretilen membranlar için, iyonik iletkenlik açısından önemli olan proton geçiş bölgelerinin oluşup oluşmadığı; sülfonik asitlere ait bağların varlığı ve farklı oranlardaki TiO₂ takviyesinin yapıya etkisi; pik şiddetleri ve pik genişliklerinin ölçülmesiyle elde edilen verilerin değerlendirilmesi planlanmıştır.

FT-IR test sonuçları, hava ortamında, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresiyle alınmıştır.

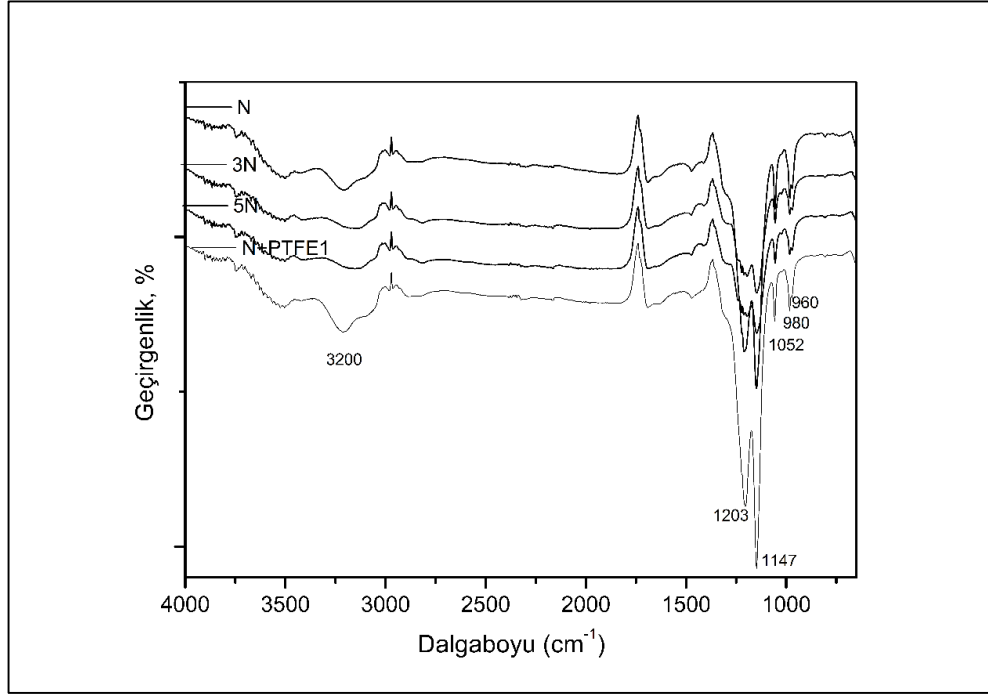
Veriler Şekil 4.1 ilâ Şekil 4.10 aralığında takviye elemanı miktarına göre kıyaslanmış biçimde verilmiştir. FT-IR diyagramlarında incelenen karışımın komplekslik derecesi arttıkça net bir spektrum eldesi zorlaşmaktadır. İleri inorganik nano-toz katkılı PTFE film altlıklı kompozit membranlar bu grupta değerlendirilebilir. Net spektrum eldesi için saflaştırma, referans malzemelerin çıkarılması, kayıtlı veri tabanlarında araştırma analizleri, eliminasyon çalışmalarından biri yapılabilir. Ancak çalışma kapsamındaki numunelerden elde edilen veriler analizlerde yeterli olmuştur.



Şekil 4.1: PTFE filmlerin FT-IR spektropisi, referans.

Şekil 4.1’de referans malzemesi olarak ince film baskı yapılmamış PTFE1 ve PTFE2 kodlu gözenekli destek filmlerin FT-IR spektroskopi verileri gösterilmektedir. Diyagramdaki 1149 cm^{-1} dalgaboyuna ait piklerde simetrik (C-F) titreşimleri oluşmaktadır. 1203 cm^{-1} ’de ise asimetrik (C-F) titreşimleri mevcuttur.

Nafyon membranlar söz konusu olduğunda kimyasal yapılarına göre üç yapısal bileşenden söz edilebilir: Florokarbon ana zinciri, florlanmış yan zincirler ve iyonik son uç grupları ($-\text{SO}_3^-\text{M}^+$). Ek olarak su da membranlar içindeki önemli dördüncü yapıdır. Bu dört yapı FT-IR spektrumunda kendi değerlerine sahiptirler. Diyagramlardaki en kuvvetli pik florokarbon ana zincirinden elde edilir. Genellikle PFSA için, $\sim 1156\text{ cm}^{-1}$ simetrik (C-F) titreşimlerine, $\sim 1231\text{ cm}^{-1}$ asimetrik (C-F) titreşimlerine denk gelmektedir. 1062 cm^{-1} ’deki bağ ($-\text{SO}_3^-$) simetrik titreşimine, 1365 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{H}$)’e denk gelmektedir. İyonomer membranlar genel olarak kuru olmakla birlikte, nem tutma eğilimleri 3200 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1} dalgaboyları aralıklarında suya ait temel titreşimler ile görülmektedir. 1667 cm^{-1} deki pik ise su bağını; atmosferden kaynaklı adsorpsiyon olarak (CO_2)’yi göstermektedir[18],[91],[97].

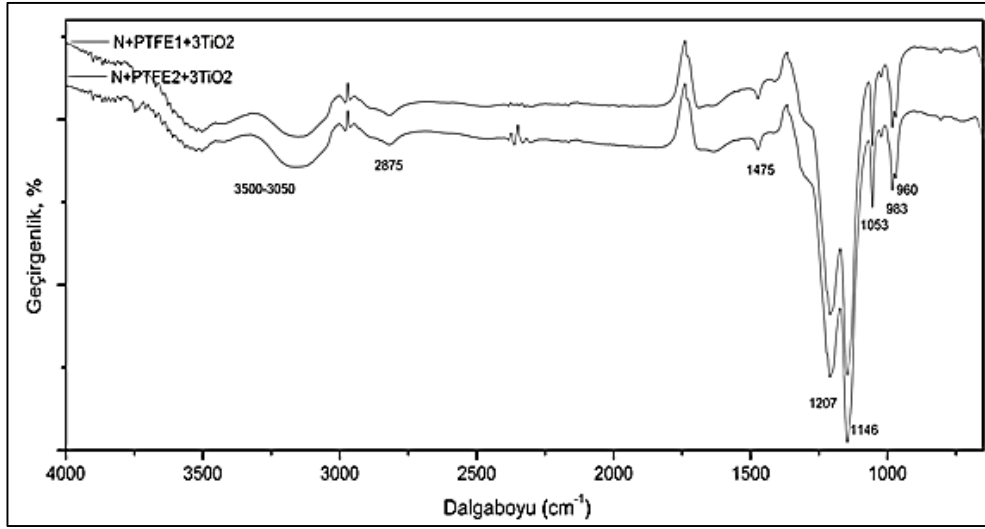


Şekil 4.2: N, 3N, 5N ve N+PTFE membranların FT-IR spektropisi.

Şekil 4.2.'de Nafyon solüsyonuna katılan TiO_2 etkisi görülmektedir. TiO_2 takviyesi ile (3N ve 5N kodlu numuneler) 1023 ve 1146-1047 cm^{-1} dalgaboyunda meydana gelen pik şiddetlerinde düşüş görülmektedir. 3140-3210 cm^{-1} aralığındaki geniş pik ise yüzeyde adsorbe olmuş su ve hidroksil gruplarına ait (O-H) bağlarından kaynaklanmaktadır [98]. Bu, proton iletkenliği için gerekli olan hidrojen bağ alanlarının varlığını da göstermektedir [99]. 1203 cm^{-1} değerinde asimetric (C-F) ve 1146 cm^{-1} dalga boyularına ait piklerde simetrik (C-F) titreşimleri oluşmaktadır. 1052 cm^{-1} dalga boyunda ($-\text{SO}_3^-$) simetrik titreşimine ait pik mevcuttur. 980 cm^{-1} (Ti-O-Ti) oluşurken; $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki pikler (Ti-OH) titreşimlerinden kaynaklıdır. Yukarı yönlü pikler arkaplandaki gürültüden kaynaklanmaktadır.[18],[100],[101].

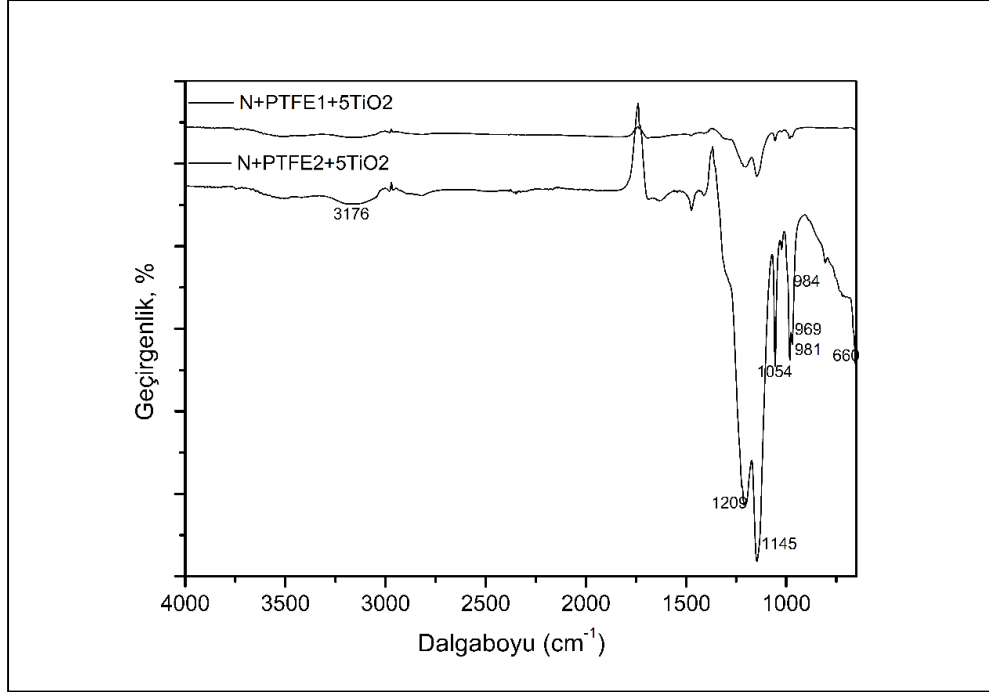
Şekil 4.2, Şekil 4.1 ile kıyaslandığında piklerin genişliğinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu Nafyondaki sülfonik asit gruplarına ait piklerin (C-F) titreşimleriyle üstüste bindiğini göstermektedir. TiO_2 ilaveli ve ilavesiz membranların benzer spektrum verdikleri gözlemlenmektedir; ancak TiO_2 'nin tek başına ilavesi nemsiz ortam için sülfonik asitlere ait bağları etkilediği düşünülmektedir. Buradan TiO_2 'nin bu gruplara tutunduğu söylenebilir. Pik şiddeti karakteristik titanya titreşimleriyle orantılıdır ve katkı ilavesi oranıyla değişmektedir[101]. TiO_2 'ye ait pik değerlerinin Nafyon'a ait (CF_3) pikleriyle çakıştığı görülmektedir. Ancak 1200-1150

cm^{-1} dalgaboyu aralığındaki pik şiddetinin 3N ve 5N kodlu numunelerine ait diyagramlarda az iken N+PTFE isimli numuneye ait diyaramda yüksek oluşu teflon altlıktan gelen (C-F) bağlarına ait titreşimlerdir. Burada kullanılan katkı maddesi ilave oranlarının ve şeklinin tekrar gözden geçirilmesi gerektiğini belirtir durum ile karşılaşmıştır.



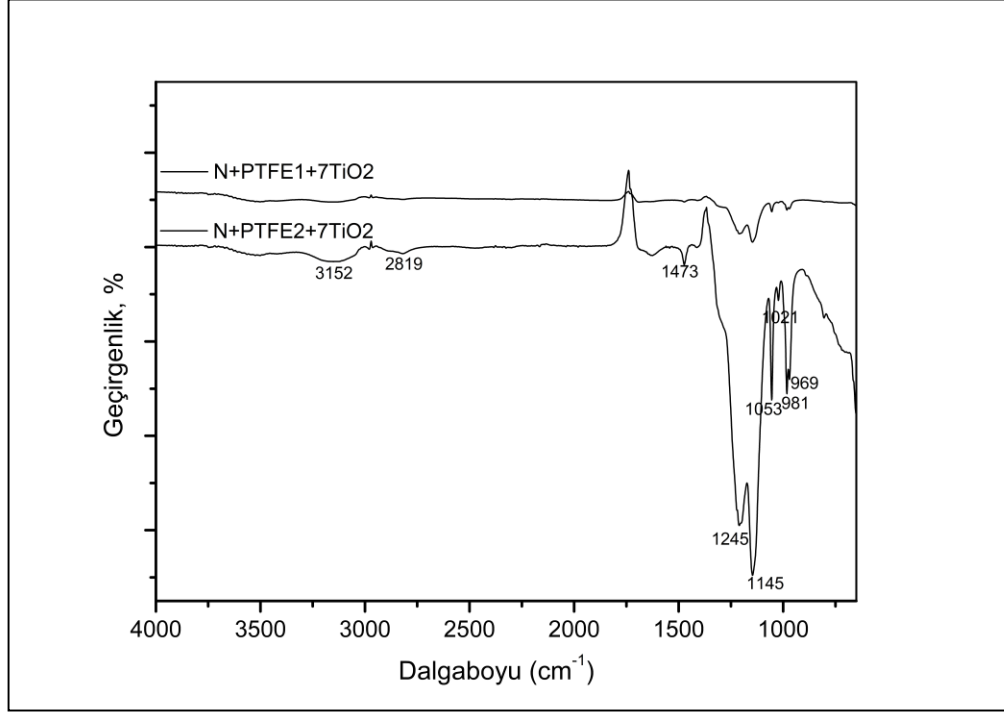
Şekil 4.3: %3 TiO_2 içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.

Malzeme üzerine tutunmuş nemden kaynaklı olan, $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş piklerin (O-H) bağlarından kaynaklandığı söylenebilir. 2875 cm^{-1} piki yine suya ait temel titreşimleri göstermektedir. Bu bilgi proton iletkenliği için gerekli olan hidrojen bağ alanlarının varlığından kaynaklanmaktadır [99]. $1360\text{-}1203\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu için karakteristik (SO_3H) ve (C-F) bağ piklerinin üstüste bindiği söylenebilir. 1146 cm^{-1} dalga boyularına ait piklerde simetrik (C-F) bağ gerilimi oluşmaktadır. 1052 cm^{-1} dalga boyunda ($-\text{SO}_3$) gruplarına ait pikler ile $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında (Ti-O-Ti) titreşimleri oluşur. Şekildeki pik genişlemeleri elde edilen sinyallerin üstüste binmesinden kaynaklanmaktadır. Pik genişlemesi bilgisi, sülfonik asit gruplarına ait karakteristik piklerin varlığını gösterir durumdadır. 980 cm^{-1} dalga boyundaki pikler (Ti-OH) titreşimlerinden kaynaklıdır. 969 cm^{-1} dalgaboyunda TiO_2 'nin yanında (CF_3) bağ titreşimleri de mevcuttur [102]. $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ piklerin varlığı titanya ağlarının oluştuğunu göstermektedir [101]. Burada, % 3 TiO_2 katkı ilaveli kompozit membranlar için proton geçişine izin veren kanalların oluşturulduğu söylenebilir.



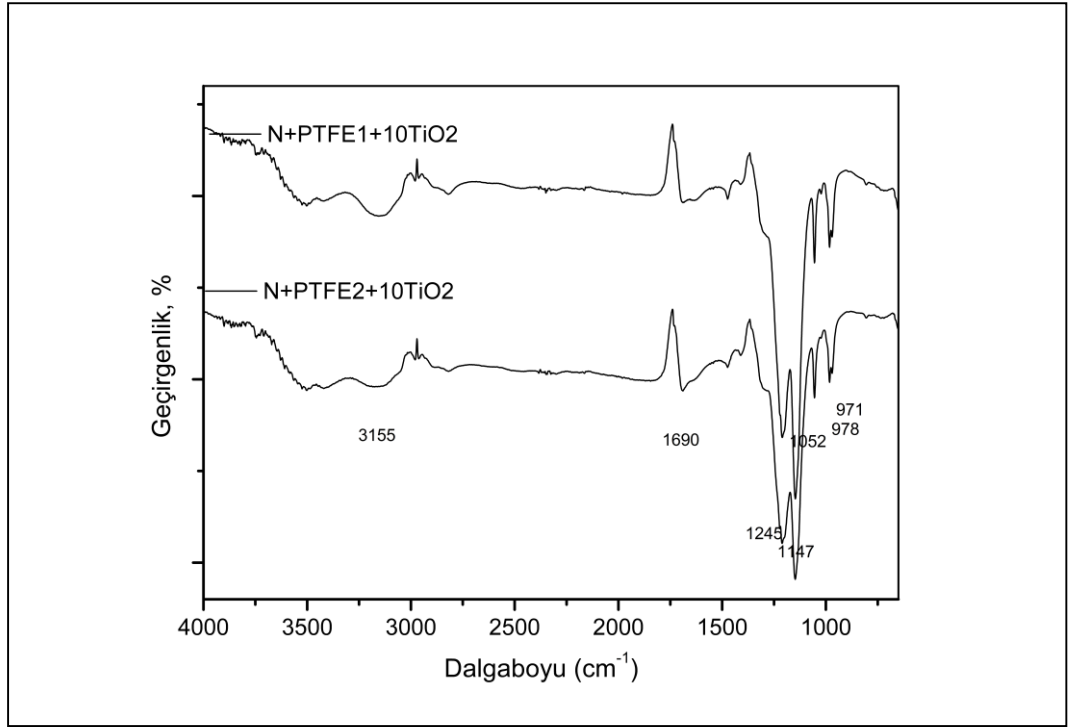
Şekil 4.4: %5 TiO₂ içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.

Şekil 4.4'deki 1621 cm⁻¹deki pik atmosferdeki; 3354 cm⁻¹ aralığındaki geniş pik ise yüzeyde adsorbe olmuş su ve hidroksil gruplarına ait (O-H) bağlarından kaynaklanmaktadır [98]. 1360-1203 cm⁻¹ değerinde (SO₃H) ve 1146 cm⁻¹ dalga boyularına ait piklerde (C-F) bağları oluşmaktadır. 1054 cm⁻¹ dalga boyunda sülfonik asitlere ait titreşimlere ek olarak, (Ti-O-Ti) (karakteristik titanya) titreşimleri oluşur. %5 TiO₂ katkılı kompozit membranların FT-IR verilerinde görülen pik genişlemesi de sülfonik asit gruplarına ve (C-F) bağlarına ait sinyallerin üst üste binmesinden kaynaklıdır. 980 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler (Ti-OH) titreşimlerine aittir[100]. 968 cm⁻¹ dalgaboyunda aynı zamanda (CF₃) bağ titreşimleri mevcuttur [102]. 660 cm⁻¹ dalga boyunda gözlemlenen pik havadaki (CO₂) veya (C-F) bağına ait bağ titreşimidir. Burada, % 5 TiO₂ katkı ilaveli kompozit membranlar için proton geçişine izin veren kanalların etkin olarak hidrofilik altık kullanılan membran için var olduğu söylenebilir.



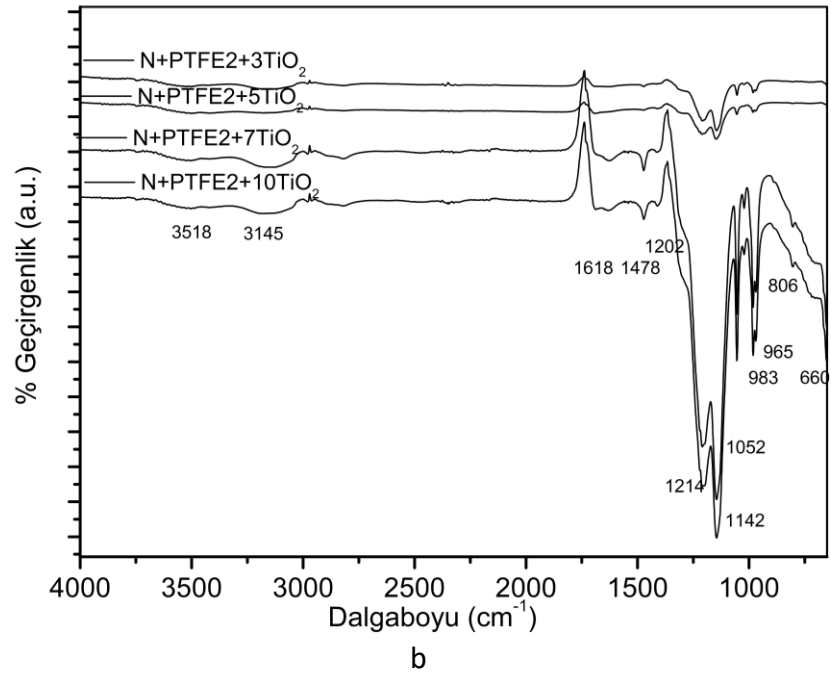
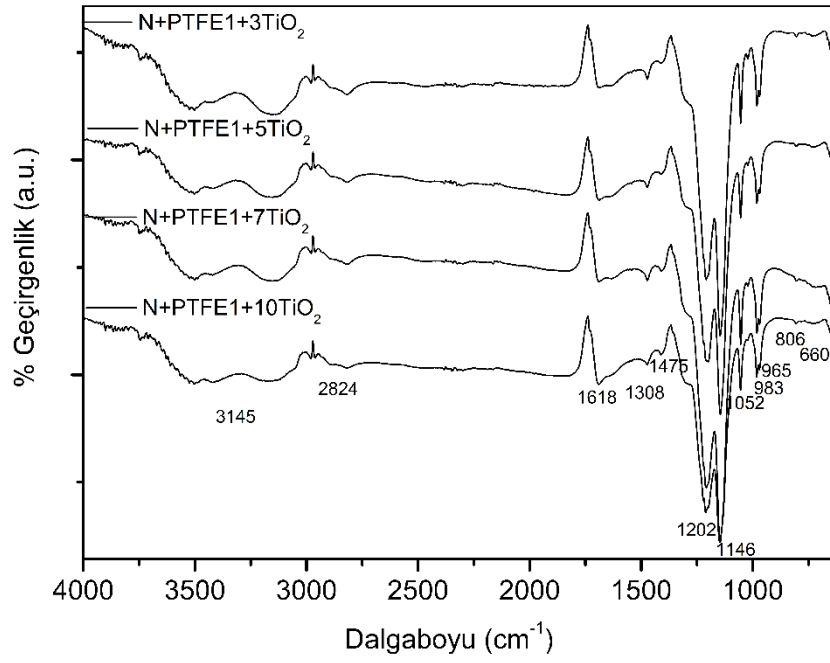
Şekil 4.5: %7 TiO₂ içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.

Şekil 4.5'te, 3500-3000 cm⁻¹ aralığındaki geniş piklerin (O-H) bağlarından (malzeme üzerine tutunmuş nemden) kaynaklandığı söylenebilir. 1360-1203 cm⁻¹ değerinde (SO₃H) ve 1146 cm⁻¹ dalga boyularına ait piklerde karbon-flor bağlarına ait (C-F) bağ titreşim pikleri oluşmaktadır. 1052 cm⁻¹ dalga boyunda (–SO₃⁻) ve (Ti-O-Ti) titreşimleri oluşur. 1200-1000 cm⁻¹ aralığındaki pik genişlemeleri karakteristik sülfonik asit gruplarına ve altlık malzemesine ait sinyallerin üst üste gelmesinden dolayı oluşmuştur [21],[89],[99]. 981 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler (Ti-OH) titreşimlerinden kaynaklıdır. ~969 cm⁻¹ dalgaboyunda (CF₃) bağ titreşimleriyle birlikte TiO₂ karakteristik pikleri mevcuttur. 660 cm⁻¹ dalga boyunda gözlemlenen pik havadaki (CO₂) veya (C-F) bağına ait bağ titreşimi olarak kabul edilmiştir. Burada %7'lik katkı PTFE2 kompozit numunede pik şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu bir önceki numunelere (%3'lük, %5'lik) nazaran daha etkin bağların oluştuğunu düşündürmektedir. Burada, % 7 TiO₂ katkı ilaveli kompozit membranlar için proton geçişine izin veren kanalların etkin olarak N+PTFE2+7TiO₂ numunesine ait olduğu söylenebilir [18],[102].



Şekil 4.6: %10 TiO₂ içeren kompozit membranların FT-IR spektropisi.

Şekil 4.6 için 1690 cm⁻¹ deki pik atmosferdeki nemden, 3500-3000 cm⁻¹ aralığındaki geniş piklerin (O-H) bağlarına işaret etmektedir[99]. Pik genişliklerine bakılacak olursa hidrofobik altlıklı PTFE daha dar bir aralık vermektedir. 1360-1203 cm⁻¹ değerinde (SO₃H) ve 1146 cm⁻¹ dalga boyularına ait piklerde PTFE bağlarına ait (C-F) bağ titreşim pikleri oluşmaktadır[103]. 1052-1150 cm⁻¹ aralığında (C-O) bağları oluşur. 1052 cm⁻¹ dalga boyunda (-SO₃⁻) ve (Ti-O-Ti) titreşimleri oluşur. Şekildeki pik genişlemeleri elde edilen sinyallerin üstüste gelmesiyle oluşmaktadır. 978 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler (Ti-OH) titreşimlerinden kaynaklıdır. 968 cm⁻¹ dalgaboyunda (CF₃) bağ titreşimleri mevcuttur. Burada, %10'luk katkı ilaveli kompozit membran için PTFE1 altlıklı numune pikleri daha yüksek seviyede görülmüştür. % 10 TiO₂ katkı ilaveli kompozit membranlar için proton geçişine izin veren kanalların oluşturulduğu söylenebilir ancak etkinliklerinde azalış gözlenmiştir.



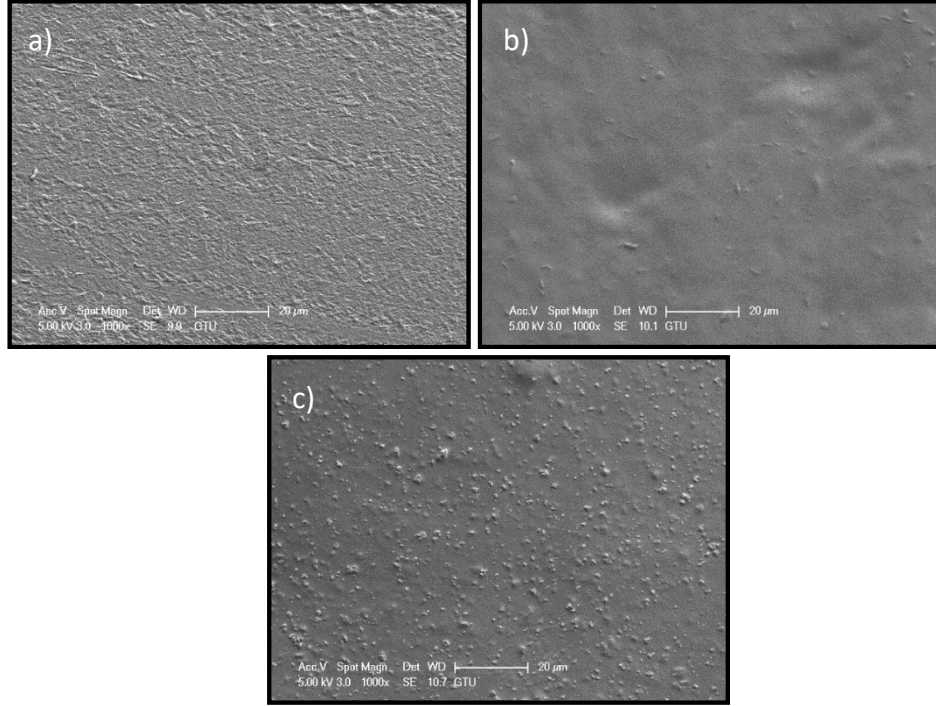
Şekil 4.7: a) PTFE1 ve b) PTFE2 atlıklı %3,%5,%7,%10 TiO₂ takviyeli kompozit membranların karşılaştırmalı FT-IR analizleri.

Şekil 4.7 a ve Şekil 4.7 b’de FT-IR eğrileri en genel olarak karşılaştırılmalı verilmiştir. Burada, pik genişlikleri incelenecek olursa, sülfonik asit gruplarına ait piklerin hidrofilik membranlarda daha yoğun olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca TiO_2 ’ye ait özel piklerin ağırlıkça %7 ve %10 titanya içeren hidrofilik altlıklı kompozit membranlarda daha şiddetli olduğu aşikârdır. Takviye oranı arttıkça ve nem tutma özelliği arttıkça pik şiddetlerinde artış görülmüştür. Şekildeki karşılaştırmada y eksenini ölçeklendirmesi göz önünde alındığında şekil 4.7 b’deki (OH) geçiş bölgesi ile şekil 4.7.a’daki arasında pik şiddeti açısından daha fazla olmadığı anlaşılmaktadır. Daha önceki FTIR karşılaştırmalarında olduğu üzere hidrofilik membranlar için (OH) bölgesinin daha etkili olduğundan söz edilebilir. Neticede, % 7 TiO_2 katkı ilaveli kompozit membranlar için proton geçişine izin veren kanalların en etkin olarak $\text{N+PTFE}_2+7\text{TiO}_2$ numunesine ait olduğu söylenebilir.

4.2. SEM Analizi Bulguları

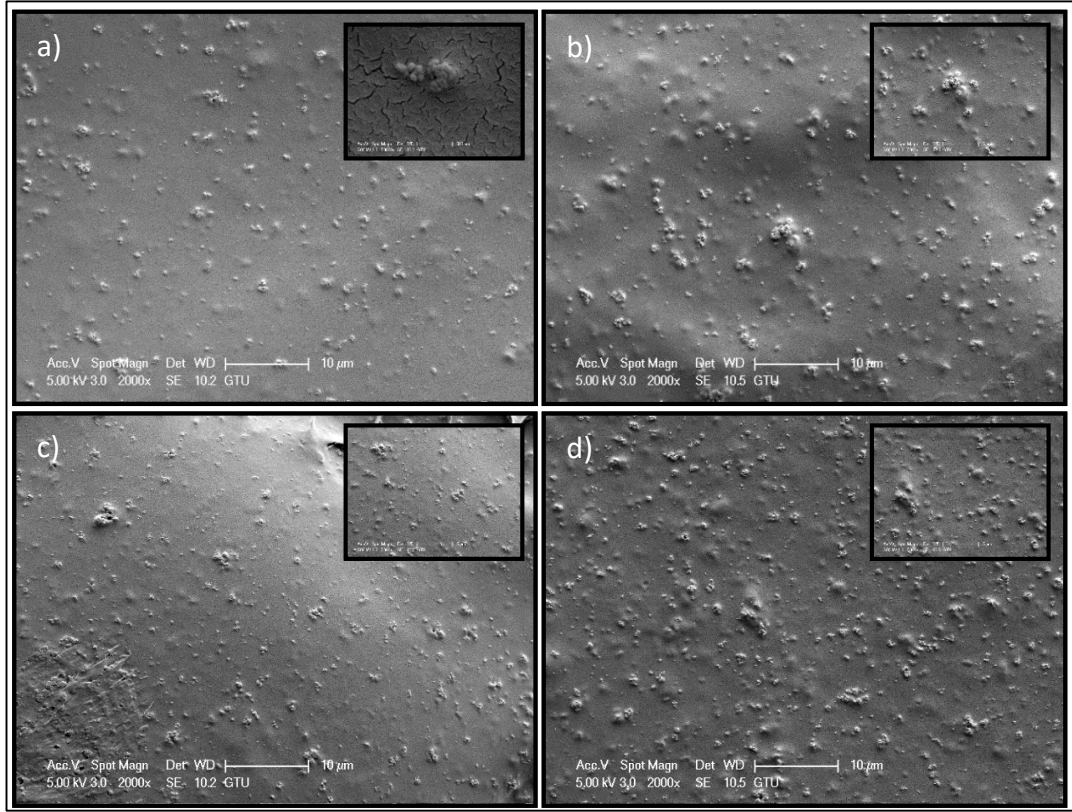
SEM, yüzey morfolojisinin tayini için kullanılmaktadır. SEM analizi ile takviye miktarı ve dağılım özelliklerini gözlenmesi amaçlanmıştır. PFSA iyonomer membranlar, mükemmel yapısal bütünlük gösteren hidrofobik bölgeler ile proton iletimini kolaylaştıran hidrofilik nüfus bölgesi olmak üzere mikrofaz-ayrılmış yapılar gösterirler. PFSA membranların morfolojilerinin içerdiği nem oranıyla değiştiği bilinmektedir.

Şekil 4.8’de saf Nafyon ve içerisinde %3 ile % 5 TiO_2 takviye edilmiş Nafyon çözeltisinden elde edilen kompozit membranların 20 μ ölçekli SEM görüntüleri verilmiştir.



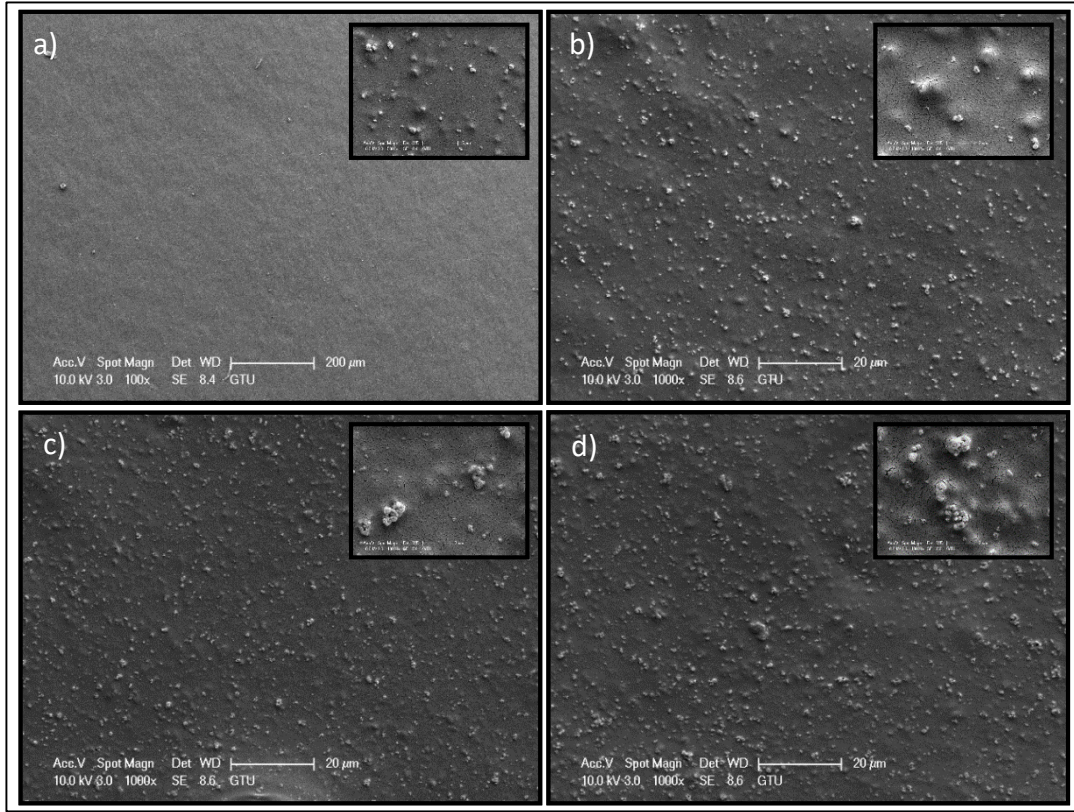
Şekil 4.8: a) N; b) N+3TiO₂; c) N+5TiO₂ numunelerinin SEM mikrografikleri.

Şekil 4.8’de ipek ekran baskı yöntemi ile elde edilen Nafyon membranın yüzeyinde çizikler olduğu görülmektedir. %3 titanya içerikli Nafyon membranlarda az da olsa morfolojik bozukluk mevcuttur denilebilir. %5 titanya ilavesi ile iyi homojenize edilmiş kompozit membran elde edilmiştir. Burada partiküllerin solüsyon içeriğinden itibaren flokülasyonu, asit veya tuz eklenmesi ile pH ayarlanması/iyonik içeriğin değiştirilmesi sayesinde partiküller arası elektrostatik itkinin artırılmasıyla önlenabilir. İyonlar Nafyonun sülfonik asit gruplarıyla etkileşebildiği sürece, çözücünün de iyon veya partiküllerle olan etkileşimi koloidal süspansiyon oluşumunu etkiler. Artan viskozite, partikül meydana gelişini düşürse de polarite partiküllerle olan elektrostatik etkileşimi yeniden sağlar [104].



Şekil 4.9: a) N+PTFE1+3TiO₂, b) N+PTFE1+5TiO₂, c) N+PTFE1+7TiO₂, d) N+PTFE1+10TiO₂ numunelerinin SEM mikrografikleri (10 µ).

Şekil 4.9’da hidroforbik PTFE film altlık kullanılarak hazırlanan numuneler 10 µ skalasında sıralanmıştır. % 3 lük TiO₂ içeren kompozit membranlarda homojen dağılımın elde edildiğinden bahsedilebilir. Taneler arasında yaklaşık 200 nm üzerinde mesafeler mevcuttur. %5 lik TiO₂ karışım kompozit membranında ise yüzeyde topografik homojensizlikler söz konusudur (Şekil 4.9 b). %7’lik TiO₂ karışım kompozit membranda ise optimum değerler elde edilmiş gibi görülmektedir. %10’luk çözelti içindeki yüksek TiO₂ miktarının iyi homojenize edilememiş olduğu veya nano tanelerin brownian hareketi, elektrostatik çekim, viskoz kuvvetler, Van-der Waals kuvvetleri etkisinde işlem sırasında topaklanmış olduğu sonucuna varılabilir ve göz ardı edilebilir derecededir (Şekil 4.9. d). %10 TiO₂ miktarı kontrol edilebilir takviye oranı için en üst sınır gibi görünmektedir.



Şekil 4.10: a) N+PTFE2+3TiO₂ (200 μ), b) N+PTFE2+5TiO₂, c) N+PTFE2+7TiO₂, d) N+PTFE2+10TiO₂ numunelerinin SEM mikrografikleri.

Şekil 4.10'da hidrofilik PTFE film üzerine yapılan ince film baskıların görüntüleri verilmiştir. Burada TiO₂ takviyesi oranının %10 üzerine çıkarıldığında topaklanmaların gerçekleşeceği söylenebilir. Şekil 4.3. d)'de %10'luk karışım membranların iyi homojenize edilemediği veya işlem sırasında brownian hareketi, elektrostatik çekim, viskoz kuvvetler, van-der waals kuvvetleri etkisiyle homojenize edilmiş olan taneciklerin tekrar bir araya geldiği düşünülebilir. %7 ve 3 lük TiO₂ içeriğindeki numunelerde biraz topaklanma görülmekle beraber genel dağılım oranları iyidir. %5 TiO₂ içeren numunede tekrar topografik homojensizlik söz konusudur.

Solüsyondaki partikül dispersiyonu nihaî ürün morfolojisini doğrudan etkilemektedir. DMac uzaklaştırılması sırasında partiküllerin aglomere olmasıyla son ürün olan membran mekanik olarak, iyi homojenize olmuş karışıma nazaran, daha az dayanıklıdır. Aglomere olmuş parçacık grupları süspansiyonda kalmakta zorlanırlar ve çökme meydana getirirler. Bu membranlar geniş skalada (mm) üniform olmayan

bölgeler içerirler ve genelde partiküller membranın alt kısmında yığılmış olarak görünür[105]; fakat çalışmada mm skalasına göre gayet homojen numuneler elde edilmiştir.

Şekillerden solüsyonun ultrasonik banyoda tutulmasının olumlu etkisi görülmektedir. Ultrasonik karıştırma ile daha uniform ve mekanik dayanıklı yapılar elde edildiği söylenebilir. Bu çıkarım TGA eğrileriyle desteklenebilir. TiO_2 partikülleri sülfonik asit gruplarıyla iyi etkileşimde olduğu söylenilebilir. Morfolojik özelliklerin uniform oluşu, DSC eğrileri elde edilen kompozit membranların Tg değerleri ile doğrulanmıştır. FTIR sonuçları ile karşılaştırıldığında ise titanya ve sülfonik asit etkileşimi manasında en uygun membranın $\text{N+PTFE2+}\%7\text{TiO}_2$ olduğu söylenilebilir.

4.3. Isıl Analizler

PEM yakıt hücreleri proton iletkenlik değerlerini kaybetmemek için, kararlı kalabilmeli ve yüksek sıcaklığa kadar yüksek ısıl dayanım özellikleri sergilemelidirler. Elektrot reaksiyon kinetiğinin artması, CO zehirlenmelerine karşı tolerans geliştirilmesi, ısı yönetimi ve nemlendirme gibi problemlerin çözülmesi özellikleri yüksek sıcaklıklarda önem kazanmaktadır[106].

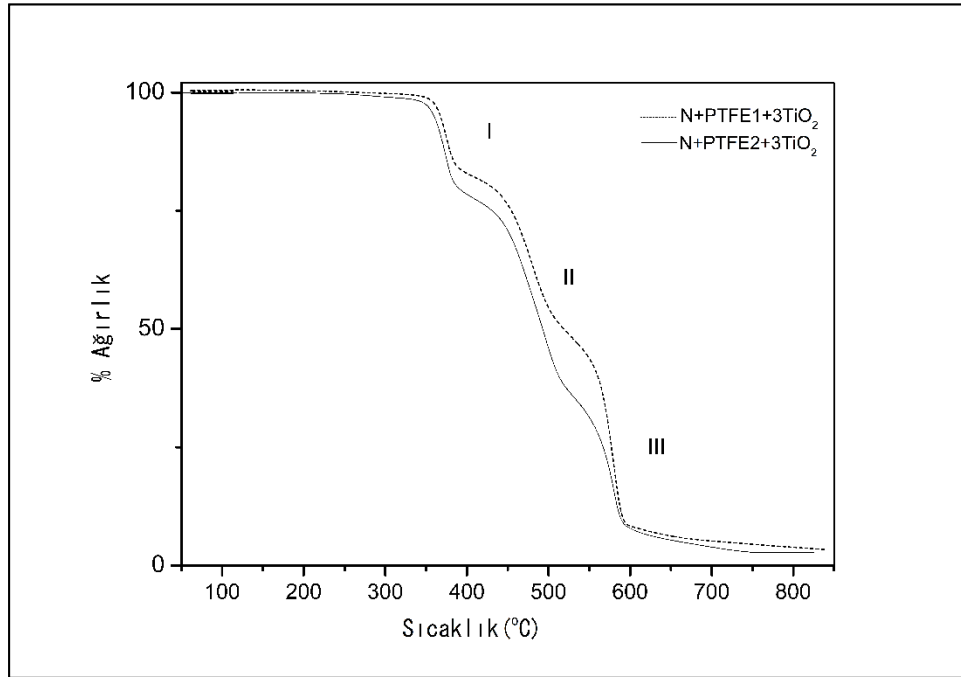
Numunelerde TG ile termal degradasyonun başlama sıcaklığının artırılıp artırılamadığı, DSC ile ise Tg sıcaklığı tayini ve yapının tek tip düzenli (yeknesak/uniform) olup olmadığı gözlemlenmiştir[107],[108],[109].

Bu çalışmada nano-anataz tozları takviye elemanı olarak kullanılmış ve Nafyon solüsyon içine dağıtılarak PTFE film üzerine kaplanmıştır. Böylelikle mekanik ve elektrokimyasal dayanım yanında, ısıl dayanım özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir[26],[91],[110],[111].

4.3.1. TG Analiz Sonuçları

Numunelerin termal kararlılıkları Perkin Elmer TGA 4000 model cihaz ile ölçülmüştür. TGA ölçümleri 2,7 bar basınçta 20 ml/dk N_2 gaz akışı altında, 10 °C /dk sıcaklık artış hızı ile yapılmıştır. Numunelerin nemi giderildikten sonra 50°C-850°C sıcaklıkları arasında ölçüm tamamlanmıştır.

Katı-polimerik malzemeler sıcaklıkla fiziksel ve/veya kimyasal değişim gösterirler. Burada termal dekompozisyon ve termal degradasyon tanımlarını iyi yapmak faydalı olacaktır. Termal degradasyon uygulanan ısının malzemenin fiziksel, kimyasal veya elektriksel özelliklerinde yaptığı değişim; termal dekompozisyon ise kimyasal türlerin ısıyla yoğun/derin şekilde değişimi olarak kabul edilebilir[107]. Şekil 4.11-Şekil 4.13’de üretilen membranların karşılaştırmalı TG analiz diyagramları verilmiştir.

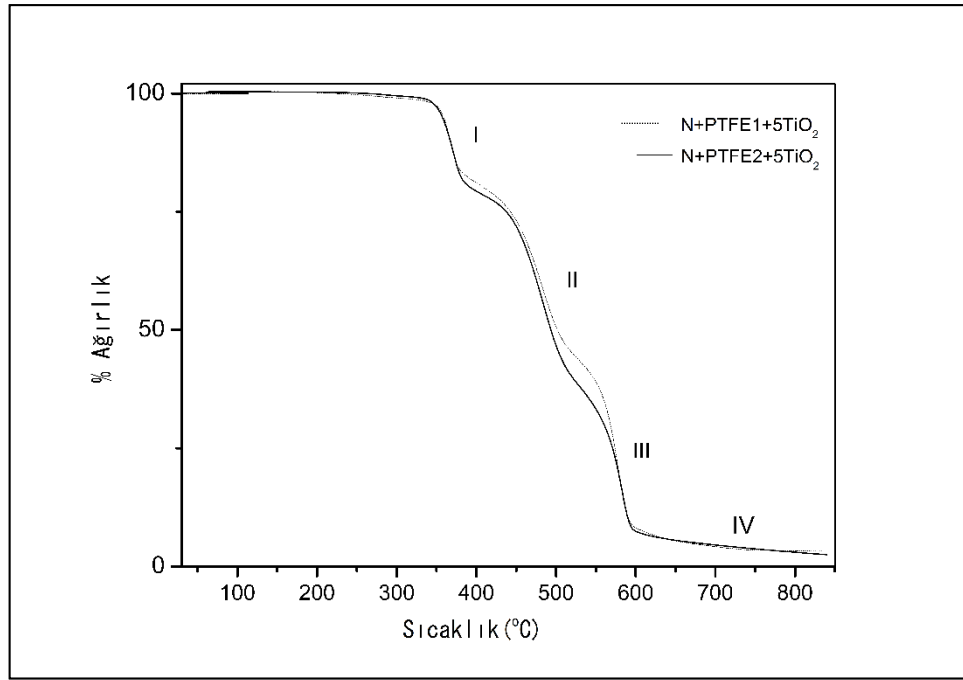


Şekil 4.11: %3 TiO₂ takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C /dk hız, N₂ atmosferi altındaki TG Analizleri.

Şekil 4.11’de % 3TiO₂ ilave edilmiş ileri kompozit membran malzemesinin karşılaştırmalı TG analizleri verilmiştir. Şekilde inert atmosfer ortamında gerçekleştirilen ısı alış verişinde üç ana bölge oluşmuştur. I. Bölgede gerçekleşen kademeli ve ortalama %20 ağırlık kaybına denk gelen alanda, 340-440°C sıcaklık aralığında desülfonasyon gerçekleşmiştir [97]. Polimerik malzemelerin çoğu selülozik, termoset veya termoplastik olmasından bağımsız olarak termal dekompozisyon sırasında karbon/is açığa çıkarır. Burada düşük yoğunluklu fakat yüksek porozitedeki kömürleşme geride kalan malzemenin üzerinde biriktikçe termal dekompozisyon hızını yavaşlatır[107],[108]. II. Bölgede, yaklaşık 440-450°C’de Nafyon yapısındaki yan

zincirlerin dekompozisyonu (ilk olarak Nafyonun perfloroetheral zincirlerinden başlamış olan bozunmanın temel zincirlere ulaşması) (ağırlıkça yaklaşık %30).

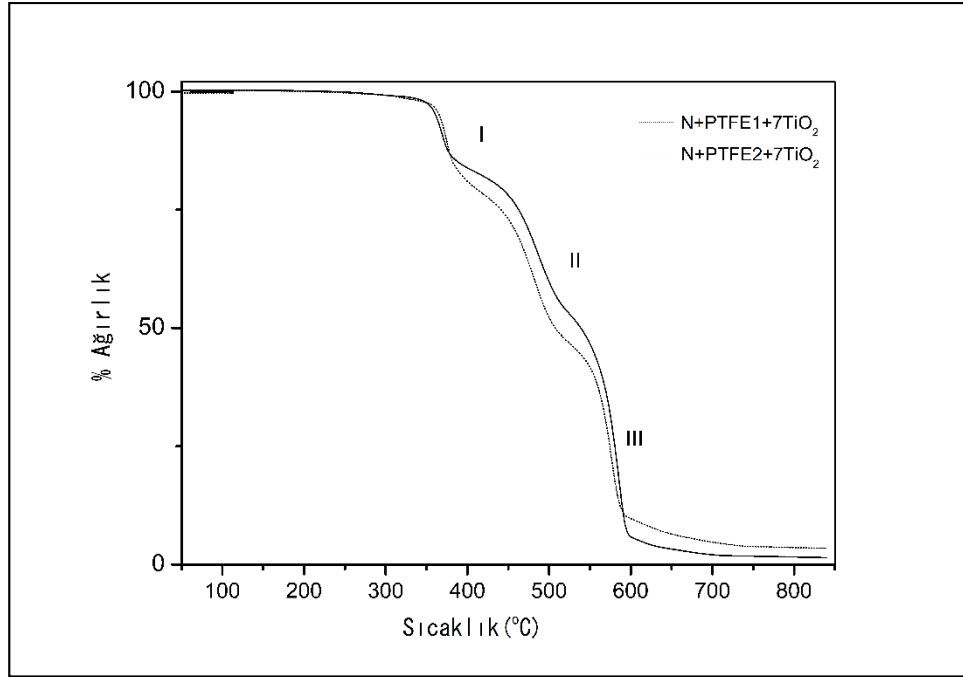
III. Bölge ise 560°C'de PTFE altlık malzemesinin bozunmasına ait veriler görülmektedir[112]. Yapıda ise son olarak yaklaşık % 3 oranında kül ve bozunmamış TiO_2 varlığından bahsedilebilir. Hidrofilik PTFE altlığın (PTFE2) nisbeten hızlı bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.12: %5 TiO_2 takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C /dk hız, N_2 atmosferi altındaki TG Analizleri.

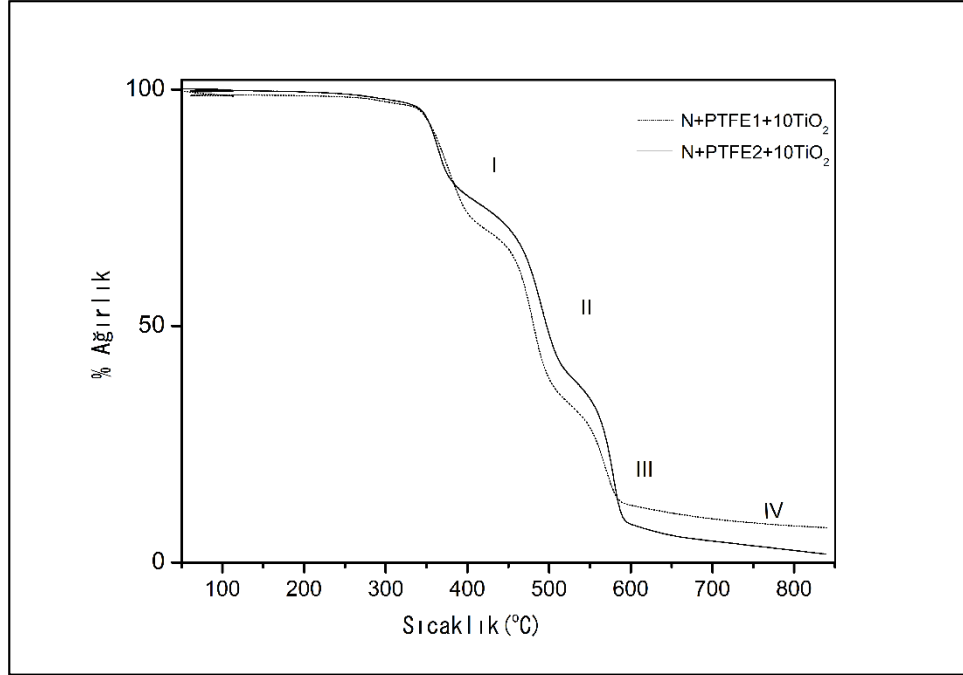
Şekil 4.12'de % 5 TiO_2 ilave edilmiş ileri kompozit membran malzemesinin karşılaştırmalı TG analizleri verilmiştir. Şekilde inert atmosfer ortamında gerçekleştirilen ısı alış verişinde üç ana bölge oluşmuştur. I. Bölgede bir önceki numunelerden farklı olarak ortalama %17 ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. TiO_2 miktarı yapıda bütünlük sağlanması az da olsa arttırılmıştır. Sülfonik asit grupları yine 350-440°C sıcaklık aralığında uzaklaştırılmıştır [97],[113]. II. Bölgede, yaklaşık 440-450°C'de Nafyon yapısındaki yan zincirlerin dekompozisyonu (ağırlıkça yaklaşık %40) ve III. Bölge ise 560°C'de PTFE altlık malzemesinin bozunmasına ait veriler görülmektedir[108]. Yapıda ise son olarak yaklaşık % 5 oranında bozunmamış TiO_2

varlığından bahsedilebilir. Hidrofilik PTFE2 membranının ısı dayanımı nisbeten düşüktür.



Şekil 4.13: %7 TiO₂ takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C /dk hız, N₂ atmosferi altındaki TG Analizleri.

Şekil 4.13'de % 7TiO₂ ilave edilmiş ileri kompozit membran malzemesinin karşılaştırmalı TG analizleri verilmiştir. Şekilde TiO₂ takviye elemanının hidrofofik PTFE film (N+PTFE1+%7TiO₂) kullanılarak yapılan kompozit membranda daha önceki membranlara kıyasla, önemli bir değişim sağlamadığı; ancak hidrofilik PTFE film (N+PTFE2+%7TiO₂) kullanılarak elde edilmiş membranlarda farkedilebilir bir kütle kaybını engellediği görülmektedir (Yaklaşık %5lik bir kazanım). I. Bölgedeki desülfonasyon sıcaklık aralığı 360-450°C olarak değişmiştir. II. Bölgede, yaklaşık 450-560°C'de Nafyon yapısındaki yan zincirlerin dekompozisyonu ilk olarak Nafyonun perfloroetheral zincirlerinden başlamış olan bozunmanın temel zincirlere ulaşması (ağırlıkça yaklaşık %40) [97],[113],[114] ve III. Bölge ise 560°C'de PTFE altlık malzemesinin bozunmasına ait veriler görülmektedir. Yapıda ise son olarak yaklaşık % 7 oranında bozunmamış TiO₂ varlığından bahsedilebilir. Hidrofilik PTFE2 membranının ısı dayanımı nisbeten yüksek kaydedilmiştir.



Şekil 4.14: %10 TiO₂ takviyeli kompozit membranların 50-850°C aralığında, 10°C /dk hız, N₂ atmosferi altındaki TG Analizleri.

Şekil 4.14’de % 10TiO₂ ilave edilmiş ileri kompozit membran malzemesinin karşılaştırmalı TG analizleri verilmiştir. Şekilde TiO₂ takviye elemanının hidrofobik PTFE film (N+PTFE1+%10TiO₂) kullanılarak yapılan kompozit membranda daha önceki membranlara kıyasla, önemli bir değişim sağlamadığı; N+PTFE2+%10TiO₂ kodlu hidrofilik PTFE kullanılarak elde edilmiş membranlarda farkedilebilir bir kütle kaybını engellediği görülmektedir (Yaklaşık %5’lik bir kazanım). I. Bölgedeki desülfonasyon sıcaklık aralığı 365-450°C olarak görülmektedir. II. Bölgede, yaklaşık 440-450°C’de Nafyon yapısındaki yan zincirlerin dekompozisyonu ilk olarak Nafyonun perfloroetheral zincirlerinden başlamış olan bozunmanın temel zincirlere ulaşması (ağırlıkça yaklaşık %40) [97],[113],[114],[115] ve III. Bölge ise 560°C’de PTFE altlık malzemesinin bozunmasına ait veriler görülmektedir[108]. Yapıda ise son olarak yaklaşık % 10 oranında bozunmamış TiO₂ varlığından bahsedilebilir. N+PTFE2+%10 TiO₂ membranının ısıl dayanımı nisbeten yüksek kaydedilmiştir.

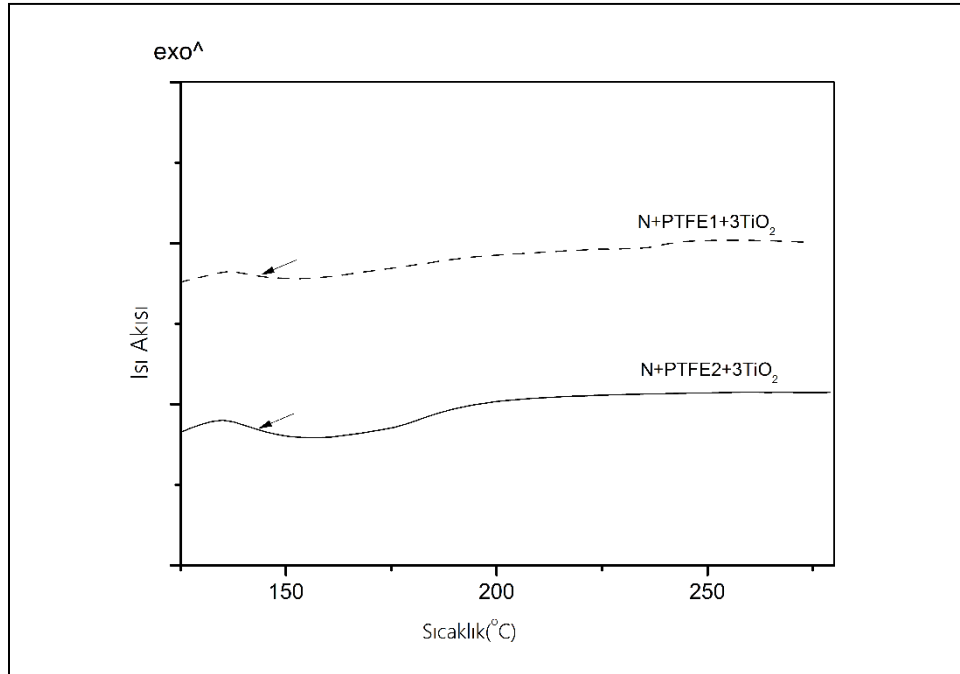
Çalışmada üretilen ileri kompozit polimer membranların ısıl dayanım aralıkları, Literatürde 100-250°C olarak bilinen sülfonik asitlerin uzaklaşma sıcaklığı TiO₂ katkılı, PTFE film altlıklı numuneler için daha üst sıcaklıklara taşınmıştır[97]. 300 °C’ye kadar olan az miktardaki ağırlık kaybı bünyeye tutulmuş sudan kaynaklanmaktadır. 300°C

üzerinde ise sülfonik asit grupları bozunma göstermektedir [116]. Literatürde Nafyon 100-250°C olan bozunma sıcaklığının, PTFE film eklenmesiyle 300°C üzerinde dayanım kazanıldığını göstermektedir. TiO₂ ilavesi ile reaksiyon oranı artmış olsa dahi yeterli termal dayanıma ulaşılmış ve nem tutma ile proton iletkenlik mekanizması için olumlu sonuçlar gözlemlenmiştir.

4.3.2. DSC Sonuçları

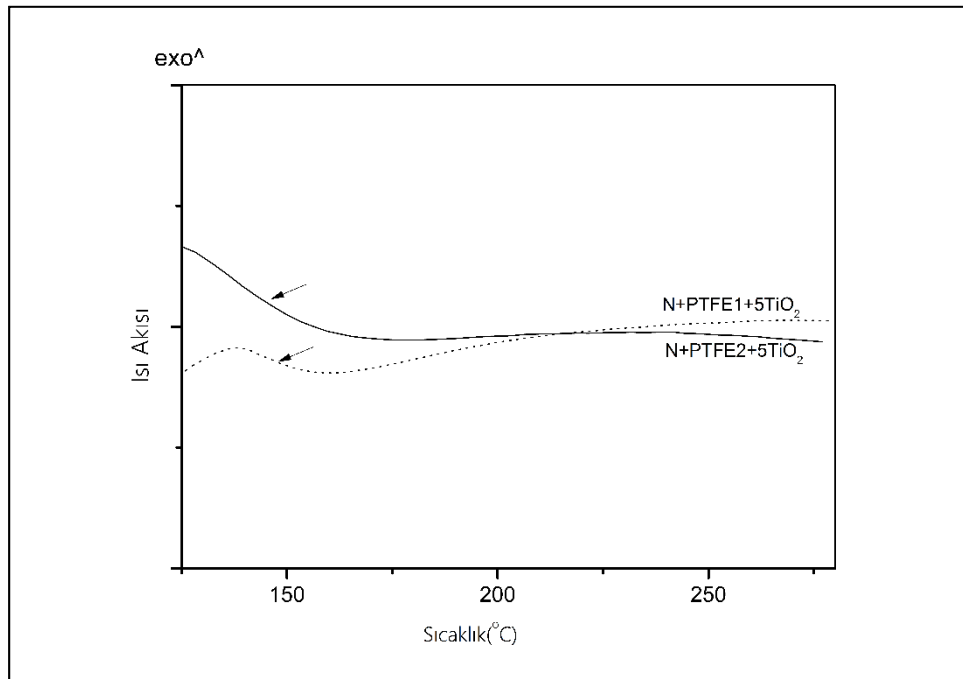
DSC ölçümleri için Netzsch DSC 404 C Pegasus marka cihaz kullanılmıştır. DSC sıcaklık artış hızı 10°C/dk olarak, kurutma işlemine tabii tutulmuş numune 30°C'dan 100°C'ye çıkarılmış, 100°C'de 5 dakika bekletilmiş ve tekrar 30°C'ye soğutulmuştur. Neticede 100°C ilâ 280°C arasındaki değerler grafiklere işlenmiştir (ikinci ısıtma eğrisi).

Reaksiyonların detaylı incelemesi ise DSC eğrileri ile yapılmıştır. DSC eğrileri ile yapı ve faz geçiş durumları sıcaklığa ve zamana bağlı olarak incelenebilmektedir [109]. Şekil 4.15.-4.18'de üretilen membranların DSC grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Burada takviye elemanı katkısı ile oluşan Tg değerleri mevcuttur.



Şekil 4.15: %3 TiO₂ içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C /dk hız, N₂ atmosferi altındaki karşılaştırmalı DSC Analizleri.

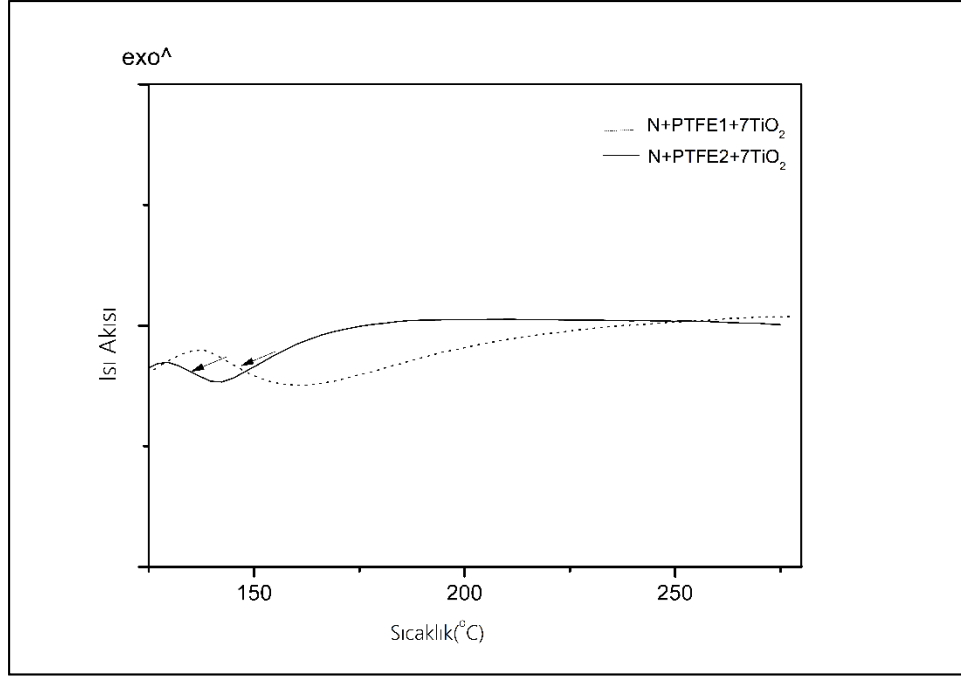
Şekil 4.15'te, literatürde 125°C olan PTFE Tg değerleri, ileri kompozit membran üretimi için yapılan %3 TiO₂ takviyesiyle 134°C'ye taşınmıştır. Tek noktada Tg elde edilmiş olması yapının uniform olduğuna işaretler. Bulgular SEM analizleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirilebilir [117]. TiO₂ ilavesinin Tg değerlerini yüksek sıcaklıklara taşıdığı görülmektedir. Burada TiO₂, kompleks oluşturarak, polimer zincir hareketlerini engelleyerek segmental relaksasyon hareketlerini kısıtladığı söylenebilir[99]. Veriler Nafyon zincirlerinin TiO₂ nano-takviyesiyle yapıdaki dinamik çapraz bağlanmaların geliştirildiğine işaret edebilir[97].



Şekil 4.16: %5TiO₂ içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C /dk hız, N₂ atmosferi altındaki karşılaştırmalı DSC Analizleri.

Literatürde 125°C olan PTFE Tg değerleri %5 TiO₂ ilavesiyle, N+PTFE1+5 TiO₂ 149°C; N+PTFE2+5TiO₂ için 146°C olarak elde edilmiştir (Şekil 4.16). TiO₂ ilavesinin Tg değerlerini yüksek sıcaklıklara taşıdığı görülmektedir. TiO₂'nin segmental relaksasyon hareketlerini kısıtlamış olduğu görülmektedir[118]. Bu nano-takviyenin kompleks oluşturup, polimer zincirleri için alan kısıtlaması yaparak hareketlerini kısıtladığını göstermektedir [21],[99]. PTFE2 membranın gözenek çapının düşük oluşu yapıdaki altlık oranını arttırmıştır. Bu sebeple PTFE2'ye ait Tg değeri, iri gözenekli PTFE1

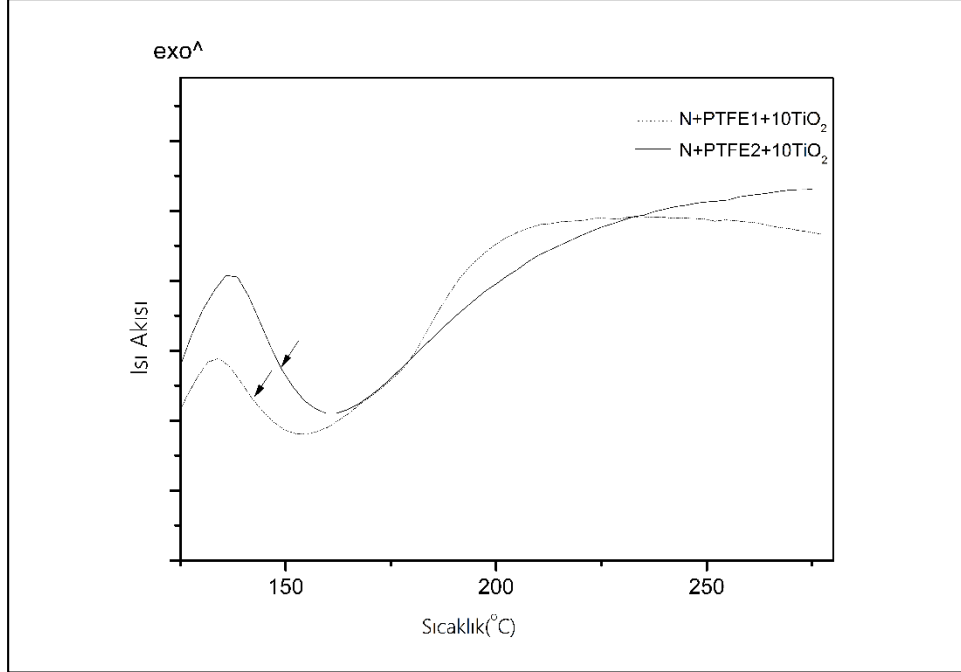
altlığa nazaran daha düşük elde edilmiş olabilir. Tg'nin yalnızca bir noktada elde edilmiş olması yapının uniform olduğunu göstermektedir [108]. Bulgular SEM analizleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirilebilir[117]. Veriler Nafyon zincirlerinin TiO₂ nano-takviyesiyle, aradaki dinamik çapraz bağlanmaların geliştirildiğine işaret edebilir[97]. FT-IR analizi ile birlikte incelendiğinde SO₃H⁻ gruplarıyla uyumlu olduğu sonucuna varılabilir[106].



Şekil 4.17: %7TiO₂ içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C /dk hız, N₂ atmosferi altındaki karşılaştırmalı DSC Analizleri.

Şekil 4.17'de görüldüğü üzere , %7 TiO₂ ilavesiyle , N+PTFE1+7TiO₂ 150°C; N+PTFE2+7TiO₂ için 140°C olarak elde edilmiştir (literatürde bu değerler PTFE için 125°C'dir). Bölüm 3.1.5'de inceleneceği üzere PTFE2 membranın gözenek çapı, PTFE2 altlıklı membrandan daha düşüktür. Bu, üretilen membrandaki aynı alana denk gelen altlık destek malzeme oranını arttırmaktadır. İri gözenekli PTFE1 altlıklı membran Tg değeri bu sebeple, PTFE2 altlıklı membrana nazaran daha düşük elde edilmiş olabilir. Tek noktada Tg elde edilmiş olması yapının uniform olduğuna işarettir. Bulgular SEM analizleriyle birlikte değerlendirmede detaylı görülmektedir [117]. TiO₂ ilavesinin Tg değerlerini yüksek sıcaklıklara taşımıştır. Burada TiO₂ 'nin kompleks oluşturmayla, polimer zincir hareketlerini engelleyerek segmental relaksasyon hareketlerini

kısıtladığı söylenebilir[99]. Dinamik öapraz bağlanmalar burada da Nafyon zincirleri ve TiO_2 nano-takviyesiyle geliştirildiğini gösterir durumdadır. [97]. SO_3H^- gruplarıyla oluşturulan yapı FT-IR analizi ile desteklenmektedir.



Şekil 4.18: %10 TiO_2 içeren, ısı olarak stabilize edilmiş membranların, 50-280°C aralığında, 10°C /dk hız, N_2 atmosferi altındaki karşılaştırmalı DSC Analizleri.

Şekil 4.18'de. PTFE'ye ait 125°C olan Tg değerleri %10 TiO_2 ilavesiyle 140 °C ve 150°C olarak iyileştirilmiştir. Burada TiO_2 takviye malzemesi matris yapıyla kompleks oluşturarak, polimer zincir hareketlerini engellemiştir ve segmental relaksasyon hareketlerini kısıtlamıştır [99]. Böylelikle daha yüksek Tg değerleri elde edilebilmiştir. Veriler Nafyon zincirlerinin TiO_2 nano-takviyesiyle arasındaki dinamik çapraz bağlanmaların geliştirildiğine işaret edebilir[97]. Tg'nin tek noktada görülmesi yapının uniform olduğunu göstermektedir[108]. Bulgular SEM analizleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirilebilir[117].

Moleküler yapı Tg değerlerini etkilemektedir ve dielektrik relaksasyon sürelerini değiştirebilmektedir. TiO_2 katkısıyla ana zincirlerin segmentel hareketleri engellenerek, Tg sıcaklığı derecesi yüksek değerlere taşınmaktadır[89],[117]. 135°C'ye dek herhangi bir camı geçiş sıcaklığı gözlenmeyen ürünler elde

edilebilmiştir. FT-IR analizi ile desteklenerek SO_3H^- gruplarıyla kompleks oluşturulduğu sonuçlarına varılabilir[106].

4.5. Proton İletkenlik Test Verileri (AC)

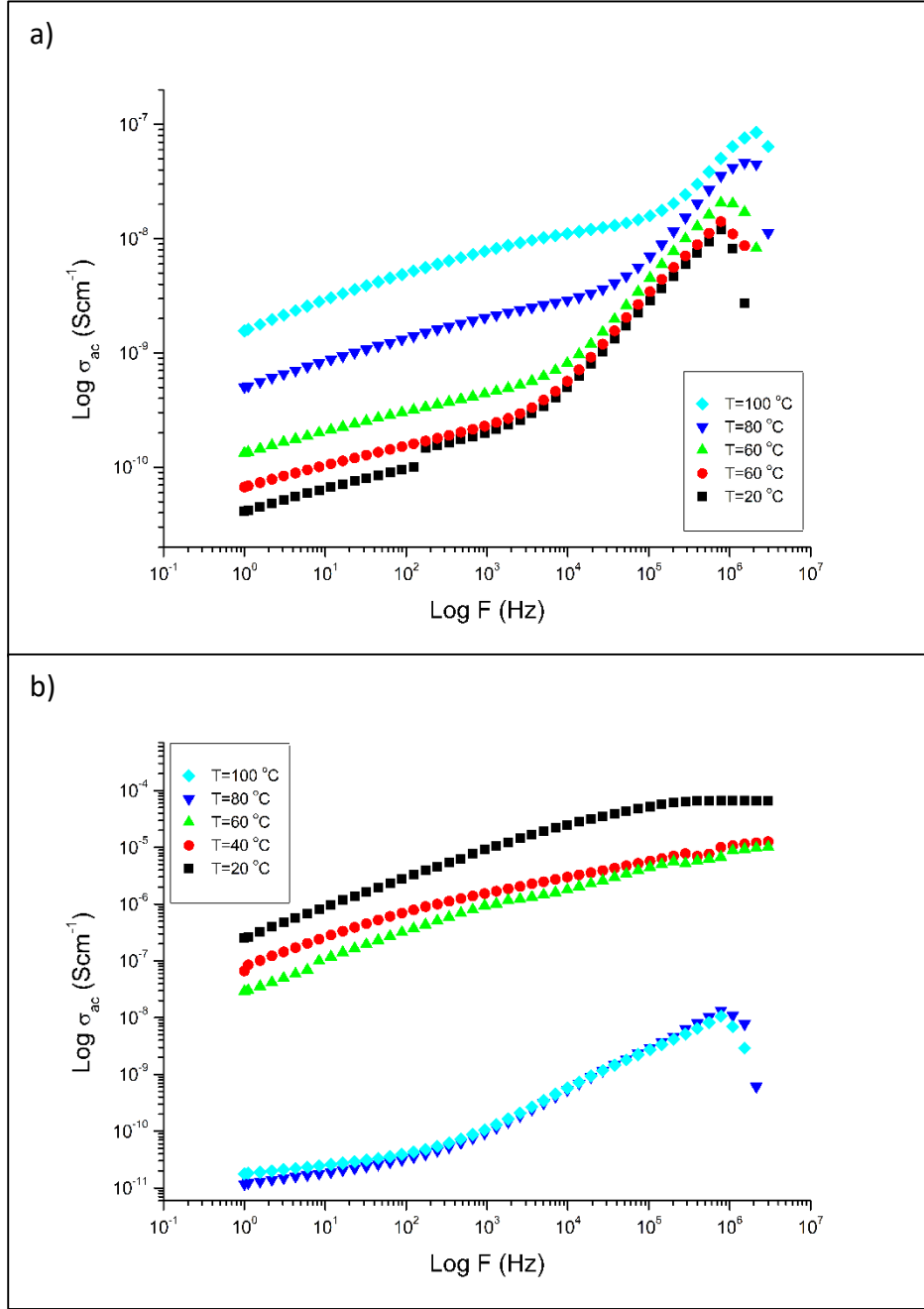
Litaratürde ve uygulamada en fazla kullanılan polimerik membranlar, yakıt hücresi performansını ancak %100 e yakın nemli şartlarda optimum değerlerini vermektedir. DuPont firması tarafından sağlanan Nafyon polimer malzemeler tek fazlı homojen yapıdadırlar. Söz konusu polimer elektrolit membranlar %100 neme doyurulmuş gazlar ile beslendiğinde en yüksek iyonik iletkenlik değerleri vermektedir. Çalışma verimleri ancak bu şartlarda iyi olarak kabul edilmektedir. Gazlardaki nem oranı düşürüldüğünde membranın iyonik iletkenliği düşmekte ve yakıt pilinin verimliliği de düşmektedir. Düşük nemli çalışma ortamlarından membranların nem tutucu özellikteki nano-partiküllerle desteklenmesi, iyonik iletkenlik değerlerinin ortamdan bağımsız olarak ele alınmasına ve PEM performansının devamlılığını sağlaması düşünülmektedir.

Üretilen membranların iletkenlik değerleri Tablo 4.1 ve Şekil 4.19 ilâ Şekil 4.29 aralığında verilmiştir. Elde edilen grafiklerde farklı dört bölge mevcuttur denilebilir. Frekanstan bağımsız olan iletkenlik platoları; yüksek sıcaklık($T>60^\circ\text{C}$)-düşük frekanstaki blok elektrotların polarizasyonları; düşük sıcaklık-yüksek frekans aralığındaki dağılım ve rahatlama bölgeleridir.

AC iletkenlik testleri 20°C ile 100°C arasında yapılmışlardır. Şekil 4.19 - 21 incelendiğinde artan TiO_2 takviye elemanı tek başına, nemsiz ortam için de artan sıcaklıklardaki iletkenlik değerlerini iyileştirmiştir.

Tablo 4.1: Üretilen membranların nemli ve nemsiz ortamda en yüksek iletkenlik değerleri

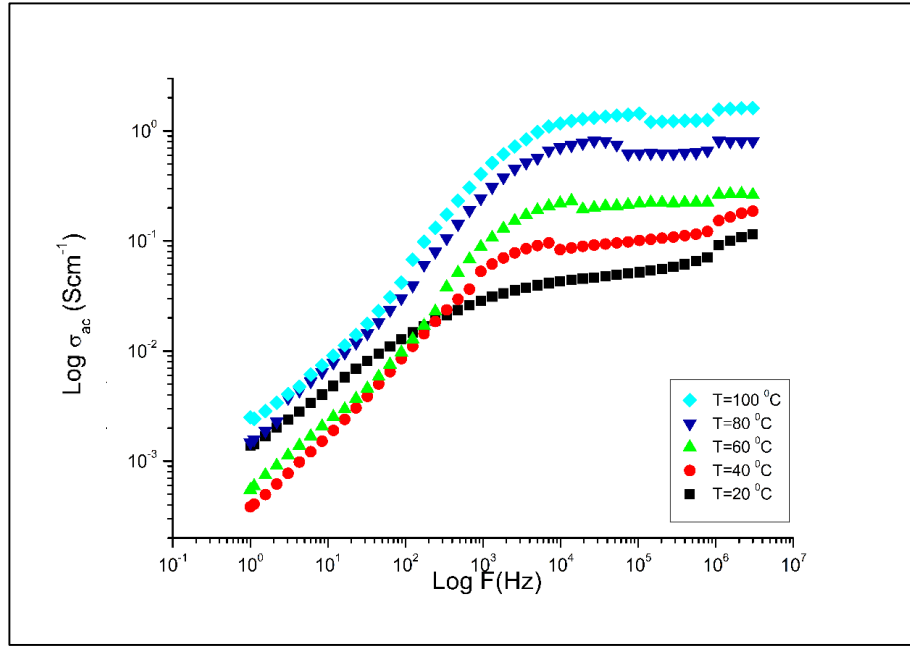
Numune İsmi	Nemlilik(%)	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Sıcaklık(°C)	Kalınlık μ	Tg(°C)
N	0	1.5 x 10 ⁻⁵	100 °C	40	120
	100	1 x 10 ⁻²	20 °C	40	120
N+ 3TiO ₂	0	5.5 x 10 ⁻⁷	100 °C	80	134
	100	2 x 10 ⁻²	20 °C	80	134
N+ 5TiO ₂	0	2.1 x 10 ⁻⁶	100 °C	40	140
	100	1.1 x 10 ⁻³	20 °C	40	140
N+PTFE2+3TiO ₂	0	1.2 x 10 ⁻⁸	100 °C	100	125
	100	6.8 x 10 ⁻⁵	20 °C	100	125
N+PTFE1+3TiO ₂	0	1.02 x 10 ⁻⁶	100 °C	90	134
	100	3.4 x 10 ⁻⁴	20 °C	90	134
N+PTFE1+5TiO ₂	0	9.1 x 10 ⁻⁷	100 °C	90	148
	100	3.5 x 10 ⁻⁴	20 °C	90	148
N+PTFE1+7TiO ₂	0	4.9 x 10 ⁻⁷	20 °C	90	150
	100	1.5 x 10 ⁻⁴	20 °C	90	
N+PTFE1+10TiO ₂	100	5.8 x 10 ⁻⁵	20 °C	90	150
	0	1.2 x 10 ⁻⁹	100 °C	90	150
N+PTFE2+5TiO ₂	100	5.4 x 10 ⁻⁵	20 °C	90	144
N+PTFE2+7TiO₂	100	0,003	100 °C	90	140
N+PTFE+10TiO₂	100	0,005	100 °C	90	140



Şekil 4.19: N membran nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Takviye elemanı katılmamış Nafyon membranının nemsiz ortamda 100°C'de iletkenlik değeri $1.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. Şekil 4.19 b'de sade Nafyon membranının nemli ortam iletkenliği görülmektedir. Nemlendirme olduğu takdirde proton iletkenlik nem oranına paralel şekilde artış gösterir; ancak yüksek sıcaklıklarda iletkenlik değerleri korunamamıştır. 20°C için iletkenlik $1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. Sebebi Bölüm 2.5.2.'de anlatıldığı üzere membranın mikroskobik yapısında hidrofilik ve hidrofobik kısımlara ayrılması

ve protonların yapıdaki hidrofilik kanallar aracılığıyla suyun dinamik hareketiyle iletilmesidir[48],[85]. Şekil 4.19'da grafiğin en sağında 60°C'den itibaren Nafyon membranın iyonik iletkenlik değerlerinde düşüş görülmektedir. Nafyon tek başına membran olarak kullanıldığında 100°C'den sonra nemsiz kalmakta ve proton iletkenlik değeri düşmektedir.

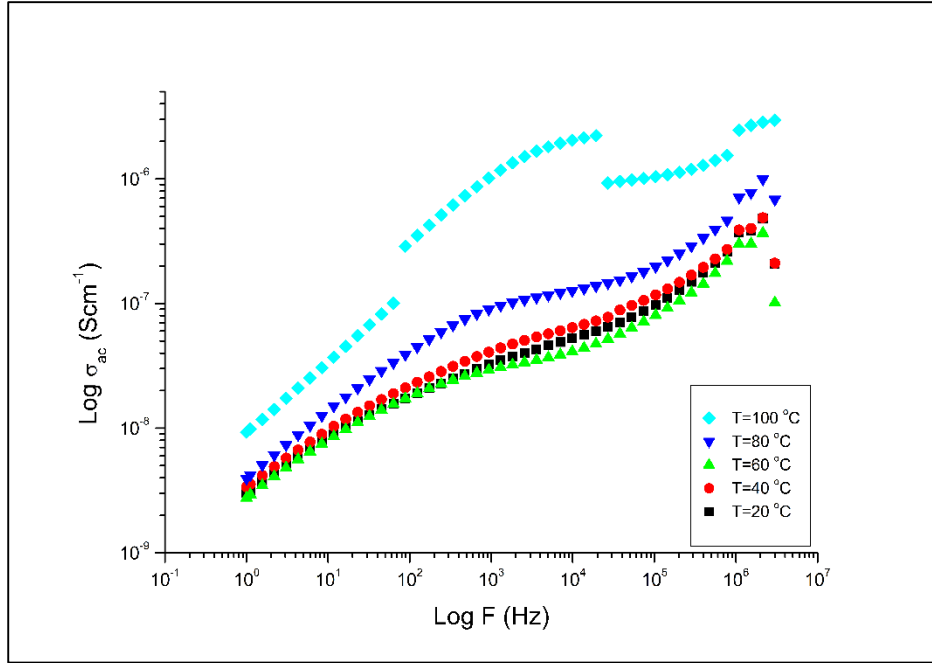


Şekil 4.20: N+3TiO₂ kompozit membran nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Şekil 4.20'de kompozit membranlar düşük frekansta sabit artış göstermektedirler. İşitilebilir frekans değerlerinde iletkenlik değerleri azalmıştır. Rezonant bölgede ise sabitlik arz etmekte ve yüksek frekans değerlerinde bir miktar değişmektedir. İlk iki bölgede iletimin elektriksel ancak daha sonra iletkenliğin protonları içerdiği söylenebilir. Nemsiz ortam iletkenlik değeri 100 °C için $5.5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ dir. İletkenlik nemli ortamda ancak 20°C'de $2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ olmuştur. Morfoloji iletkenlik değerlerinin eldesinde önem arz etmektedir. Proton iletim mekanizması kendi kendine hidrojen bağlarının açılması ve yeniden yapılanmasıyla gerçekleşmektedir[118],[119].

İyonik iletkenlik gerektiren polimerlerde nem iletkenlik için önemlilik arz etmektedir. Su/nem iyon kaynağı, yüksek dielektrik sabiti emprütesi veya yerel yapı

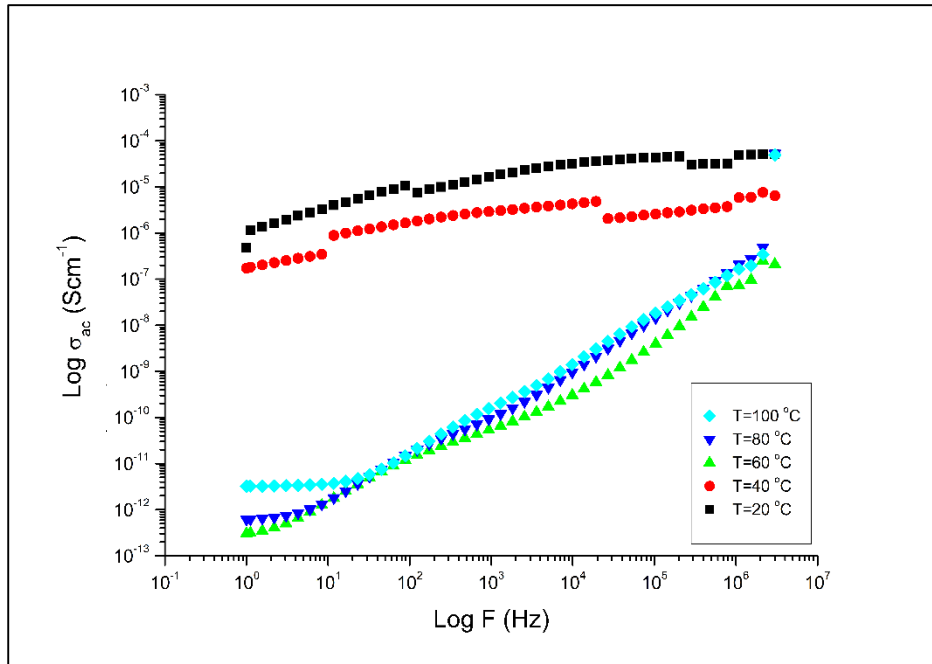
modifiyesi olarak görev yapar. Bu gibi durumlarda kütle taşınımı iyonik iletkenlik açık bir şekilde uygulanabilir[29],[118].



Şekil 4.21: N+5TiO₂ kompozit membran nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Şekil 4.21’de %5 TiO₂ takviye malzemesinin Nafyon ile oluşturduğu kompozit membrana ait değerler nemli ortam için işlenmiştir. Kompozit membranlara ait veriler, düşük frekansta sabit artış göstermektedirler. İştilebilir frekans değerlerinde ve rezonant bölgede ise iletkenlik değerleri artmıştır. Gerçek anlamda iletkenliği gösteren yüksek frekans bölgesinde sıcaklığa bağlı proton iletkenlik değerleri görülmektedir. N+5TiO₂ kodlu numune için iletkenlik değeri 20°C’de $1.1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Nemsiz ortam için ise bu değer 100°C için $2.1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ’dir. Nem dağılımı ve bu nemin yönetilmesi iyi iletkenlik değerleri için gerekmektedir. Proton iletim mekanizması kendi kendine hidrojen bağlarının açılması ve yeniden yapılanmasıyla gerçekleşmektedir[118],[119]. Kompozit membranların iletkenliği kompozisyona, sıcaklığa, kullanılan takviye malzemelerinin yapısına doğrudan bağlıdır.

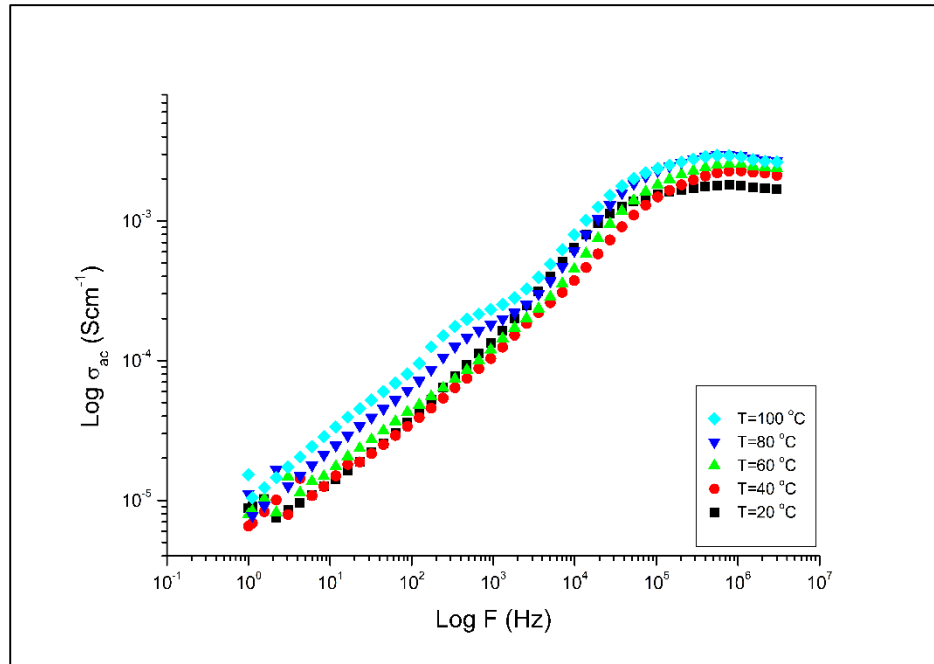
Şekil 4.22’de PTFE2 kodlu hidrofilik teflon altlık ile desteklenmiş % 5 TiO₂ takviye içeren kompozit membrana ait değerler görülmektedir.



Şekil 4.22: N+PTFE2+5TiO₂ kompozit membranların nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Şekil 4.22’de %5 TiO₂ takviye malzemesinin Nafyon ve PTFE2 altlık ile elde edilmiş kompozit membranlara ait veriler görülmektedir. Değerler düşük frekansta hızlı artış göstermektedirler. İstisnalar frekans değerlerinde iletkenlik değerleri sabit artış göstermektedir. Rezonant bölgede ise yine sabitlik arz etmekte ve yüksek frekans 60°C için düşüş gözlenmekte iken proton iletkenliğinde yüksek sıcaklıklar için iletkenlik değerleri daha düşüktür. Bu da nemin uzaklaştığını ve proton iletim mekanizmalarının işleminin olumsuz etkilendiğini göstermektedir. %5 TiO₂ takviye oranı istenen iletkenlik değerinin eldesinde yetersiz kalmıştır denilebilir. İletkenlik değeri 20°C için $5.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Yapıdaki nemin dağılımı proton iletkenlik için önem arz etmektedir (bk. Bölüm 2.5.2). Morfoloji iletkenlik değerlerinin eldesinde önem arz etmektedir nitekim proton iletim mekanizması kendi kendine hidrojen bağlarının açılması ve yeniden yapılanmasıyla gerçekleşmektedir[118],[119].

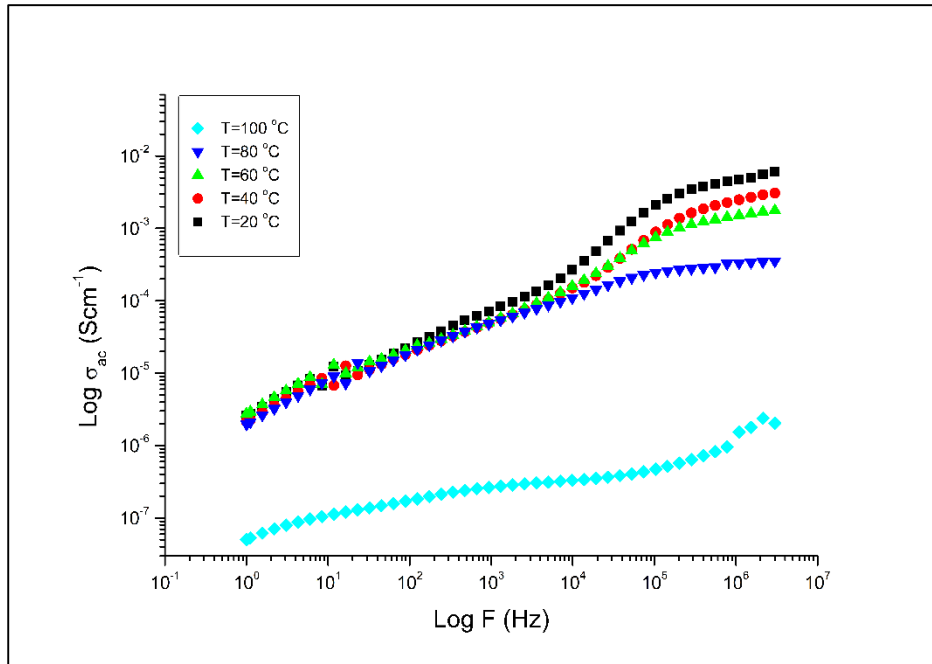
Şekil 4.23’de PTFE2 kodlu hidrofilik teflon altlık ile desteklenmiş % 7 TiO₂ takviye içeren kompozit membrana ait değerler görülmektedir.



Şekil 4.23: N+PTFE2+7TiO₂ kompozit membranların nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Şekil 4.23’de kompozit membranlar için kontrollü bir rejim elde edilmiştir denilebilir. Düşük, iştebilir bölgelerde frekanslar ile iletkenlik sabit artış göstermektedir. Rezonant bölge için küçük bir düşüş ve ardından yüksek frekans değerlerinde ise sabit bir değere ulaşmıştır. İletkenlik değerlerinin eldesinde morfoloji önemli bir paya sahiptir. Bölüm 2.5.2’de detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere, proton iletim mekanizması taşınma ve grotthus mekanizmasıyla; nem üzerinden proton iletimi ve kendi kendine hidrojen bağlarının açılması ve yeniden yapılanmasıyla gerçekleşmektedir [118],[119]. Bölüm 3.1.4.’de özellikleri verilen optimize edilmiş TiO₂ değerleri % 7 oranında nasyon membrana PTFE2 altlık üzerinde takviye edildiğinde nem yönetme özelliklerini iyileştirmiştir. 20°C-100°C aralığında verilen iletkenlik ölçümlerinde N+PTFE2+7 TiO₂ numunesine ait diyagramda iletkenliğin 0,003 Scm⁻¹ değerinde olduğu görülmektedir. Değer %100 nemli ortamda elde edilmiştir. Yapılan testlerde %7TiO₂ miktarıyla artan çalışma sıcaklıklarında iletkenliğin korunduğu tespit edilmiştir.

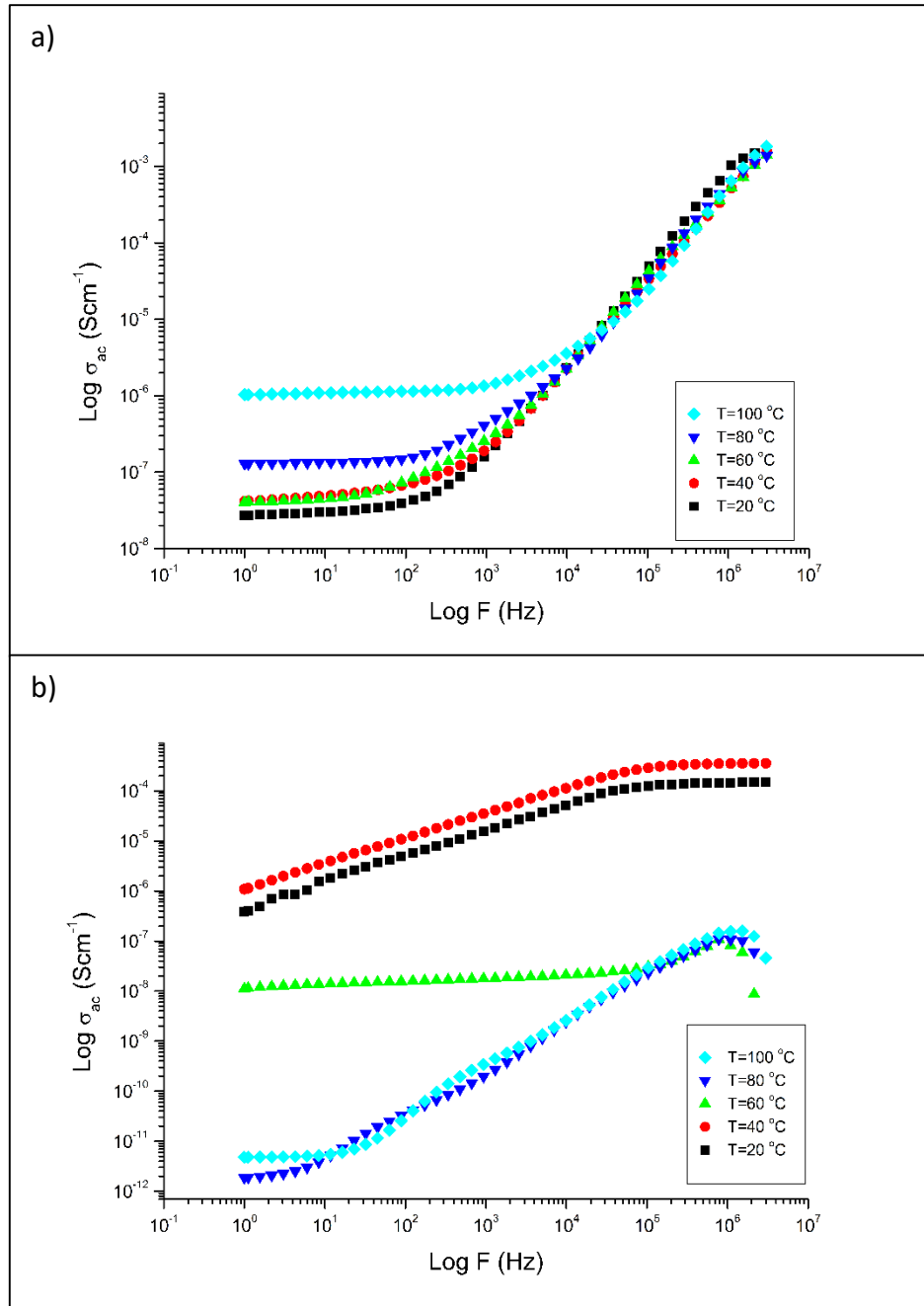
Şekil 4.24’de PTFE2 kodlu hidrofilik teflon altlık ile desteklenmiş % 10 TiO₂ takviye içeren kompozit membrana ait değerler görülmektedir.



Şekil 4.24: N+PTFE2+10TiO₂ kompozit membranların nemli ortam AC değerleri (20-100°C aralığında)

Şekil 4.24’de kompozit membranlar için kontrollü bir rejim elde edilmiştir denilebilir. Düşük, iştilebilir bölgelerde frekanslar ile iletkenlik sabit artış göstermektedir. Rezonant bölge için azalan düşüş ve ardından yüksek frekans değerlerinde ise sabit bir değere ulaşmıştır. Ancak TiO₂ katkı ilavesi artması ve morfoloji iletkenlik değerlerinin eldesinde önem arz etmektedir. Sıcaklık arttıkça artan bir iletkenlik değeri söz konusudur. Proton iletim mekanizması kendi kendine hidrojen bağlarının açılması ve yeniden yapılanmasıyla gerçekleşmektedir[118,119]. Bölüm 3.1.4.’de görülen optimize edilmiş TiO₂ değerleri nem yönetme özelliklerini iyileştirmiştir. 100°C için verilen sıcaklıkta iletkenlik düşüş göstermiştir. N+PTFE2+10TiO₂ numunesine ait diyagramda iletkenliğin 0,005 Scm⁻¹ değerinde olduğu görülmektedir. Değer %100 nemli ortamda elde edilmiştir. Su miktarı membranın proton iletkenliği (H⁺ iyonlarının iletilmesi) ni önemli ölçüde etkiler. Yakıt hücresi çalışma sıcaklıklarını sınırlayan, yüksek sıcaklıklardaki kararsızlık ve nemlendirme gereksinimi katkı ilavesiyle ortadan kaldırılmıştır. Takviye oranının belli bir seviyeye kadar artması faydalı iken fazla olması istenmemektedir.

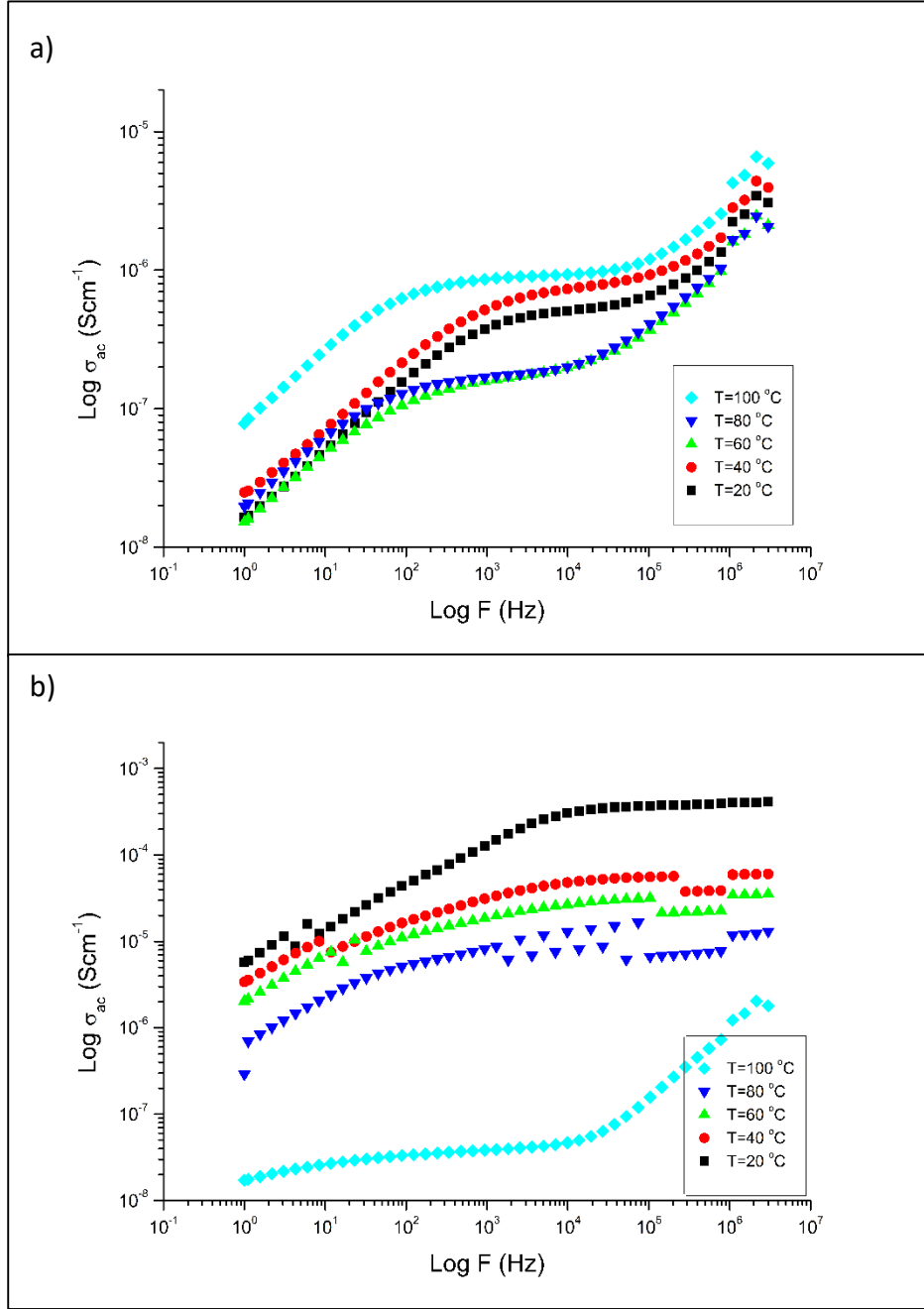
Şekil 4.25 - Şekil 4.28 arasında PTFE1 kodlu hidrofobik destekli kompozit membranların proton iletkenlik özellikleri verilmiştir.



Şekil 4.25: N+PTFE1+3TiO₂ kompozit membranların a) nemsiz b) nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

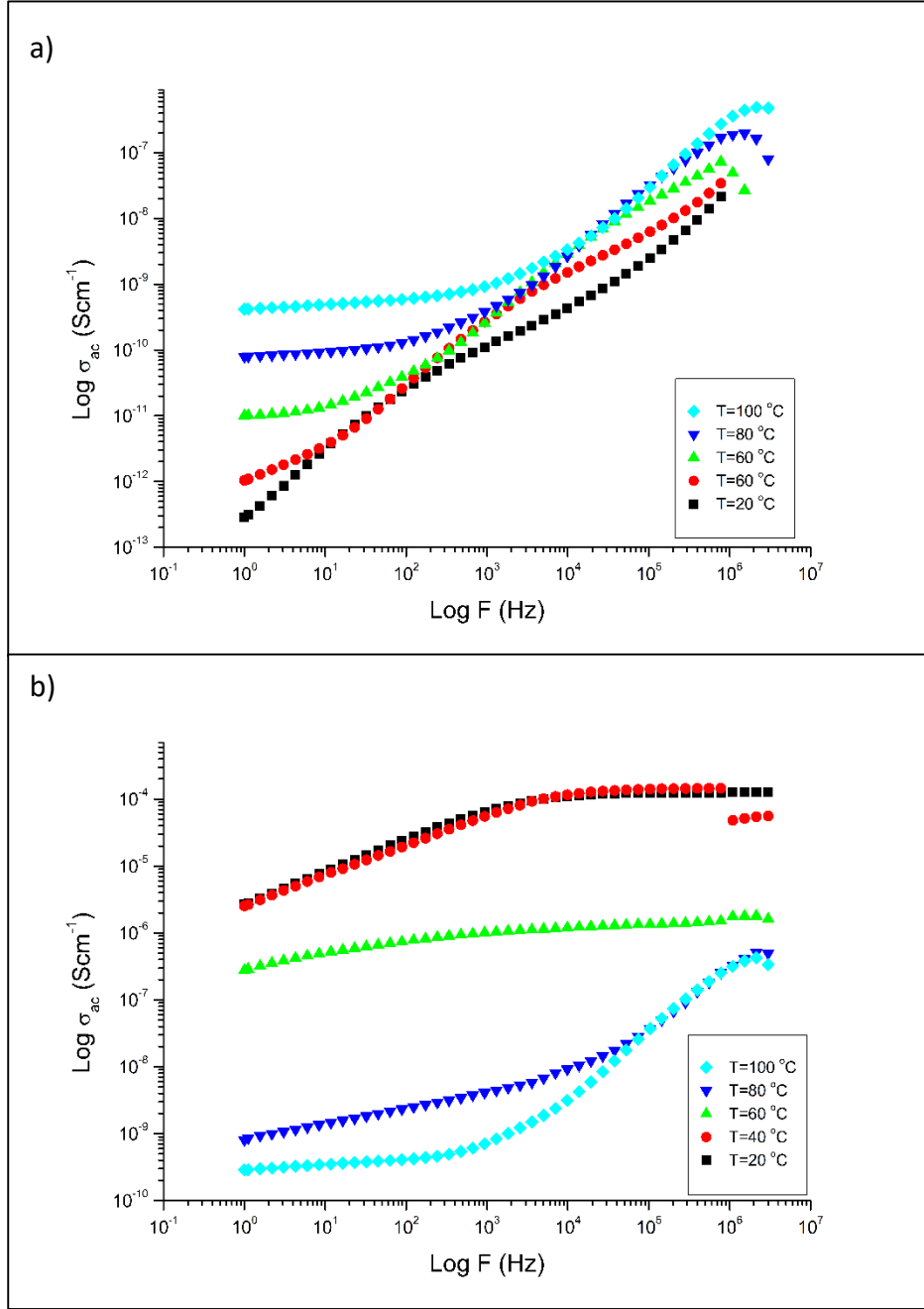
Şekil 4.25'de %3 TiO₂ takviye malzemesinin Nafyon ve PTFE1 altlık ile oluşturduğu kompozit membrana ait değerler nemsiz ve nemli ortam için işlenmiştir. Kompozit membranlara ait veriler düşük frekansta nemsiz ortam için hiç artış

göstermemiş, nemli ortam için artış göstermiştir (Şekil 4.25 a). Nemsiz ortam için yüksek frekans bölgesine denk gelen, yüksek sıcaklık iletkenlik değeri, 100°C için, $1.02 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. Rezonant bölgede ise sabitlik arz etmekte ve yüksek frekans değerlerinde elde edilen değerler korunamamaktadır. Nemli ortam için ise hidrofilik altlıklı ileri kompozit membranlar iyonik iletkenlik açısından nisbeten iyi özellikler sergilemişlerdir. İletkenlik değeri 20°C için $3.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir; ancak artan sıcaklıkla birlikte iletkenliğin düşmesiyle ortamdaki iyonik kümelenmelerin dolayısıyla nemin yönetilemediği sonucuna varılabilir. Membranda polimer matrisin morfolojisi su kümelenmelerinin ve iyon iletim kanallarının oluşmasında önem arz etmektedir.



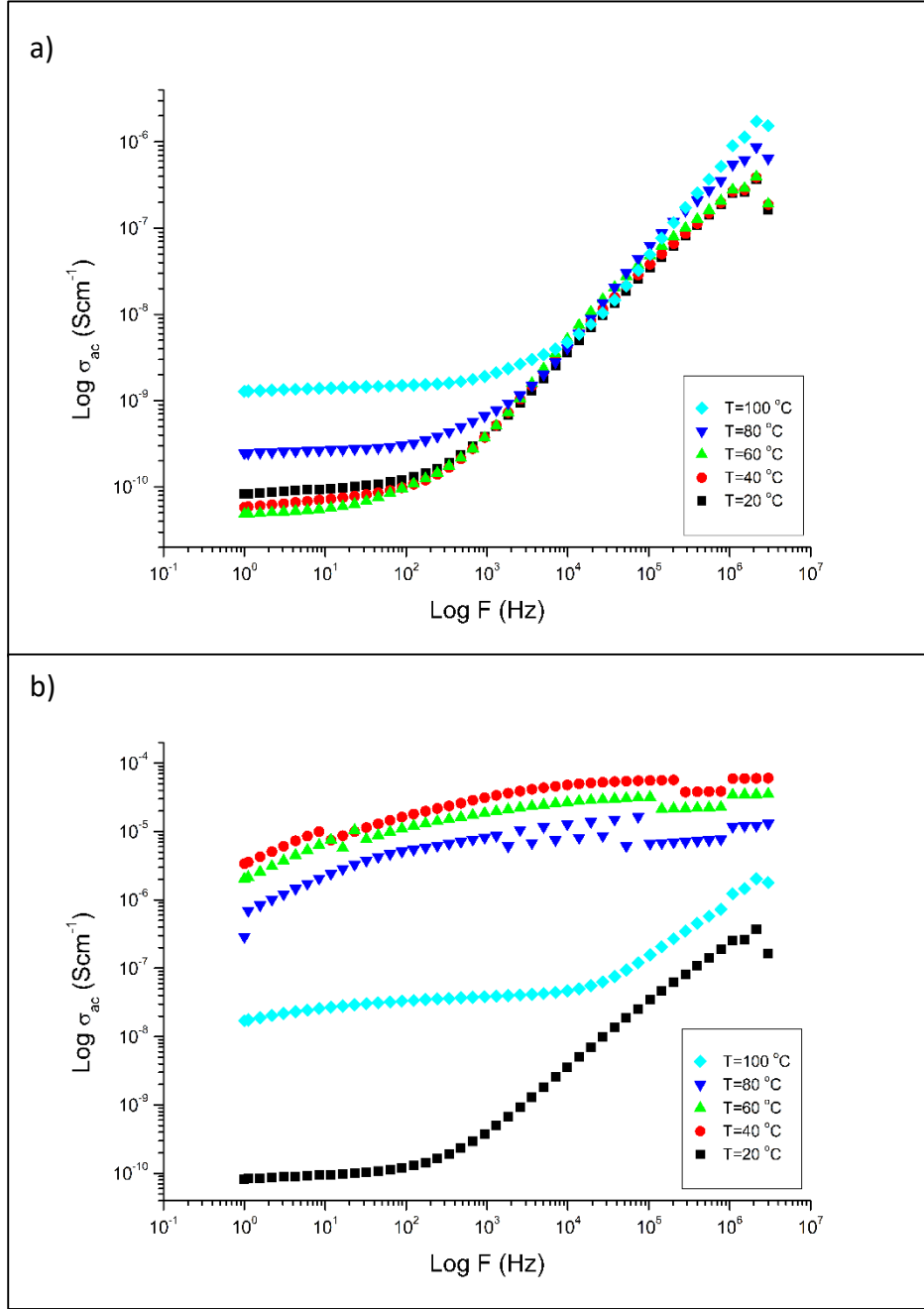
Şekil 4.26: N+PTFE1+5TiO₂ kompozit membranların a) nemsiz b) nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Şekil 4.26'da %5 TiO₂ takviye malzemesinin Nafyon ve PTFE1 altlık ile oluşturduğu kompozit membrana ait değerler nemsiz ve nemli ortam için işlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde görülen nemsiz ortam proton iletkenlik değeri 100°C için, $9.1 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ dir. Nemli ortam için ise 20°C 'de $3.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ dir.



Şekil 4.27: N+PTFE1+7TiO₂ kompozit membranların a) nemsiz b) nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Şekil 4.27’da %7 TiO₂ takviye malzemesinin Nafyon ve PTFE1 altlık ile oluşturduğu kompozit membrana ait değerler nemsiz ve nemli ortam için işlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde görülen nemsiz ortam proton iletkenlik değeri 20 °C için, $4.9 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ’dir. Nemli ortam için ise 20 °C’de $1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ’dir.



Şekil 4.28: N+PTFE1+10TiO₂ kompozit membranların a) nemsiz b) nemli ortam AC değerleri (20-100°C sıcaklık aralığında)

Şekil 4.28'da %7 TiO₂ takviye malzemesinin Nafyon ve PTFE1 altlık ile oluşturduğu kompozit membrana ait değerler görülmektedir. Kompozit membranlar düşük frekansta sabit artış göstermektedirler. İştilebilir frekans değerlerinde iletkenlik değerleri azalan bir oranla düşüş gösterir. Rezonant bölgede ise her iki ortam için hızlı bir artış göstermiştir. Yüksek frekans değerlerinde nemsiz ortam değerlerinde düşüşler başlamış, nemli ortam için ise sabit değerler elde edilebilmiştir. Morfoloji iletkenlik değerlerinin eldesinde önem arz etmektedir. Proton iletim

mekanizması kendi kendine hidrojen bağlarının açılması ve yeniden yapılanmasıyla gerçekleşmektedir[118; 119]. Nemli ortam proton iletkenlik değeri, 20 °C $5.8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$; nemsiz ortam için ise 100 °C $1.2 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir.

PEM yakıt hücresi için kullanılan membran malzemelerinin ömürlerinin uzunluğu, su moleküllerinin çalışma koşullarından (nemli/nemsiz) bağımsız polimerin kanallarında ve gözeneklerinde tutulabilmesi, hacimsel boyut değişimlerinin minimum değerlerde kalması, proton iletkenliğinin yaklaşık $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ seviyesinde olması, mekanik ve kimyasal dayanım ve kararlılığı ile ölçülebilir.

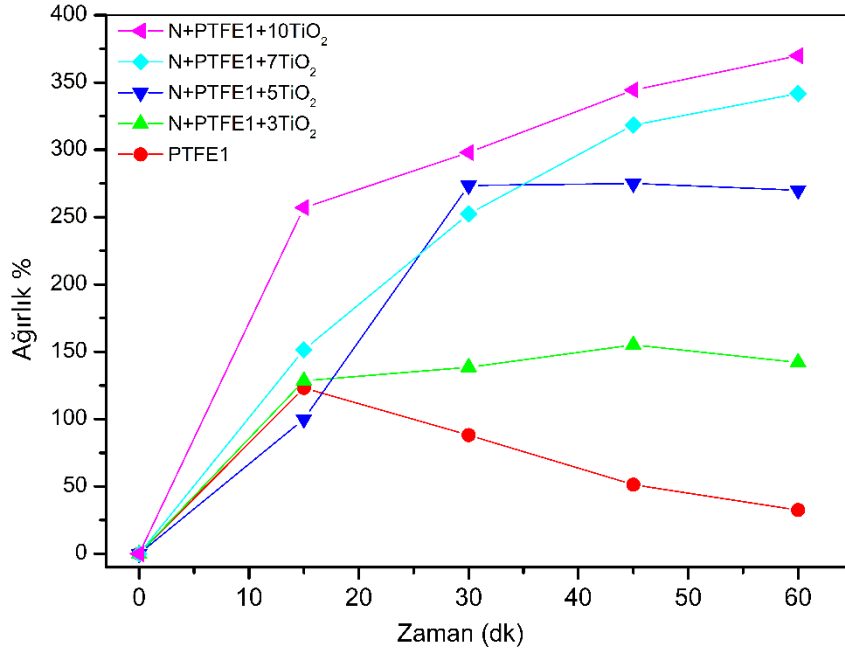
Proton başına taşınan su miktarı (hidrasyon derecesi) membrandaki su profilinin belirlenmesinde temel faktördür. Fazla protonlar ve defektler hidrojen bağları üzerinden iletilir. Sistemde bulunan suyun belli bir dengede olması gerekmektedir. Yüksek hidrasyon derecesi protonların daha uzağa taşınması demek iken: Sisteme gerektiğinden fazla suyun çekilmesi ise kesinlikle istenmemektedir. Hücre içerisinde yeterli miktardan fazla suyun varlığı elektrottaki ve gaz difüzyon tabakasındaki porları kapatır. Enerji elde reaksiyonlarının gerçekleşmesi için temel faktör olan üçlü faz noktalarının yollarının tıkanmasına, yakıtın eksik beslenmesine, ani performans kayıplarına sebep olan 'flooding' ismiyle anılan duruma neden olur. Ek olarak su molekülleri gereğinden az olduğundaysa proton iletimi için gereken kanallar oluşmayabilir. Proton başına taşınan su miktarı azaldıkça kısa hidrojen bağlarının $-\text{SO}_3^-$ gruplarını zorlaması ile H_2O ve H_3O^+ iyonlarının $-\text{SO}_3^-$ gruplarına bağlı kalması yapısal difüzyonun (proton zıplaması) engellenmesi söz konusu olmaktadır[85]. Çalışmada optimum değer olarak takviye oranı %7 TiO_2 olarak tespit edilmiştir.

Metal oksit sisteminde iyonik ve kovalent bağların her ikisinin birlikte bulunması, diğer metal ve temel yarıiletken malzemelerle kıyaslandığında, lokal yüzey kimyasındaki etkisi iki kat daha güçlüdür[33]. Polimerin esas hacmine dağılmış olarak bulunan katkı maddesi, kısmî olarak yüzeye doğru ilerler ve yüzeyde hidrofik bir tabaka meydana getirir. TiO_2 gibi metal oksit nano-parçacıklarının yüzeyleri her zaman su moleküllerini barındırırlar. Burada nemi seven, higroskopik metal oksitler düşük nem ortamlarında ve 140 °C gibi sıcaklıklara kadar yüzeylerinde su moleküllerini tutarak membran gözeneklerinde sürekli olarak suyu bulundurma fonksiyonlarını yapacaklarından membranın iyonik iletkenliğinde bir azalma

olmamıştır [93],[94]. Ek olarak katkı maddesi olarak kullanılan inorganik dolgu malzemesi TiO_2 , kompozit malzemelerin geliştirilmesi için uygun olan kaydadeğer bir kararlılığa: Kompozit membranların morfolojik performansında önemli bir paya sahiptir [89]. Metal oksitlerde suyun bağlanması kolaylaşmakta ve ilk su moleküllerinin bağlanmasından sonra diğerleri için adsorpsiyon enerji düşmektedir[120].

Daha önceki çalışmalarda metalik nano-partikül içeren kompozit membranlar için, takviye elemanının polimer matrise oranla çok çok düşük oranda kullanıldığı taktirde gelişim sağlanacağı görülmektedir. Ayrıca proton ileten ortam olan proton değişimli polimer ve bu polimerin gözeneklerine higroskopik metal oksit nano-parçacıkları yerleştirilmiş nano-kompozit yapı mekanik bir desteğin üzerine yüklenerek membranın çalışma ömrü önemli oranlarda arttırılmıştır [27]. Normal modifiye edilmemiş Nafyon polimerinin mekanik destek üzerine yüklenmesiyle (nihai kalınlık 0,0258 mm) yaklaşık olarak 8.000 ile 10.000 saat membran çalışma ömrü elde edilebilmektedir [27]. Çalışmada kullanılan PTFE2 mekanik destekler, mekanik dayanım yanında iyonik iletkenlik anlamında da membranın geliştirilmesine katkı sağlamıştır.

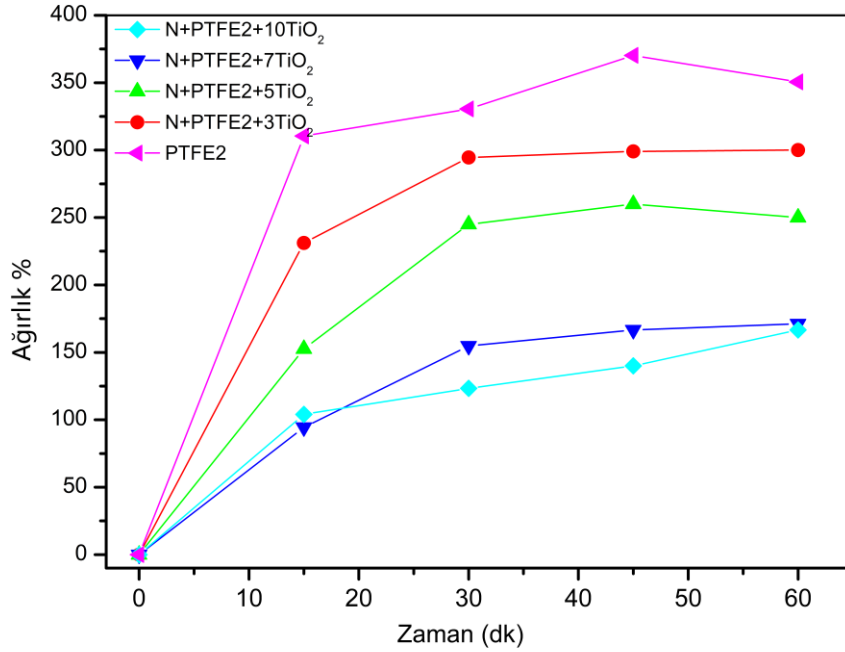
4.6. Su Tutma Değerleri



Şekil 4.29: Hidrofobik film destekli kompozit membranların su tutma özellikleri.

Üretilen ileri membran malzemelerinin su tutma değerlerinin referans PTFE1 filmle kıyaslandığında geliştirildiği ve arttığı gözlemlenmektedir. Referans PTFE1 malzemesinin su tutma özelliğinin zamanla artış ve azalış gösterdiği gözlemlenmiştir. Burada PTFE1 malzemesinin hidrofobik özellikte olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Yapıda tutulmaya çalışan nemin, PTFE1 polimerinin elektrostatik yüklenmeye bağlı olarak, ve hidrofobik özelliğinden dolayı uzaklaştırılmıştır. TiO₂ katkılı ileri kompozit membranlar incelendiğinde ise ilginç olarak sadece TiO₂ takviye oranına paralel olarak artan bir nem tutma kapasitesi görülmektedir. Şekil 4.29’da gösterilen nem tutma miktarı TiO₂ içeriğiyle doğru orantılıdır. TiO₂ takviye miktarı arttıkça mekanik amaçlı destek için kullanılan PTFE1 hidrofobik malzemesi nemi aynı oranda yapıdan uzaklaştırmaya çalışacaktır düşüncesi %3 ve %5 miktarındaki titanya oranları için geçerli iken; %7 ve %10’luk titanya takviyesi PTFE1 altlığın uzaklaştırabileceği maksimum değerden fazla nemi sabit bir şekilde yapıda bulundurabilmiştir. Burada numune için maksimum TiO₂ takviye oranının maksimum %10 ila minimum %7 aralığında olması gerektiği sonucuna varılabilir. Ancak nemli

ortam iletkenlik değerleriyle birlikte kıyaslanarak yapıda istenmeyen su moleküllerinin proton geçişini engellemediği sonucu çıkarılmalıdır.



Şekil 4.30: Hidrofilik film destekli kompozit membranların su tutma özellikleri.

Üretilen ileri membran malzemelerinin su tutma değerlerinin referans PTFE2 filmle kıyaslandığında azaldığı gözlemlenmektedir. Referans PTFE2 malzemesinin su tutma özelliğinin kompozit membranlara nazaran daha fazla olduğu görülmektedir. TiO₂ katkıli ileri kompozit membranlar incelendiğinde ise takviye oranıyla nem tutma kapasitesinin ters orantılı olduğu, takviye oranı arttıkça ortamdaki nemin daha az tutulabildiği görülmektedir. İletkenlik değerleriyle kıyaslandığında, numune için optimum TiO₂ takviye oranının maksimum %10 ila minimum %5 aralığında olması gerektiği sonucuna varılabilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Gelişmiş membran çıktısı başarı ölçütü olarak iyonik iletkenliğinin 60 ile 100 mScm⁻¹ olması, kısmî ve %100 nemli ortamlarda benzer PEM yakıt pili performansının elde edilmesi kabul edilebilir. Gelişmiş membranlar ile PEM yakıt pili dizinlerinin güvenliği ve güvenilirliği arttırılır. Mekanik ve kimyasal etkenlere karşı dirençli membranlar, tüm dizinin hasara uğraması riski minimum seviyelere çeker. Bundan dolayı membran eldesindeki iyileşmeler yakıt hücre ömürlerinin arttırılması, çalışma süresinin 40000 saat üzerine çıkarılması düşünülebilir.

Tez çalışmasında yüksek sıcaklık düşük nem şartlarında dahi iyi proton ilekten özellikte olan, termal ve kimyasal kararlılığa sahip membranlar geliştirmek amaçlanmıştır. Yakıt hücresi çalışma şartları çeşitlilik arz eder, bu sebeple nano seviyeden başlanarak milimetrik düzeylerde homojen yapılar yerine heterojen bileşenler düşünülmüştür. İnorganik parçacık katkılı, teflon temelli membran eldesi için hidrofilik ve hidrofobik teflon filmler, altlık olmak üzere iki ayrı malzeme belirlenmiş ve Nafyon d1020 solüsyonuna; ağırlıkça farklı oranlarda (%3, %5, %7 ve %10) TiO₂ nano tozu ilave edilerek serigrafi cihazı ile ince film baskı yöntemiyle membran üretimi gerçekleştirilmiştir. PTFE filmsiz takviye yapılan numunelerde dağılım gözlenmiş ve membranlar yüzeyden ayrılırken yırtılmalar gerçekleşmiştir. Mekanik olarak güçlendirilmiş inorganik parçacık katkılı gözenekli teflon temelli kompozit membran malzemelerinin ise mekanik dayanımlarını sağlamak için, peroksit radikalleri için tuzak görevi olacak TiO₂ inorganik tozu seçilmiştir. gerekli olan homojen dispersiyonlar SEM görüntüleriyle ispatlanmıştır. Organize yapı ile protonların kontrol edilebilirliği sağlanabilmektedir. SEM yüzey morfolojisi incelemelerinde homojen dağılımın %10 katkı oranına kadar sağlanabildiği, belli bir seviyeye kadar artan TiO₂ katkısıyla iyon iletim kapasitesinin azaldığı, optimum değer %7 TiO₂ katkısında olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1’de elde edilen en iyi proton iletkenlik değerleri görülmektedir. Diğer testlerde iyi sonuçlar veren, N+PTFE2+7TiO₂ numunesine ait nemli ortam iletkenliğinin 0,003 Scm⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. PEM yakıt hücrelerinde artan sıcaklıkla bütünlüğünü koruyan membran tasarımı önem arz etmektedir.

Tablo 5.1: Geliştirilmiş membranlara ait en yüksek iletkenlik değerleri.

Numune İsmi	Nemlilik(%)	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Sıcaklık(°C)	Kalınlık μ	Tg(°C)
N	100	1×10^{-2}	20 °C	40	120
N+ 3TiO ₂	100	2×10^{-2}	20 °C	80	134
N+ 5TiO ₂	100	1.1×10^{-3}	20 °C	40	140
N+PTFE2+7TiO ₂	100	0,003	100 °C	90	140
N+PTFE+10TiO ₂	100	0,005	100 °C	90	140

Kullanılan PTFE destek malzemesi mekanik dayanımın yanında, termal dekompozisyon sıcaklıklarını arttırmıştır (>350°C) [112]. PTFE ilavesinin termal dayanımı arttırdığı gösterilmiştir. PTFE ilavesiz membranların bozunma reaksiyonları 200°C’de başlamakta iken, PTFE ilavesiyle bu sıcaklık 350°C’ye çıkmakta ve TiO₂ katkı miktarı arttıkça bozunma reaksiyonu başlama sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara ötelenmektedir.

Tg değerleri polimer zincir hareketlerinin engellenerek üst sıcaklıklara taşındığını, tek geçiş ile uniform yapının oluşturulduğunu göstermektedir. Morfolojik özelliklerin uniform oluşu, DSC eğrileri elde edilen kompozit membranların Tg değerleri ile doğrulanmıştır. TiO₂ partikülleri sülfonik asit gruplarıyla iyi etkileşimde olduğu söylenilebilir. FT-IR sonuçları ile karşılaştırıldığında ise titanya ve sülfonik asit etkileşimi manasında en uygun membranın N+PTFE2+%7TiO₂ olduğu söylenilebilir.

Sülfonik asit gruplarına ait piklerin hidrofilik membranlarda daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca TiO₂’ye ait özel piklerin ağırlıkça %7 ve %10 titanya içeren hidrofilik altlıklı kompozit membranlarda daha şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Takviye oranı arttıkça ve nem tutma özelliği arttıkça kompozit membrana ait özel FT-IR pik şiddetlerinde artış görülmüştür.

Çalışmada yapılan kompozit sistemler organik ve inorganik özelliklerinin beraber çalışabileceği elektriksel işlenebilirliğin sağlanırken termal ve kimyasal kararlılığın korunacağı, minimum yakıt geçişi gösteren yapıların üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir. PEM yakıt hücresi için Nafyon+PTFE+TiO₂ membran yaklaşımı ile üretilen membranlar geliştirilmiş kimyasal ve mekanik dayanım özellikleri ile

gereken yüksek sıcaklıklarda dahî kararlı kalarak iyi proton iletkenlik gösterebildikleri tespit edilmiştir.

İleri çalışmalar üretilen ileri kompozit membranların PEM Yakıt hücresi çalışma şartlarındaki performanslarının ölçülmesi, testlerinin yapılmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Stolten D., Emonts B., (2012), "Fuel Cell Science and Technology Materials, Processes, Systems and Technology", Wiley-WCH Verlag & Co.
- [2] Watts R. G., (2007), "Global Warming and the Future of the Earth", Morgan & Claypool Publishers.
- [3] Wang, H., Yuan, X.-Z., Li, H. (2012), "PEM Fuel Cell Diagnostic Tools", CRC Press -Taylor & Francis Group.
- [4] Bruijn F., (2011), "PEMFC Lifetime and Durability an Overview ", Thessaloniki.
- [5] Gubler L., Dockheer S. M., Koppenol W. H., (2011). "Radical (HO•, H• and HOO•) formation and ionomer degradation in polymer electrolyte fuel cells." Journal of The Electrochemical Society, 158, B755-B769.
- [6] Trogadas P., Parrondo, J., Mijangos F., Ramani V. (2011). "Degradation mitigation in PEM fuel cells using metal nanoparticle additives." Journal of Materials Chemistry 21, 19381-19388.
- [7] Tang Y., Kusoglu A., Karlsson A. M., Santare M. H., Cleghorn S., Johnson W. B., (2008)., "Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells." Journal of Power Sources 175, 817-825.
- [8] Penner R. M., Martin C. R., (1985), "Ion Transporting Composite Membranes. I. Nafion Impregnated Gore-Tex," Texas A And M Univ College Station Department of Chemistry.
- [9] Kerres J. A., (2001). "Development of ionomer membranes for fuel cells." Journal of Membrane Science 185, 3-27.
- [10] Lai Y.-H., Mittelsteadt C. K., Gittleman C. S., Dillard D. A., (2009)., "Viscoelastic stress analysis of constrained proton exchange membranes under humidity cycling." Journal of Fuel Cell Science and Technology, 6, 021002.
- [11] Crum M., Liu W. (2006)., "Effective testing matrix for studying membrane durability in PEM fuel cells: Part 2. Mechanical durability and combined mechanical and chemical durability.", ECS Transactions 3, 541-550.

- [12] Bakangura E., Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T., (2016). "Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives." *Progress in Polymer Science* 57, 103-152.
- [13] Fang J., (2015), "Electrochemical Polymer Electrode Membranes", CRC Press Taylor & FRanci Group,LLC.
- [14] Zhang J., (2015), "Electrochemical Energy Storage and Conversion", National Research Council Institute for Fuel Cell Innovation.
- [15] Calis C. S. a. G., (2006), "Fuel Cell Seminar"., 265 – 267.
- [16] Adjemian K. T., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B., (2002)., "Investigation of PEMFC operation above 100°C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes.", *Power Sources*, 109, 343–356.
- [17] Silva V., Ruffmann B., Silva H., Silva V., Mendes A., Madeira L., Nunes S., (2006). "Zirconium oxide hybrid membranes for direct methanol fuel cells—Evaluation of transport properties.", *Journal of Membrane Science*, 284, 137-144.
- [18] Zhang J., (2015), "Electrochemical Energy Storage" National Research Council Institute for Fuel Cell Innovation.
- [19] Knauth P., Di Vona M. L., (2012)., "Sulfonated aromatic ionomers: Analysis of proton conductivity and proton mobility.", *Solid State Ionics*, 225, 255-259.
- [20] Ogawa, T., Ushiyama, H., Lee, J.-M., Yamaguchi, T., Yamashita, K. (2011). "Theoretical studies on proton transfer among a high density of acid groups: surface of zirconium phosphate with adsorbed water molecules." *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 5599-5606.
- [21] Aslan A., (2013)., "The production of polymer/nanocomposite proton conducting membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) applications"., *Solid State Ionics*, 239, 21-27.
- [22] Kaskhedikar N., Paulsdorf J., Burjanadze M., Karatas Y., Wilmer D., Roling B., Wiemhöfer H.-D., (2006)., "Ionic conductivity of polymer electrolyte membranes based on polyphosphazene with oligo (propylene oxide) side chains.", *Solid State Ionics*, 177, 703-707.
- [23] Paulsdorf J., Kaskhedikar N., Burjanadze M., Obeidi S., Stolwijk N., Wilmer D., Wiemhöfer H.-D., (2006)., "Synthesis and ionic conductivity of polymer electrolytes based on a polyphosphazene with short side groups.", *Chemistry of Materials*, 18, 1281-1288.

- [24] Kaskhedikar N., Paulsdorf J., Burjanadze M., Karatas Y., Roling B., Wiemhöfer H.-D. (2006). "Polyphosphazene based composite polymer electrolytes." *Solid State Ionics* 177, 2699-2704.
- [25] Van Wüllen L., Köster T. K.-J., Wiemhöfer H.-D., Kaskhedikar N., (2008), "Local cation coordination motifs in polyphosphazene based composite electrolytes.", *Chemistry of Materials*, 20, 7399-7407.
- [26] Chung, D. C., (2011)., "Method for producing hydrophilic expanded polytetrafluoroethylene and the products thereof",. U.S. Patent, 13/279,464.
- [27] Liu W., Ruth K., Rusch G., (2001)., "The membrane durability in PEM fuel cells." *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 4, 227-232.
- [28] Shao Z.-G., Xu H., Li M., Hsing I. M., (2006)., "Hybrid Nafion–inorganic oxides membrane doped with heteropolyacids for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell.", *Solid State Ionics*, 177, 779-785.
- [29] Amjadi M, R. S., Peighambardoust SJ, Hosseini MG, E. M., (2010)., "Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO₂ nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells.", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9252-60.
- [30] Zhao D., Yi B. L., Zhang H. M., Yu H. M., (2010)., "MnO₂/SiO₂–SO₃H nanocomposite as hydrogen peroxide scavenger for durability improvement in proton exchange membranes.", *Journal of Membrane Science*, 346, 143-151.
- [31] Saccà A., Carbone A., Passalacqua E., D’Epifanio A., Licoccia S., Traversa E., Sala E., Traini F., Ornelas R., (2005)., "Nafion–TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs).", *Journal of Power Sources*, 152, 16-21.
- [32] Chiodo L., Salazar M., Romero A. H., Laricchia S., Sala F. D., Rubio, A., (2011), "Structure, electronic, and optical properties of TiO₂ atomic clusters: an ab initio study.", *The Journal of chemical physics*, 135, 244704.
- [33] Web 1, (2017),
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlabk&db=nlabk&AN=1517849> (Erişim tarihi : 05/05/2016)
- [34] Nowotny J., Bak T., Nowotny M. K., Sheppard L. R. (2006)., "TiO₂ Surface Active Sites for Water Splitting." *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 18492-18495.

- [35] Liu F., Yi B., Xing D., Yu J., Zhang H., (2003), "Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications.", Journal of Membrane Science, 212, 213-223.
- [36] Web 2, (2010), <https://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office-accomplishments-and-progress>, (Erişim Tarihi: 10/01/2015).
- [37] Web 3, (2016), https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/16020_fuel_cell_system_cost_2016.pdf, (Erişim Tarihi: 10/01/2015).
- [38] Albayrak B., (2016)., "2017 Yılı Büte Sunumu,"Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Strateji Geliştirme Başkanlığı, Ankara.
- [39] Züttel A., Borgschulte A., Schlapbach L., (2008), "Hydrogen as a Future Energy Carrier", Wiley-Vch Verlag GmbH & Co.
- [40] Web 4, (2017), <http://berkeleyearth.org> , (Erişim Tarihi 06/07/2017)
- [41] Paine, C., (2006), "Who Killed the Electric Car Film.", USA.
- [42] Shen S.-M., Bandyopadhyay A., Shu C.-M., (2012), "Bibliometric analysis of carbon dioxide reduction research trends during 1999-2009.", Separation & Purification Technology, 94, 87-91.
- [43] Green E., (2015). "Earth's Climate Change: Carbon Dioxide Overload/Energy from Earth's Core: Geothermal Energy/Energy from the Sun: Solar Power." School Library Journal 61, 39-39.
- [44] Smith A., (2016). "Next Generation Energy.", CM: Canadian Review of Materials, 23, 1-1.
- [45] Öztürk, T. (2015) "Sunum mESCIS-1" 1st Materials for Energy Storage and Conversion Symposium, ODTÜ, Ankara.
- [46] Johansson T. B., Burnham L. (1993), "Renewable energy : Sources For Fuels And Electricity", Island Press.
- [47] Danny Harvey L.D., (2010), "Energy and The New Reality 2: Carbon-Free Energy Supply", Earthscan.
- [48] Dündar, F. (2011). "Topaklaşma Ve Karbon Korozyonu Sorunlarının Giderilmesi Amacıyla Özgün Yapıda Katalizör Sentezi ve Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Geliştirilmesi," Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

- [49] Busby, R. L. (2005), "Hydrogen and Fuel Cells A Comprehensive Guide", S.Hill.
- [50] Vielstich, W. (1999), "Handbook of Fuel Cells: Ideal and Effective Efficiencies of Cell Reactions and Comparison to Carnot Cycles".
- [51] Web 5, (2017), <http://nptel.ac.in/downloads/>, (Erişim Tarihi:10/04/2017)
- [52] Bezerra, C. W. B., Zhang, L., Liu, H., Lee, K., Marques, A. L. B., Marques, E. P., Wang, H., Zhang, J. (2007). "A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction." Journal of Power Sources 173, 891-908.
- [53] Zhang, J. (2008), "PEM Fuel Cell Electrocatalysts And Catalyst Layers : Fundamentals And Applications", Springer.
- [54] Hamnett, A. (2010), "The Components of an Electrochemical Cell", John Wiley & Sons, Ltd.
- [55] Larminie, J., Dicks, A. (2006), "Fuel cell systems explained", John Wiley & Sons, Ltd.
- [56] Barbir F., (2013), " PEM Fuel Cells Theory and Practice Chapter One - Introduction", Academic Press.
- [57] Barbir F., (2013), " PEM Fuel Cells Theory and Practice Chapter Two - Fuel Cell Basic Chemistry and Thermodynamics", Academic Press.
- [58] Meldola R., (1900). "Christian Friedrich Sch6nbein, 1799–1868." Nature 62, 97-99.
- [59] Laboratory National Energy Technology, (2005), "Fuel Cell Handbook", University of the Pacific.
- [60] Fuller M. L. P. T. F., (2002), "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century.", Journal of the Electrochemical Society 149, 59-67.
- [61] Web 6, (2017), ["http://www.fuelcelltoday.com/history"](http://www.fuelcelltoday.com/history), (Erişim Tarihi:10/04/2017)
- [62] Yılmaztürk S., (2009). "Yakıt H6creleri i7in Tabakalı Kaplama Y6ntemi ile Polimer Elektrolit Membranların Geliştirilmesi", Y6ksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [63] Haşimoğlu, A. (2013). "Magnetron Sputter Y6ntemi ile Proton Değişim Membranlı (PEM) Yakıt H6crelerinde Kullanılmak 6zere

Elektrokatalizörlerin Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

- [64] Perry M.L., Fuller T. F., (2002), "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century." Journal of The Electrochemical Society, 149, 7S59-S67 .
- [65] Grubb W., Niedrach L., (1960)., "Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane Electrolytes II. Low-Temperature Hydrogen-Oxygen Fuel Cells." Journal of the Electrochemical Society, 107, 131-135.
- [66] Charles S., M. A. E. (2002), "From Curiosity to Power to Change the World.", Solid State Ionics, 152-153, 1-13.
- [67] Barbir F., (2013), " PEM Fuel Cells Theory and Practice Chapter Three - Fuel Cell Electrochemistry", Academic Press.
- [68] Wang H., (2013), "Chapter Eight - Fuel Cell Diagnostics A2 - Barbir, Frano", Academic Press.
- [69] Vishnyakov V., (2006), "Proton exchange membrane fuel cells." Vacuum 80, 1053-1065.
- [70] Pehnt M., (2003), "Life-cycle analysis of fuel cell system components." Handbook of Fuel Cells.
- [71] Mench M. M., (2008), "Fuel cell engines", John Wiley & Sons.
- [72] Stimming U., Franke B., (2005). "The First Five Years of Fuel Cells – From Fundamentals to Systems." Fuel Cells 5, 427-428.
- [73] Web7,(2016),"<http://www.nptel.ac.in/courses/103102015/components%20of%20fuel%20cell/electrolytes.html>", (Erişim Tarihi:20/07/2017).
- [74] Barbir F., (2013), " PEM Fuel Cells Theory and Practice Chapter Four - Main Cell Components, Material Properties, and Processes", Academic Press.
- [75] Hamnett A., (2003), " Handbook of Fuel Cells Introduction to fuel-cell types", John Wiley & Sons, Ltd.
- [76] Hamnett A., (1997)., "Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell." Catalysis Today, 38, 445-457.
- [77] Züettel A., (2015). "Hydrogen in Materials: Fundamental and Applications.", 1st International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Ankara.

- [78] Reichman B., Fetcenko M. A., Ovshinsky S. R., Young K., Mays W., Strebe, J. (2005). Low temperature alkaline fuel cell." US Patent Application 2005, 0064274.
- [79] Larminie J., Dicks A., McDonald M. S., (2003), "Fuel cell systems explained", J. Wiley Chichester, UK.
- [80] Newman J., Tiedemann W., (1975), "Porous-electrode theory with battery applications." AIChE Journal 21, 25-41.
- [81] Singhal S. C., Kendall K., (2003), "High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier.
- [82] Web8,(2017),"https://en.wikipedia.org/wiki/Protonexchange_membrane_fuel_cell ", (Erişim Tarihi:10/04/2017)
- [83] Mauritz K. A., Moore R. B., (2004), "State of Understanding of Nafion", Chemical Reviews 104, 4535-4586.
- [84] Peighambardoust S., Rowshanzamir S., and Amjadi M., (2010), "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications." International Journal of Hydrogen Energy 35, 9349-9384.
- [85] Devanathan R., (2008), "Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells." Energy & Environmental Science, 1, 101-119.
- [86] Yulia Sergeevna Sedesheva V. S. I., Alyona Igorevna Wozniak, Anton Sergeyevich Yegorov, (2016), "Proton-Exchange Membranes based on sulfonated polymers." Oriental Journal of Chemistry 32.
- [87] David P. Wilkinson, J. Z. Rob Hui, Jeffrey Fergus, Xianguo Li, (2010), "Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance", CRC Press Taylor&Francis Group.
- [88] Cozzi D., de Bonis C., D'Epifanio A., Mecheri B., Tavares A. C., Licoccia S., (2014), "Organically functionalized titanium oxide/Nafion composite proton exchange membranes for fuel cells applications.", Journal of Power Sources, 248, 1127-1132.
- [89] Aslan A., Bozkurt A., (2014), "Nanocomposite membranes based on sulfonated polysulfone and sulfated nano-titania/NMPA for proton exchange membrane fuel cells.", Solid State Ionics, 255, 89-95.
- [90] Bose S., Kuila T., Nguyen T. X. H., Kim N. H., Lau K.-t., Lee J. H., (2011), "Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges.", Progress in Polymer Science, 36, 813-843.

- [91] Peighambardoust S. J., Rowshanzamir S., Amjadi M., (2010), "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications.", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9349-9384.
- [92] Di Noto V., Lavina S., Negro E., Vittadello M., Conti F., Piga M., Pace G., (2009), "Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt% of $MxOy$ ($M = Ti, Zr, Hf, Ta$ and W). Part II: Relaxation phenomena and conductivity mechanism.", *Journal of Power Sources*, 187, 57-66.
- [93] Adjemian K.T., L. S. J., Sirinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B., (2002), "Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140°C.", *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A256-A261.
- [94] Web 9, (2017), <https://web.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-032706-165027/unrestricted/NJalani.pdf>, (Erişim Tarihi:20/07/2017).
- [95] Matos B. R., Aricó E. M., Linardi M., Ferlauto A. S., Santiago E. I., Fonseca F. C., (2009), "Thermal properties of Nafion– TiO_2 composite electrolytes for PEM fuel cell.", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 591.
- [96] Kutz M., (2002), "Handbook of Materials Selection", John Wiley & Sons.
- [97] Di Noto, V., Bettiol, M., Bassetto, F., Boaretto, N., Negro, E., Lavina, S., Bertasi, F. (2012). "Hybrid inorganic-organic nanocomposite polymer electrolytes based on Nafion and fluorinated TiO_2 for PEMFCs." *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6169-6181.
- [98] GJAA Soler-Illia, A. L., C Sanchez (2002), "Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly." *Chemistry of Materials*, 12, 750-759.
- [99] Aslan A., Bozkurt A. (2012). "Nanocomposite polymer electrolyte membranes based on poly (vinylphosphonic acid)/sulfated nano-titania.", *Journal of Power Sources*, 217, 158-163.
- [100] Jie Z., Haolin T., Mu P., (2008), "Fabrication and characterization of self-assembled Nafion– SiO_2 –ePTFE composite membrane of PEM fuel cell.", *Journal of Membrane Science*, 312, 41-47.
- [101] Uma T., Nogami M., (2005), "Influence of TiO_2 on proton conductivity in fuel cell electrolytes based on sol–gel derived P_2O_5 – SiO_2 glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 3325-3333.

- [102] Mihály J., Sterkel S., Ortner H. M., Kocsis L., Hajba L., Furdyga É., Mink J., (2006), "FTIR and FT-Raman spectroscopic study on polymer based high pressure digestion vessels." *Croatica chemica acta*, 79, 497-501.
- [103] de Bonis C., Cozzi, D., Mecheri B., D'Epifanio A., Rainer A., De Porcellinis D., Licoccia S. (2014), "Effect of filler surface functionalization on the performance of Nafion/Titanium oxide composite membranes.", *Electrochimica Acta*, 147, 418-425.
- [104] Majsztrik P. W., (2008), "Mechanical and Transport Properties of Nafion for PEM Fuel Cells; Temperature and Hydration Effects ", Princeton University.
- [105] Rosli R. E., Sulong A. B., Daud W. R. W., Zulkifley M. A., Husaini T., Rosli M. I., Majlan E. H., Haque M. A., (2017), "A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system.", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 9293-9314.
- [106] Şen Ü., (2010), "Yüksek Sıcaklık Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri için Proton İletken Asit-Baz Polimer Karışım Membranların Üretilmesi," Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [107] Gallagher P. K., (1998), "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.", 1, Elsevier, Amsterdam.
- [108] Cheng S., (2002), "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Applications to Polymers and Plastics", Elsevier Science.
- [109] Michael E., Brown P. K. G., (2008), "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry; Recent Advances, Techniques and Applications", Elsevier Science.
- [110] Solasi R., Huang X., Reifsnider K., (2010), "Creep and stress-rupture of Nafion® membranes under controlled environment.", *Mechanics of Materials*, 42, 678-685.
- [111] Wang Z., Tang H., Li J., Jin A., Wang Z., Zhang H., Pan M., (2013), "Balancing dimensional stability and performance of proton exchange membrane using hydrophilic nanofibers as the supports.", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4725-4733.
- [112] Calleja G., Jourdan A., Ameduri B., Habas J.-P., (2013), "Where is the glass transition temperature of poly(tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests.", *European Polymer Journal*, 49, 2214-2222.

- [113] Di Noto, V., Gliubizzi, R., Negro, E., Vittadello, M., Pace, G. (2007). "Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of $MxOy$ ($M = Ti, Zr, Hf, Ta$ and W): Part I. Synthesis, properties and vibrational studies." *Electrochimica Acta* 53, 1618-1627.
- [114] Santiago E., Isidoro, R., Dresch, M., Matos, B., Linardi, M., Fonseca, F. (2009). "Nafion– TiO_2 hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature.", *Electrochimica Acta*, 54, 4111-4117.
- [115] Santiago E. I., Isidoro R. A., Dresch M. A., Matos B. R., Linardi M., Fonseca F. C., (2009), "Nafion– TiO_2 hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature.", *Electrochimica Acta*, 54, 4111-4117.
- [116] Lage L. G., Delgado P. G., Kawano Y., (2004), "Thermal stability and decomposition of nafion® membranes with different cations.", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75, 521-530.
- [117] Aslan A., Bozkurt A., (2013), "An investigation of proton conductivity of nanocomposite membranes based on sulfated nano-titania and polymer.", *Solid State Ionics*, 239, 21-27.
- [118] Blythe T. (2005), "Electrical Properties of Polymers", Cambridge University Press.
- [119] Seanor D. A., (1982), "Electrical Properties of Polymers", Academic Press Inc.
- [120] He Y., Tilocca A., Dulub O., Selloni A., Diebold U., (2009), "Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO_2 (101)." *Nature Materials*, 8, 585.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Betül DENİZ – 26 Mart 1990 – Nevşehir/Ürgüp doğumludur. Lise öğrenimini Adapazarı Atatürk Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nde tamamlamıştır. Lisans öğrenimine 2009 yılında Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde başlayarak 2013 yılında mezun olmuştur. Lisans Eğitimi sırasında alanı ile ilgili laboratuvarlarda kısmî zamanlı çalışmalarda bulunmuştur. Yine Lisans eğitimi sırasında TÜBİTAK 2209 Lisans öğrencileri yurt içi araştırma projeleri kapsamında destek almış ve proje yürütücülüğü yapmıştır, takiben TÜBİTAK 2210 Sanayii Odaklı Lisans Bitirme Projelerine katılmaya hak kazanmıştır. 2014 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır. Yüksek Lisans eğitimi süresince Nanoteknoloji Araştırma Merkezi’nde yardımcı araştırmacı olarak çalışmış, enerji ve nanomalzemeler konularında (katalizör geliştirme, membran geliştirme, PEM yığın tasarımı) projelerde görev almıştır. Evli ve bir çocuk annesidir.