



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PEM YAKIT HÜCRESİ PERFORMANSINI ETKİLEYEN
PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU**

**Kimya Müh. Tolga Gümüőğlu
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ**

Ocak 2012

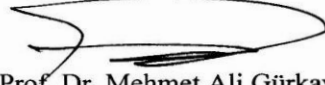
İSTANBUL

2601090089 öğrenci numaralı Tolga Gümüőöđlu tarafından hazırlanan bu çalışma 30/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Hüseyin Deliđöz (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet Ali Gürkaynak
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten Gürdađ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Deniz Değer Ulutaő
İstanbul Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Yard. Doç. Dr. M.A. Faruk Öksüzömer
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin
16485 numaralı projesi ile desteklenmiřtir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, sabırla bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, maddi ve manevi anlamda destek olan ve tez çalışmamda çok fazla emeği olan değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım için gerekli olan analizlerimi gerçekleştirmemde yardımcı olan bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK ve sayın hocam Yard. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans tezimi yaptığım Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nın tüm değerli öğretim üyelerine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisansım süresince desteklerini benden esirgemeyen Ar. Gör. Gülşen ALBAYRAK ARI ve Yard. Doç. Dr. Tuğba GÜRKAYNAK hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemi boyunca teorik ve pratik anlamda yardım ve paylaşımlarından dolayı Vedat SARIBOĞA, Hasan ÖZDEMİR, Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY, Renin SEDA KUĞUOĞLU, Göknur DÖNMEZ ve Tuğçe ÇINAR'a ve zor zamanlarımda yanımda olan manevi anlamda en önemli destekçim Selin Ayşe BAHÇECİ'ye teşekkür ederim.

Bu zorlu süreçte moral ve motivasyonumu yüksek tutmak için çaba harcayan, güvenlerini ve desteklerini her an hissettiğim en değerli varlıklarım annem, babam, ablam ve kardeşime sonsuz teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	İİ
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	İX
ÖZET	X
SUMMARY	Xİ
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIM	4
2.1. YAKIT HÜCRELERİ	4
2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ	4
2.3. YAKIT HÜCRELERİ TARİHÇESİ	5
2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN TÜRLERİ	6
2.4.1. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAYH).....	8
2.4.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH).....	9
2.4.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	9
2.4.4. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	10
2.4.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	10
2.4.6. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH).....	12
2.5. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ	14
2.5.1. Polimer Membran Yakıt Hücresi Bileşenleri	14
2.5.2. Membran-Elektrot Yığını (MEY)	19
2.5.3. Yakıt Hücresi Kimyası ve Termodinamikleri	23
2.5.4. Tek Hücre İşletim Koşulları Değişkenleri.....	28
2.5.5. Operasyon Parametrelerinin Hücre Performansı Üzerine Etkisi ile İlgili Literatür Çalışmaları	32
2.5.6. MEY Hazırlama Koşullarının Hücre Performansı Üzerine Etkisi ile İlgili Literatür Çalışmaları	34
3. MALZEME VE YÖNTEM	38

3.1. KULLANILAN MALZEMELER	38
3.2. HÜCRELERİN HAZIRLANMASI.....	38
3.2.1. Nafion Membran Ön İşlemi	38
3.2.2. Mikro Gözenekli Tabaka Mürekkebi Hazırlanması	39
3.2.3. Katalizör Mürekkebinin Hazırlanması	39
3.2.4. Membran-Elektrot Yığın Hazırlanması (MEY)	39
3.2.5. Tek Hücre İşletim Şartlarının İncelenmesi.....	40
3.3. MEY KARAKTERİZASYON VE PERFORMANS TESTLERİNDE	
KULLANILAN YÖNTEMLER	41
3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM).....	41
3.3.2. Temas Açısı Analizi.....	41
3.3.3. Tek Hücre Performans Analizi.....	41
4. BULGULAR.....	46
4.1. PERFORMANS TESTLERİ SONUÇLARI.....	46
4.1.1. Sıcak Baskı Parametrelerinin İncelenmesi	47
4.1.2. Hücre İşletim Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi	51
4.1.3. Elektrolit Membran Kalınlığının Hücre Performansına Etkisi.....	65
4.1.4. Elektrot Hazırlama Şartlarının Hücre Performansı Üzerine Etkisi	67
4.1.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Denemeleri.....	74
4.2. HAZIRLANAN MEY VE ELEKTROTLARIN SEM FOTOĞRAFLARI.	76
4.3. GAZ DİFÜZYON TABAKALARININ TEMAS AÇISI ANALİZLERİ.....	80
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	82
5.1. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN İÇİN PERFORMANS TESTİ	
SONUÇLARI.....	82
5.1.1. Sıcak Baskı Koşullarının Optimizasyonu.....	82
5.1.2. Hücre İşletim Parametrelerinin Hücre Performans Üzerine Etkileri.....	84
5.1.3. Elektrot Optimizasyonu.....	90
5.2. SEM ANALİZİ SONUÇLARI	94
5.3. TEMAS AÇISI ANALİZLERİ SONUÇLARI.....	96
5.4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS	
SONUÇLARI.....	96
KAYNAKLAR.....	98

ÖZGEÇMİŞ.....104

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Yakıt hücresi şeması.....	5
Şekil 2.2	: Yakıt hücresi çeşitleri.....	8
Şekil 2.3	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi	11
Şekil 2.4	: PEM tipi yakıt hücresinin şematik bir gösterimi.....	13
Şekil 2.5	: Bir Membran/Elektrot Yığınının Genişletilmiş Kesit Görüntüsünde Yapısal Detayların Görünümü.....	14
Şekil 2.6	: Nafionun kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.7	: Üç faz sınırının gösterimi.....	17
Şekil 2.8	: E-TEK E-CCC1-060 karbon kumaş ve TORAY-H-090 karbon kağıt gaz difüzyon tabakalarının SEM görüntüleri	18
Şekil 2.9	: Çift kutuplu tabakalardan bazıları	19
Şekil 2.10	: Membran Elektrot Yığını	20
Şekil 2.11	: Membran esaslı metot ile hazırlanan MEA.....	21
Şekil 2.12	: Katalizör tabakasının membrana aktarılmasının şematik gösterimi.	21
Şekil 2.13	: LbL yöntemi ile katalizör kaplı membran hazırlanması	22
Şekil 2.14	: Gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan MEA.....	22
Şekil 2.15	: Yakıt Hücresi Polarizasyon Eğrisi (I-V)	27
Şekil 2.16	: Gaz basıncı kontrol üniteleri şeması	29
Şekil 2.17	: MEY boyunca suyun hareketi	32
Şekil 3.1	: Tek Hücreli PEM yakıt hücresi test istasyonu ve sistem ekipmanları.....	40
Şekil 3.2	: FEI Quanta FEG 450 marka taramalı elektron mikroskobu.....	41
Şekil 4.1	: Farklı sıcak baskı basınç değerlerine ait polarizasyon eğrileri.....	47
Şekil 4.2	: Farklı sıcak baskı basınç değerlerine ait güç yoğunluğu eğrileri	48
Şekil 4.3	: Farklı sıcak baskı sıcaklık değerlerine ait polarizasyon eğrileri	48
Şekil 4.4	: Farklı sıcak baskı sıcaklık değerlerine ait polarizasyon eğrileri	49
Şekil 4.5	: Farklı baskı sürelerinde hazırlanmış hücrelere ait polarizasyon eğrileri.....	50
Şekil 4.6	: Farklı baskı sürelerinde hazırlanmış hücrelere ait güç yoğunluğu eğrileri.....	50
Şekil 4.7	: Hücre güç yoğunluğu değerinin zamana bağlı değişiminin	51
Şekil 4.8	: Farklı hücre baskısı değerlerinde elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	52
Şekil 4.9	: Farklı hücre baskısı değerlerinde elde edilen güç yoğunlukları eğrilerinin karşılaştırılması.....	52
Şekil 4.10	: MEY-7 hücresine ait farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması	53
Şekil 4.11	: MEY-7 hücresine ait farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	54
Şekil 4.12	: Farklı hidrojen ve kuru hava besleme debilerinde elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması	55
Şekil 4.13	: Farklı hidrojen ve kuru hava besleme debilerinde elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	55
Şekil 4.14	: Sabit hidrojen beslenmesine karşın farklı kuru hava debileri beslemesi ile elde edilen polarizasyon eğrileri.....	56

Şekil 4.15	: Sabit hidrojen beslenmesine karşın farklı kuru hava debileri beslemesi ile elde edilen polarizasyon eğrileri.....	57
Şekil 4.16	: 55°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 4.17	: 55°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 4.18	: 65°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrileri karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.19	: 65°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.20	: 75°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.21	: 75°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.22	: 55°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.23	: 55°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.24	: 65°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.25	: 65°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	64
Şekil 4.26	: 75°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	64
Şekil 4.27	: 75°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 4.28	: Optimum sıcak baskı şartlarında farklı kalınlıklardaki elektrolitler ile hazırlanmış hücrelere ait polarizasyon eğrileri.....	66
Şekil 4.29	: Optimum sıcak baskı şartlarında farklı elektrolitler ile hazırlanmış hücrelere ait güç yoğunluğu eğrileri.....	66
Şekil 4.30	: Ticari karbon kumaş ve karbon kağıt gaz difüzyon elektrotları ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması....	67
Şekil 4.31	: Ticari karbon kumaş ve karbon kağıt gaz difüzyon elektrotları ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması	67
Şekil 4.32	: Karbon kağıt ve karbon kumaş gaz difüzyon tabakaları kullanılarak el yapımı elektrotlarla hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	68

Şekil 4.33	: Karbon kağıt ve karbon kumaş gaz difüzyon tabakaları kullanılarak el yapımı elektrotlarla hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	68
Şekil 4.34	: Sprey ve fırça ile katalizör uygulaması ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması	69
Şekil 4.35	: Sprey ve fırça ile katalizör uygulaması ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması	69
Şekil 4.36	: Karbon destek üzerine farklı yüzdelerde platin yüklenmiş katalizörler ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	70
Şekil 4.37	: Karbon destek üzerine farklı yüzdelerde platin yüklenmiş katalizörler ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	70
Şekil 4.38	: Farklı Teflon içeriklerine sahip mikro gözenekli tabakalar ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması....	71
Şekil 4.39	: Farklı Teflon içeriklerine sahip mikro gözenekli tabakalar ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması	71
Şekil 4.40	: Farklı karbon miktarlarını içeren mikro gözenekli tabakalara sahip elektrotlar ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	72
Şekil 4.41	: Farklı karbon miktarlarını içeren mikro gözenekli tabakalara sahip elektrotlar ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	72
Şekil 4.42	: Farklı Nafion miktarları ile hazırlanan katalizör tabakasını içeren MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması	73
Şekil 4.43	: Farklı Nafion miktarları ile hazırlanan katalizör tabakasını içeren MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.44	: Farklı metanol çözeltisi konsantrasyonun ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	74
Şekil 4.45	: Farklı metanol çözeltisi konsantrasyonuna ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.46	: Farklı hücre sıcaklıkları altında yapılan denemelere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.47	: Farklı hücre sıcaklıkları altında yapılan denemelere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	76
Şekil 4.48	: 250 psi basınç ile hazırlanmış MEY'e ait yüzey SEM fotoğrafı.....	76
Şekil 4.49	: 550 psi basınç ile hazırlanmış MEY'e ait yüzey SEM fotoğrafı.....	77
Şekil 4.50	: %15 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait yüzey SEM fotoğrafı.....	77
Şekil 4.51	: %35 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait yüzey SEM fotoğrafı.....	78
Şekil 4.52	: %20'lik Pt/C katalizörü için EDS analizi fotoğrafları.....	78
Şekil 4.53	: %60'lık Pt/C katalizörünün EDS analizi fotoğrafları.....	78
Şekil 4.54	: 2 mg.cm ⁻² karbon içeriğine sahip mikro gözenekli tabaka uygulanmış gaz difüzyon tabakasına ait kesit SEM fotoğrafı.....	79
Şekil 4.55	: 2 mg.cm ⁻² karbon ve %15 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabaka üzerine uygulanmış %20'lik Pt/C içeren gaz difüzyon tabakasına ait kesit SEM fotoğrafı.....	79
Şekil 4.56	: Karbon kumaş temas açısı fotoğrafı.....	80

Şekil 4.57	: Karbon kağıt temas açısı fotoğrafı	80
Şekil 4.58	: %15 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait temas açısı fotoğrafı.....	81
Şekil 4.59	: %35 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait temas açısı fotoğrafı.....	81

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri.....	7
Tablo 3.1	: 75°C hücre sıcaklığında farklı nemlendirme sıcaklıkları için bağıl nemlilik oranları	44
Tablo 4.1	: Farklı basınç, sıcaklık ve sürelerde hazırlanan hücrelerin kod isimleri.....	46
Tablo 4.2	: Sıcak baskı basınç değerlerine bağlı olarak hücre performans testi sonuçları	48
Tablo 4.3	: Sıcak baskı sıcaklık değerlerine bağlı olarak hücre performans testi sonuçları	49
Tablo 4.4	: Sıcak baskı süresinin hücre performans testi sonu.....	51
Tablo 4.5	: Farklı hücre baskısı değerlerinde yapılan testlerin performans sonuçları.....	53
Tablo 4.6	: Farklı hücre sıcaklıklarında hücre performans testleri sonuçları	54
Tablo 4.7	: Sabit H ₂ -Kuru Hava oranında farklı besleme miktarlarında performans testi sonuçları.....	56
Tablo 4.8	: Sabit hidrojen debisi ve farklı kuru hava besleme debileri altında performans testi sonuçları.....	57
Tablo 4.9	: Farklı hidrojen ve kuru hava beslemelerinde reaktan gazların dönüşüm oranları	58
Tablo 4.10	: Sabit hidrojen besleme debisine karşılık farklı kuru hava besleme debilerinde reaktan gazların dönüşüm oranları	58
Tablo 4.11	: Farklı anot ve katot nemlendirmelerinde elde edilen performans sonuçları	65
Tablo 4.12	: El yapımı elektrotlardan hazırlanan MEY'lerin elektrotların hazırlanma koşullarında bağlı olarak performans sonuçları.....	74

ÖZET

PEM YAKIT HÜCRESİ PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU

Sunulan tez çalışmasında yakıt hücresi uygulamalarında tek hücre performansını optimize etmek için membran elektrot yığınlarının (MEY) hazırlama koşullarının ve hücre işletim şartlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. MEY hazırlama koşullarından sıcak baskının basınç, sıcaklık ve uygulama süresinin hücre performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda yedi farklı MEY; 125, 140 ve 155°C baskılama sıcaklığında, 250, 400 ve 550 psi basınçta, 1, 3 ve 5 dakika baskı sürelerinde hazırlanmıştır. Hücre işletim şartları olarak hücre baskısı, hücre sıcaklığı, yakıt besleme debileri, anot ve katot nemlendirme sıcaklıklarının performans üzerine etkileri araştırılmıştır. Yine tez kapsamında hazırlanan el yapımı elektrotların MEY yapımında uygulanması incelenmiş ve hücre performans karakteristikleri belirlenmiştir. Ek olarak farklı elektrolit tiplerinin ve yakıt olarak metanolün kullanıldığı doğrudan metanol yakıt hücresi uygulamaları için de ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrot ve MEY'lerin taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey temas açısı ve PEM yakıt hücresi performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan MEY hazırlama koşullarının ve hücre işletim şartlarının yakıt hücresinden elde edilecek gücü önemli oranda etkilediği tespit edilmiştir. Yine elektrot-elektrolit arayüzeyinin iyi temas etmesinin, katalizörün elektrokatalizör tabakasında homojen dağılmasının, gaz difüzyon tabakasının seçiminin, elektrolit tipinin, katalizör mürekkebinde kullanılan Nafion miktarının ve mikro gözenekli tabakadaki teflon yüklemesinin de performans üzerine önemli etkilerinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

SUMMARY

OPTIMIZATION OF THE PARAMETERS EFFECTING PEM FUEL CELL PERFORMANCE

In this presented thesis, the studies were carried out for determination of the preparation of membrane electrode assemblies (MEA) and single cell operation conditions optimizing single cell performance in fuel cell applications. It was tried to investigate the effect of pressure, temperature and pressing time in hot press as MEA preparation conditions on cell performance. For this purpose, seven different MEAs were prepared under 125, 140 and 155°C hot press temperature, 250, 400 and 550 psi pressure and 1, 3 and 5 pressing time. As fuel cell operations conditions, the effects of cell pressure, cell temperature, fuel and oxidant flow rates, anode and cathode humidification temperature were examined. In this thesis, the use of handmade electrodes in the construction of MEAs was also studied, and cell performance characteristics were determined. In addition, preliminary works on the investigation of different types of electrolyte and direct methanol fuel cell (DMFC) applications which is methanol as fuel were carried out. The analyses of scanning electron microscopy (SEM), surface contact angle and PEM fuel cell performance tests of prepared electrodes and MEAs were also performed.

It was determined that MEA preparation and cell operation conditions had great effect on the power generated by fuel cell. Besides, it was concluded that good contact at the interface of electrode-electrolyte, homogeneously distribution of catalyst in electrocatalyst layer, choosing gas diffusion electrode type, electrolyte type, Nafion amount used in catalyst ink and teflon loading in microporous layer had huge importance on fuel cell performance.

1. GİRİŞ

Son yıllarda fosil kaynakların hızlı bir şekilde tüketilmesi nedeniyle yeni enerji kaynakları arayışları hız kazanmıştır. Bu kapsamda yakıt hücreleri de güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi enerji kaynaklarının yanı sıra bilimsel ve ticari alanda üzerinde sıklıkla çalışılan önemli bir enerji sistemi haline gelmiştir. Ticarileşme aşamasında olan yakıt hücreleri geleceğin en önemli enerji kaynakları arasında gösterilmektedir.

Kimyasal enerjinin içten yanmalı motorlardaki gibi ara bir dönüşüme uğramadan doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen yakıt hücreleri yüksek verimlilikle çalışmaktadırlar. Yakıt hücrelerinin çalışmaları esnasında çevreye zehirli gazlar yaymaması da yakıt hücrelerini çevre ile dost bir enerji sistemi haline getirmektedir. Metan, hidrojen, metanol, etanol, formik asit gibi farklı kimyasalların yakıt olarak yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi de bu sistemleri diğer enerji sistemleri arasında ön plana çıkarmaktadır.

Farklı çalışma koşulları ve farklı bileşenleri dolayısıyla yakıt hücreleri çeşitlilik göstermektedir. Bunlar, fosforik asit yakıt hücresi, katı oksit yakıt hücresi, alkali yakıt hücresi, erimiş karbonat yakıt hücresi, doğrudan metanol yakıt hücresi ve polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, olmak üzere sınıflandırılırlar. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri ve alt sınıfı olan doğrudan metanol yakıt hücreleri yüksek verimlilik, düşük sıcaklıkta çalışabilme, sessiz ve mobil özellikleri dolayısıyla literatürde üzerinde en çok çalışılan yakıt hücresi çeşitleridir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri sıklıkla hidrojen ve metanolü yakıt olarak kullanarak enerji üreten sistemlerdir. Metanolün yakıt olarak kullanıldığı polimer elektrolitli yakıt hücresine doğrudan metanol yakıt hücresi olarak adlandırılmaktadır. Bu sistemlerin katalizör, membran gibi önemli bileşenleri üzerine son yıllarda gerçekleştirilmiş çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Hızla gelişmekte olan polimer elektrolit yakıt hücreleri günümüzde ticarileşme aşamasına kadar gelmiş

olmakta hatta birkaç büyük şirket bu enerji sistemlerini kullanarak prototip cihazlarını üretmeye başlamıştır.

Polimer elektrolit yakıt hücrelerinin birçok avantajının ve getirisinin yanında belli başlı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu sistemler için son derece önemli bir role sahip olan katalizör sistemlerinin çok pahalı olması, verimli bir şekilde çalışabilen polimer elektrolit membranlarının sınırlı sayıda üretici tarafından üretilmesi ve bu membranların bazı özelliklerinin hala yetersiz olması polimer elektrolit yakıt hücrelerinin başlıca dezavantajlarıdır. Ayrıca yakıt hücrelerinin dizaynındaki zorluklar ve yakıt olarak hidrojen kullanılması durumunda hidrojenin üretimi ve depolanması da sorun oluşturmaktadır. Doğrudan metanol sistemlerinde metanol yakıtın insan sağlığı açısından zararlı olması ve polimer elektrolit yakıt hücreleri için geliştirilmiş olan en iyi membranın dahi doğrudan metanol sistemlerinde kullanılması için yeterli olmaması bu sistemlerin ticarileşmesindeki en önemli nedenlerdendir.

Literatürde polimer elektrolit yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalar özellikle katalizör ve membran geliştirme üzerine olup, gerçekleştirilen çalışmaların çoğu gerçek bir yakıt hücresi sisteminde performans testleri yapılmaksızın sadece fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak değerlendirilmektedir. Üstün performans elde edildiği iddia edilen katalizör sistemlerinin ve membranların tek hücreli veya çok hücreli bir yakıt hücresi sisteminde performans testleri yapılmadan ticari boyutta bir anlamı yoktur. Bu sebeple, bu tür çalışmalar sadece yakıt hücrelerinde kullanılabilme ümidi taşıyan malzemelerin hazırlanmasından öteye geçememektedir. Bu konuda gerçekleştirilen bilimsel denemelerin endüstriyel anlamda değer kazanması ve realize edilebilmesi açısından hücre performans testlerinin gerçekleştirilmesi kaçınılmazdır. Özetle, yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan her türlü bileşenin ve hücre performansına etki eden parametrelerin son derece iyi aydınlatılması gerekmektedir.

Bu amaçla; tez kapsamında uluslararası anlamda son derece büyük ilgi gören ulusal olarak son beş yıl içinde araştırılmaya başlanan ve alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yer tutan yakıt hücresi performans uygulamalarına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda bulunan tamamen otomatik ve kontrol edilebilen tek hücre sisteminin ve bu tek hücre sisteminde kullanılan PEM yığınlarının hazırlanma

koşullarının optimizasyonu için çalışmalar gerçekleştirilerek üstün performans değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Yine sunulan tez kapsamında yakıt olarak metanolün kullanıldığı doğrudan metanol yakıt hücrelerine ve hücre işletim koşullarına ait ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL KISIM

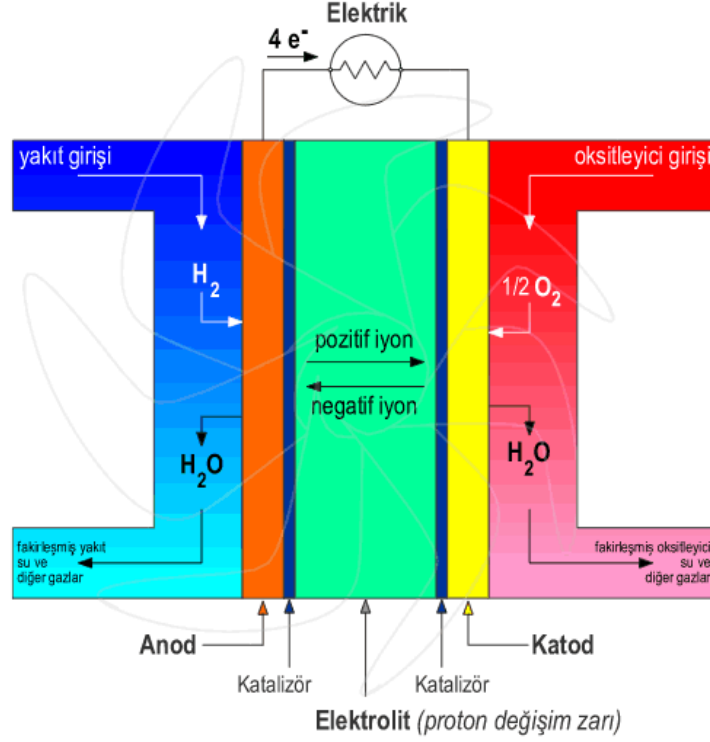
2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri en genel tanımlamayla, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt hücreleri fosil yakıtların yakılması yerine yakıt ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür pil olarak değerlendirilirler. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmasının yanı sıra metan, doğal gaz, etanol, metanol gibi diğer gaz ve sıvı formundaki yakıt türleri de kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerini diğer enerji üreten sistemlerden ayıran en önemli fark yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretimine devam edebilmesidir. Yine bu dönüşüm süresince ekstra bir dönüşüm kademesi kullanılmaması durumunda yüksek verimlilikte enerji üretebilmektedir. Yakıt hücrelerinde yakıt anot kısmına oksitleyici ise hücrenin katot kısmına beslenir. Oksitleyici olarak oksijenin yanı sıra klor ve klor dioksit gibi yükseltgenler de kullanılabilir[1].

2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Yakıt hücresi, hidrojen (veya hidrojen zengin yakıt) ve oksijen kullanarak elektrokimyasal bir reaksiyon sonucunda elektrik enerjisi üreten bir aygıttır. Yakıt hücresi iki ayrı elektrottan oluşup, negatif elektrot (anot) ve pozitif elektrot (katot) elektrolit etrafına yerleştirilir (Şekil 2.1). Yakıt olarak kullanılacak madde hücrenin anot kısmına, oksitleyici ise hücrenin katot kısmına gönderilir ve yakıt, katalizör vasıtasıyla proton ve elektronlarına ayrıştırılır. Takiben, elektronlar bir dış devreden geçerek elektrik akımını oluşturur (Şekil 2.1). Protonlar ise elektrolit üzerinden katoda doğru ilerleyerek oksitleyici ve elektronlarla buluşarak su ve az miktarda ısı oluştururlar. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) ve fosforik asit yakıt hücresinde (FAYH); protonlar, elektrolit üzerinden katoda giderek oksitleyici ve elektronla buluşup su ve ısı oluştururken; alkali yakıt hücresi (AYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) ve katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH) ise negatif iyonlar elektrolit üzerinden anotta hidrojenle buluşarak, su ve elektron oluştururlar. Anot tarafındaki elektronlar, elektrolit üzerinden katoda ulaşamazlar. Bu elektronlar, yakıt

hücresinin diğer tarafına ulaşmak için elektrik çevrimini takip etmek zorunda olup elektronların bu hareketi, elektrik akımını oluşturmaktadır[2].



Şekil 2.1: Yakıt hücresi şeması

Yakıt hücrelerinde enerji üretim sırasında yanma işlemi olmadığı için yakıt hücreleri çok düşük ısı salınım değerlerine sahiptir. Aynı zamanda sistemde herhangi bir hareket eden parça bulunmadığı için de yakıt hücreleri son derece sessiz ve güvenilir olarak çalışırlar.

2.3. YAKIT HÜCRELERİ TARİHÇESİ

İlk yakıt hücresi çalışmaları 1838'de Sir William Grove tarafından hidrojen-oksijen pili üzerinde yapılmıştır. Grove, yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucu sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmiştir. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücresi içindeki her elemanın yakıt hücresinin çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır. 1896'da William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt hücrelerinin temelini atmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1937 yılında Emil Baur, Nernst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesini başarıya ulaştırmıştır. Yakıt hücrelerini günümüzdeki konumuna getiren ve daha sonra NASA programında

kullanılan çalışma 1939 yılında Thomas Bacon tarafından alkali yakıt hücreleri üzerinde yapılmıştır. Yakıt pilinin uzay çalışmalarında kullanılmasıyla bu alana olan ilgi artmıştır. İlk olarak 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. 1980'li yıllarda fosil yakıt rezervlerinin azalması ve bu yakıtların kullanımının neden olduğu çevresel sorunlardan dolayı hidrojenle çalışan yakıt hücreleri önem kazanmıştır. Günümüzde bu sistemlerin maliyetlerinin düşürülmesi ve kullanımlarının yaygın hale getirilmesi için çalışmalar tüm dünyada büyük bir hızla devam etmektedir[3].

2.4. YAKIT HÜCRELERİNİN TÜRLERİ

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolitin tipine, elektrolit üzerinden taşınan iyon türüne, reaktanların (yakıt ve oksitleyici) bileşimine, işletim sıcaklığı ve basıncına, yakıtın doğrudan veya dolaylı olarak beslenmesine bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Elektrolit seçimi, işletim prensibi ve tasarımı da dahil olmak üzere, yakıt hücresi özelliklerini tanımladığı için yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitin tipine göre adlandırılmaktadır[4]. Bu sınıflandırmaya göre 6 tip yakıt hücresi bulunmaktadır. Bunlar;

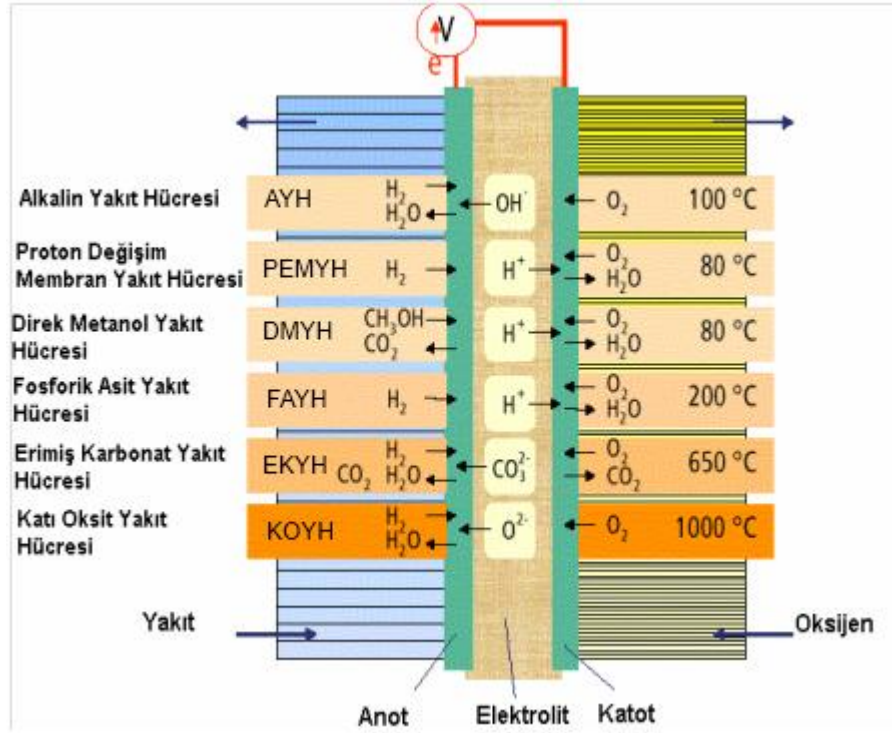
- Fosforik asit yakıt hücresi (PAYH)
- Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)
- Alkali yakıt hücresi (AYH)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve
- Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH)

Yakıt hücrelerinin çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Tablo 2.1'de yakıt hücrelerinin çeşitleri ve özellikleri detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri[4,5]

Yakıt Hücresi Tipi	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	Alkali Yakıt Hücresi
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Polimer Elektrolit Membran	Potasyum Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni Paslanmaz Çelik vb.	Karbon	Karbon
Ortalama Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H ₂ Hidrokarbonlar Fosil Yakıtlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂
Çalışma Sıcaklığı	200°C	1000°C	600-700°C	80°C	80°C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

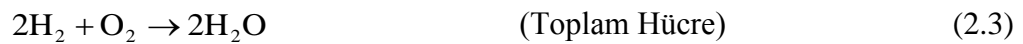
Ayrıca kullanılan elektrolit tipine, anot/katot arası taşınan aktif türe ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak yakıt hücreleri için genel bir gösterim Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Yakıt hücresi çeşitleri

2.4.1. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAYH)

Elektrolit olarak %100 derişik fosforik asit kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, fosforik asidin iyonik iletkenliği düşük olduğundan, PAYH'nin çalışma sıcaklığı 150-220°C arasında değişmektedir. Basit dönüşüm sağladıkları ve bazı yakıt hücresi türlerine göre daha düşük sıcaklıklarda çalışabildikleri için en fazla gelişim gösteren yakıt hücreleridir. Anotta, hidrojen molekülleri elektron ve protonlarına ayrılıarak açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, fosforik asit elektrolitinden geçerek katota ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek su oluşturmaktadır. PAYH'de gerçekleşen anot, katot ve toplam hücre reaksiyonları sırasıyla aşağıda sunulmuştur.



2.4.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

KOYH'ler, yüksek sıcaklıkta (1000°C) çalışan bir yakıt hücresi çeşidi olup, bugüne kadar ticari alanda en az gelişme gösteren yakıt hücresi olmasına rağmen gelecekteki uygulamalarda en verimli yakıt hücresi olacağı düşünülmektedir. KOYH'ler yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için doğal gazın ve diğer yakıtların hidrojene dönüşmesi için dışarıdan ısı veya buhar verilmesine gerek yoktur. Yüksek sıcaklıktaki hücre içerisindeki yakıt, hidrojen ve karbon monoksit dönüştürülerek elektrik oluşumunu sağlar. Atık gazlar, elektriksel verimi arttırmak için bir gaz türbinine gönderilir. Bu tür hibrid sistemlerde verim %70'lere kadar çıkabilir. Katı oksit yakıt hücreleri genellikle, seramikten ve 1000°C'de oksijen iyonlarının hareketli olduğu bir elektrolitten oluşmaktadır. Hücre üretimi zor ve maliyeti oldukça yüksektir.

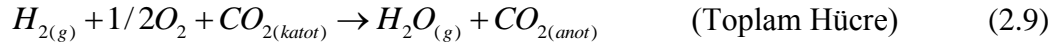
Hava elektrodunda, oksijen bir dış devre aracılığıyla sağlanan elektronlar ile reaksiyona girerek oksijen iyonları (O_2^{2-}) formuna dönüşmektedir. Negatif yüke sahip bu iyonlar, elektrolitten geçerek pozitif elektroda doğru hareket etmeye başlarlar. Bu sırada, anoda hidrojen ve karbon monoksit beslenmektedir. Anoda ulaşan oksijen iyonları, hidrojen ve karbon monoksit ile reaksiyon vererek su ve karbondioksit oluşturur ve serbest elektronlar açığa çıkmaktadır[7]. Yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar;



2.4.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Erimiş karbonat yakıt hücreleri yüksek verimlilikleri, kW başına daha düşük ilk yatırım ve daha küçük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (680°C) sahip olmaları nedeniyle, elektrik hizmetleri ihtiyacını karşılamak için özellikle uygundur. Güç üretim verimlilikleri %50 civarındadır. $LiKCO_3$ ve $LiNaCO_3$ gibi karbonatlar, eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılır.

EKYH’de yakıt olarak doğal gaz kullanıldığı gibi, kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da kullanılabilir[7]. EKYH’de gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



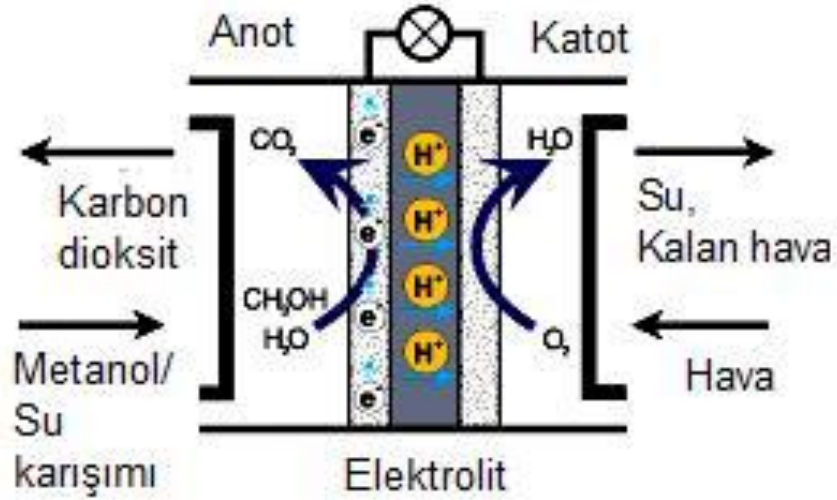
2.4.4. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanıldığı alkali yakıt hücresinin yakıt elektrodunda, hidrojen molekülleri elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşmektedir. Açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, potasyum hidroksit elektrolitten taşınarak yakıt elektroduna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek suyu oluşturmaktadır. AYH’nin işletim sıcaklığı 80°C civarında olup güç üretim verimlilikleri %42-73 arasında değişmektedir[7]. Bu yakıt hücresi türünde elektrotlarda gerçekleşen tüm reaksiyonlar aşağıda sunulmuştur;



2.4.5 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

DMYH, PEM yakıt hücrelerinin bir çeşidi olup, yakıt olarak hidrojen yerine metanol kullanılmaktadır. Proton değişim membranlarının kullanıldığı DMYH, bir ön reformlamaya ve PEMYH’de olduğu gibi yüksek hacimde hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duymadan, metanolün doğrudan kullanımına olanak sağladığından düşük sıcaklıklarda çalışmaları da mümkündür[8].



Şekil 2.3: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

Şekil 2.11’ de basit bir gösterimi verilen DMYH’nin çalışma prensibi PEM yakıt hücrelerine benzemektedir. Katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımının anot üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonu sonucu proton, elektron ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar seçici geçirgen olan polimer elektrolit membran boyunca katot tarafına doğru göç eder ve burada havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır[3]. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen elektronlar, iletken tel ile oluşturulan dış devre geriliminin oluşmasını sağlar ve elektrik üretimine neden olurlar. DMYH uygulamalarında anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar sırasıyla aşağıdaki gibidir:

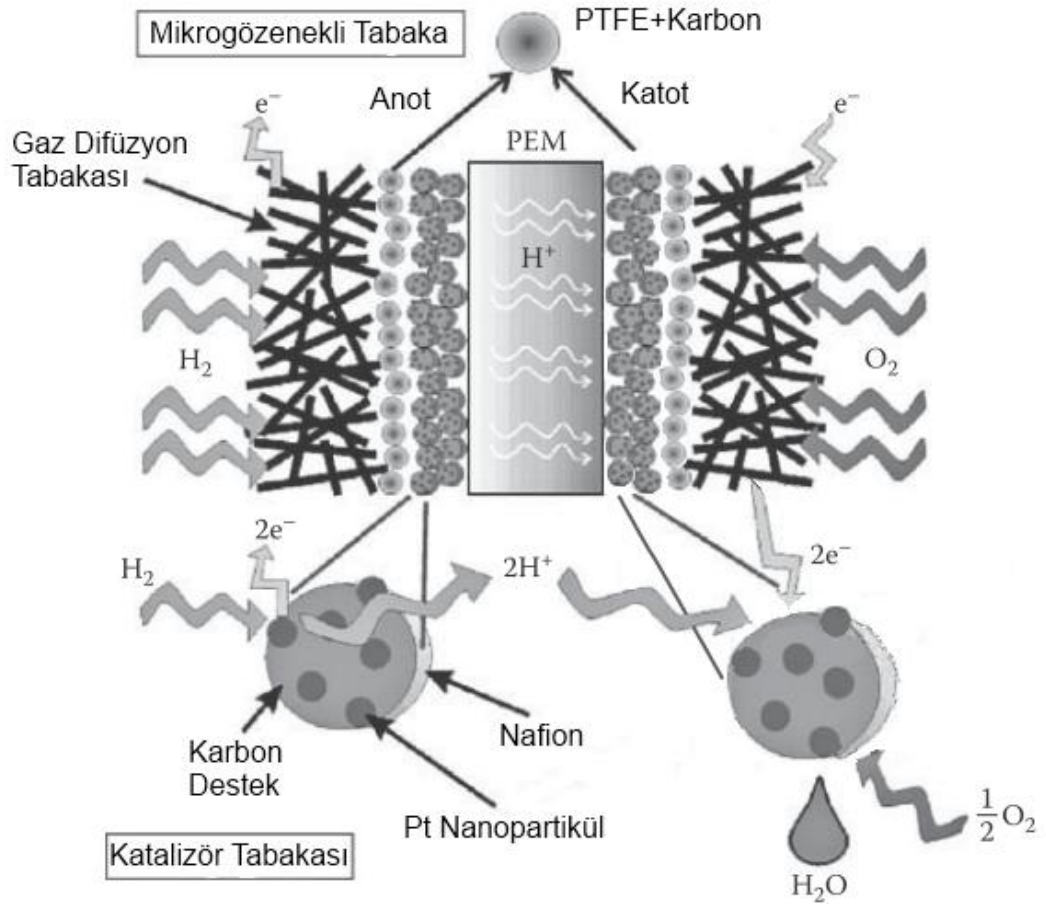


DMYH için çalışma sıcaklığı 50-100°C arasında olup bu düşük sıcaklık aralığı, küçük ve orta ölçekli uygulamalar için DMYH’leri çekici hale getirmektedir. Günümüzde, pratikte elde edilen verim %45 civarında iken, hedeflenen verim %55 civarındadır[9].

2.4.6 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

Proton iletken bir membranın elektrolit olarak kullanıldığı polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin verimli çalışma sıcaklığı aralığı 60-80°C aralığındadır. Düşük sıcaklıklarda aktif olan platin katalizörü bu tip yakıt hücrelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Anot tarafına gelen yakıt (genellikle hidrojen) platin katalizörlüğünde proton ve elektronlarına ayrılmaktadır. Protonlar elektrolit boyunca taşınarak elektronlar da bir dış devre üzerinden katot tarafına taşınmaktadır. Bu esnada dış devrede oluşan elektron hareketi elektrik akımını meydana getirmektedir. Katot tarafına gelen elektron, proton ve oksitleyici gaz (genellikle oksijen) birleşerek su ve ısı açığa çıkarmaktadır. Bu tip bir hücrenin göreceli olarak düşük sıcaklıklarda daha verimli çalışabilmesi için yüksek oranda nemliliğe sahip olması gerekmektedir. PEMYH'de elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:





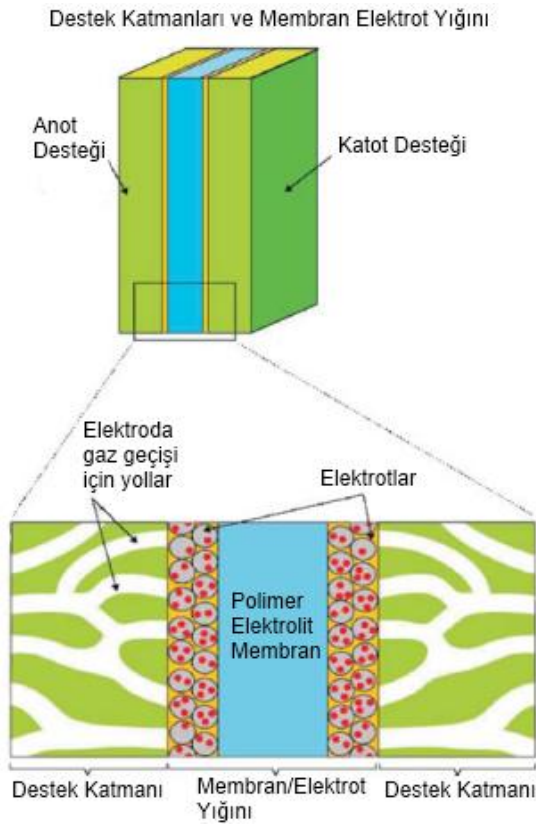
Şekil 2.4: PEM tipi yakıt hücresinin şematik bir gösterimi[10]

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra, uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemler için geliştirilmiştir. Şekil 2.4’de polimer elektrolit membran yakıt hücresinin kısımlarını ve gerçekleşen olayları gösteren bir gösterim sunulmuştur. Şekil 2.4’te gösterildiği üzere gaz difüzyon tabakası üzerine gelen reaktan gazlar gaz difüzyon tabakası ve nem dengesinin sağlamak amaçlı PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabaka boyunca homojen bir şekilde dağılarak katalizör tabakasına ulaşmaktadır. Katalizör tabakası üzerinde elektrolit, katalizör ve gazın temas ettiği noktada (üç faz sınırı) indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Elektrolit boyunca anot tarafından katot tarafına proton taşınımı gerçekleşmektedir.

2.5. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ

2.5.1. Polimer Membran Yakıt Hücresi Bileşenleri

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin kalbini oluşturan membran-elektrot yığını (Membrane-Electrode Assembly) 5 kısımdan oluşmaktadır. Bunlar yığının merkezinde yer alan proton iletken membran, membrana temas halinde anot ve katot elektroları ile anot ve katot elektrotlarını destekleyen gaz difüzyon tabakalarıdır (Şekil 2.5). Bu bileşenlerin dışında en dışta sızdırmazlık contaları ve çift kutuplu tabakalar yer almaktadır.



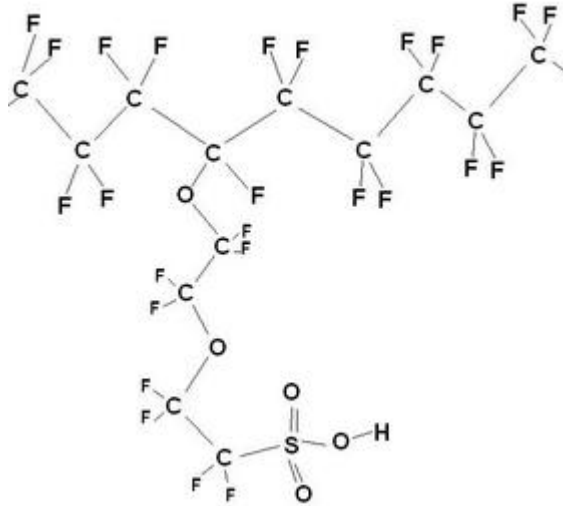
Şekil 2.5: Bir Membran/Elektrot Yığınının Genişletilmiş Kesit Görüntüsünde Yapısal Detayların Görünümü[11]

2.5.1.1. Polimer Elektrolit Membran

PEM yakıt hücrelerinin en önemli kısmını proton iletim özelliğine sahip polimer esaslı membranlar oluşturmaktadır. Membranın yakıt hücresindeki görevi, protonu anot bölgesinden katot bölgesine en yüksek hız ve verimde iletmektir. Hidrojen molekülü, asidik membran üzerindeki aktif siteler (genellikle sülfonik asit grupları) ile platinin temas ettiği bölgelerde elektronunu verir ve proton haline dönüşmektedir. Takiben, membranın yapısındaki su molekülleri açığa çıkan proton ile zayıf bağlar oluşturarak

hidrojen iyonunun anottan katot tarafına taşınmasını sağlamaktadır[12]. Polimer elektrolit yakıt hücrelerinde kullanılacak olan membranın proton iletimine izin vermesinin yanı sıra kısa devre olmaması için elektron iletkenlik özelliğinin bulunmaması gerekmektedir. Bunun yanı sıra membranın yakıtın geçişine izin vermemesi de gerekmektedir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde genellikle DuPont firmasına ait ticari Nafion membran kullanılmaktadır. Nafion 1960'larda DuPont çalışanı Walther Grot tarafından sentezlenmiş olup floropolimer-kopolimer esaslı sülfolanmış tetrafloretillen perfloropolimer türüdür. Ticari Nafion ürünün kimyasal yapısına ait gösterim Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Nafionun kimyasal yapısı

Nafion'un teflon esaslı polimer omurgası ile sülfonik asit grubunun kombinasyonuyla şu özellikler ön plana çıkmaktadır:

- Nafion iyon iletken bir malzemedir. Katyon değişim polimeri olarak kullanılabilir.
- Birçok polimere kıyasla teflonda olduğu gibi Nafion göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda çalışabilir.
- Teflon ana omurgasının ucuna bağlanmış olan sülfonik asit grupları Nafion'u proton iletken bir polimer haline getirmektedir.
- Nafion suya karşı çok seçici ve geçirgendir. Yapıdaki sülfonik asit gruplarının suya karşı ilgisi olması Nafion' a iyi bir absorplama özelliği katar. Sülfonik asit

grupları arasındaki etkileşim su moleküllerinin membran boyunca hızla hareket etmesini sağlamaktadır.

- Teflon gibi Nafion'da kimyasal saldırılara karşı dayanıklılık göstermektedir. DuPont firmasına göre sadece alkali metaller (özellikle sodyum) normal basınç ve sıcaklıklarda Nafion' a etki edebilir. Bunun anlamı Nafion çalışma ortamında kimyasal olarak parçalanmaz veya aşınmaz[13].

Nafion membranda evrensel olarak kabul edilen iki tip proton iletim transferi söz konusudur: a) Taşıyıcı mekanizma b) Yapısal mekanizma[14] Taşıyıcı mekanizmasında protonun bir su molekülü üzerinde anottan katoda doğru taşınmaktadır[15].

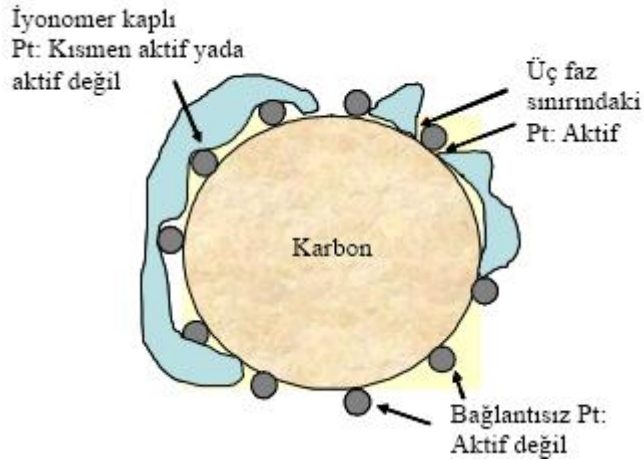
Yapısal mekanizmaya göre protonlar, zayıf hidrojen bağları ile bir su molekülünden diğerine sıçrayarak (hopping) elektrolit boyunca taşınmakta ve böylece proton transferi gerçekleşmektedir[16].

2.5.1.2. Elektrot-Katalizör Tabakası

Membran ile destek katmanı arasında kalan tabakadır. Bu tabaka elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği kısımda olup katalizör tabakası 5-50 µm kalınlığındadır ve 2-4 nm çapında platin (Pt) kristaller içermektedir[17]. Elektrot tabakası hem doğrudan membran yüzeyine hem de gözenekli destek tabakası üzerine uygulanabilir. Elektrot tabakasının membran ile temas derecesi son derece önemli olup verimli bir proton iletimi için önemli unsurdur. Genellikle karbon destek üzerinde Pt katalizörü kullanılmaktadır. Platin katalizörünün pahalı olmasından dolayı performansı düşürmeden katalizör tabakasındaki katalizör miktarını düşürebilmek için pek çok çalışma gerçekleştirilmektedir[6,18]. PEM yakıt hücrelerinin gelişiminin ilk zamanlarında yaklaşık 28 mg.cm⁻² Pt katalizörü kullanılırken bu değer 1990'larda destek kullanılmasıyla beraber 0.3-0.4 mg.cm⁻² civarına indilebilmiştir. Elektrotta önemli olan katalizör miktarından ziyade katalizör yüzey alanıdır. Genellikle kullanılan katalizör destek malzemesi Vulcan XC72' dir. Bunun yanında Black Pearls BP 2000 ya da Chevron Shavinigan destek malzemeleri de kullanılmıştır[1].

PEM yakıt hücresinin performansı başlıca elektrot yapısına bağlı olup performansı arttırmak için iyi bir üç faz sınırının oluşturulması gereklidir[19]. Üç faz sınırı elektrolit, katalizör ve reaktan gazın temas ettiği noktadır. Elektronlar, Pt katalizörüne destek olan elektrik iletken malzeme aracılığıyla iletilirler. Protonlar ise iyonomer aracılığıyla

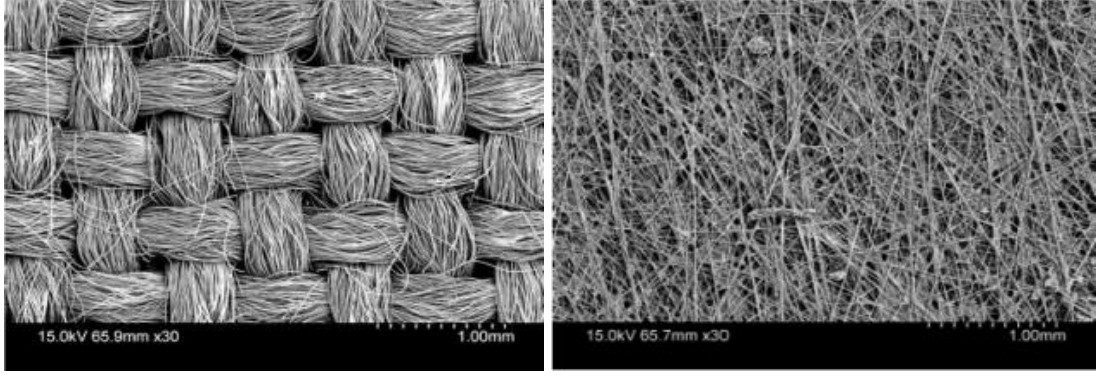
taşınırlar. Bu yüzden katalizör destek tabakasının yanı sıra iyonomer ile temas halinde olmalıdır. Aynı zamanda elektrodun gazların reaksiyon alanına taşınması ve oluşan suyun uzaklaştırılması için gözenekli yapıda olması gerekmektedir. Aksi takdirde gazların iletimine karşı ekstra bir direnç oluşur ve elektrotta su baskını oluşabilir[1]. Şekil 2.7’de üç faz sınırı içerisindeki aktif ve aktif olmayan Pt katalizörleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Üç faz sınırının gösterimi

2.5.1.3. Gaz Difüzyon Tabakaları

Karbon kumaş veya karbon kağıttan oluşan bu tabakanın asıl amacı gazların katalizör yüzeyine homojen olarak dağıtmaktır (Şekil 2.8). Aynı zamanda gaz difüzyon tabakaları katot katalizöründe oluşan suyun uzaklaştırılmasını anot katalizörünün ise iyonomerin aktif rol alabilmesi için nemli tutulmasını sağlar. Anot katalizöründe oluşan elektronun çift kutuplu tabakaya ve yine aynı elektronun katot tarafında katalizör tabakasına iletilmesini sağlar. Bu nedenle gaz difüzyon tabakalarının iyi elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir[20].



Şekil 2.8 : E-TEK E-CCC1-060 karbon kumaş ve TORAY-H-090 karbon kağıt gaz difüzyon tabakalarının SEM görüntüleri[21]

Gaz difüzyon tabakaları ortamdaki suyun uzaklaştırılması için çeşitli yüzdelerde (%5-%30) teflon ile yüklenmektedir. Bu işlem teflon çözeltisi içerisine daldırılmış olan gaz difüzyon tabakalarının sinterlenmesiyle gerçekleşmektedir. Çeşitli markaların gaz difüzyon tabakalarının kalınlıkları 0.017-0.04 cm, yoğunlukları 0.21-0.73 g/cm³ ve gözeneklilikleri %70-80 aralıklarında değişmektedir[22]. Hem anot hem de katotta gaz difüzyon tabakalarının nemlendirme ve oluşan su ile makro gözeneklerinin tıkanmaması için mikro gözeneklere sahip karbon ile doldurulmaktadır. Teflon çözeltisi ve karbon ile hazırlanan bu yapıya mikro gözenekli tabaka adı verilir. Mikro gözenekli tabaka gaz difüzyon tabakası üzerine spreyleme, şerit döküm, elek baskı ve fırça ile tatbik edilebilir[23].

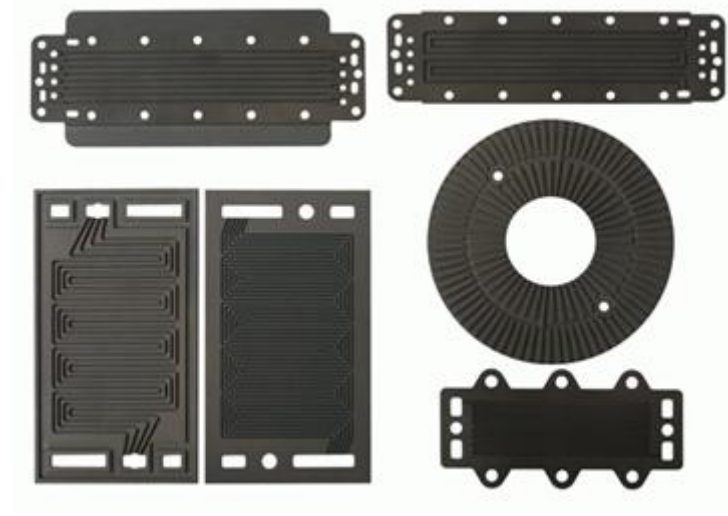
2.5.1.4. Çift Kutuplu Tabakalar

Çift kutuplu tabakalar anot ve katot gaz difüzyon tabakalarının dış yüzeyinde bulunmaktadır. Yakıt hücresinde çift kutuplu tabaka olarak genellikle reaksiyon ortamına dayanımı olan grafit kullanılmaktadır. Çift kutuplu tabakalar tek hücre ve yığın hücrelerde şu görevleri yerine getirmektedir:

- Gaz difüzyon tabakaları üzerinde yakıt ve havanın homojen olarak dağıtır,
- Aktif alanda oluşan fazla ısının uzaklaştırılması,
- Yığın yakıt hücresinde elektronların bir hücreden diğerine iletilmesi ve
- Gaz kaçağının engellenmesi.

Çift kutuplu tabakaların seçiminde göz önünde bulundurulması gereken başlıca özellikler üstün elektrik iletimi, yüksek kimyasal dayanım, düşük hacim ve ağırlık ile iyi ısı iletkenliktir. Bu doğrultuda günümüzde çift kutuplu tabakaların üretiminde çeşitli

malzemeler (grafit, karbon kompozit polimerler, metal levhalar, esnek grafit yapraklar) kullanılmaktadır[24].

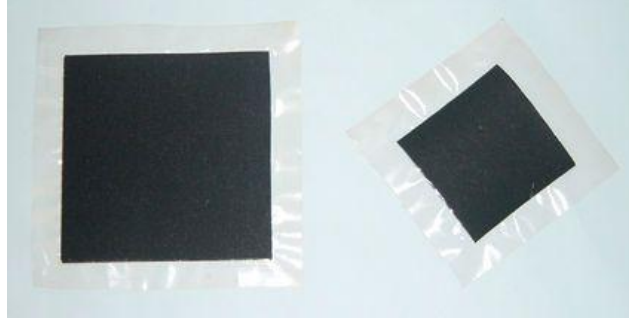


Şekil 2.9: Çift kutuplu tabakalardan bazıları

Çift kutuplu tabakalara ve üzerinde işlenmiş gaz akış kanallarına ait bir gösterim Şekil 2.9'da sunulmuştur.

2.5.2. Membran-Elektrot Yığılı (MEY)

Yakıt hücresinin performansı başlıca MEY'in kalitesine bağlı olarak değiştiğinden membran-elektrot yığılı PEM yakıt hücresinin kalbi olarak tanımlanabilir. MEY'in performansı, kullanılan membranın ve gaz difüzyon tabakasının kalınlığı, kalitesi ve tipine, elektrotlarda kullanılan yapıştırıcı tipine ve hazırlama koşullarına bağlıdır[25]. Yine, performansın ana belirleyicisi olmasından ötürü MEY yakıt hücresinin en maliyetli kısmını oluşturmaktadır. MEY yapısında maliyeti düşürmenin yolu kullanılan platin katalizör miktarının performans kaybına neden olmadan düşürülmesidir. Katalizörün membran veya gaz difüzyon tabakası yüzeyinde daha iyi dağıtılması ve dolayısıyla üç faz sınırının arttırılması ve reaksiyon alanlarındaki direncin azaltılmasıyla hücre performansının arttırılması gerçekleştirilmektedir[25]. Ancak bu tür uygulamaların realize edilmesi için daha büyük alanlarda daha düşük maliyet ve daha kısa sürelerde MEY hazırlanması gerekmektedir[26]. Şekil 2.10'da örnek bir MEY sunulmuştur.



Şekil 2.10: Membran Elektrot Yığını

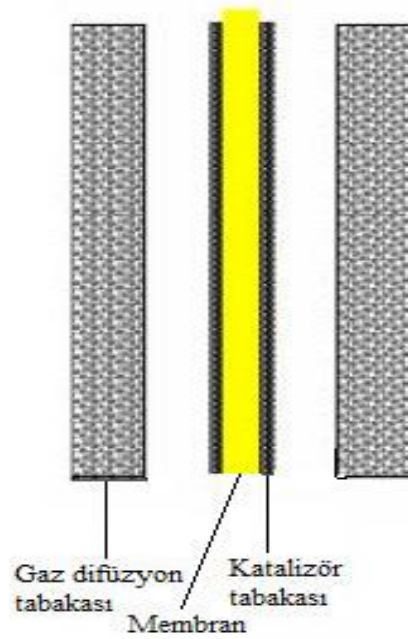
Toz tekniği ve tozsuz teknik olmak üzere iki tip MEY hazırlama tekniği bulunmaktadır. Elektroforetik çökeltme, emdirme-indirgeme, saçılım ile yükleme tozsuz tekniğin önemli örnekleridir. Fırça ile sürme, püskürtme ve sıyırma ise toz tekniğinin örnekleridir. Bu teknikler ile hem membran hem de gaz difüzyon tabakaları üzerine katalizör yüklemesi yapılmaktadır. Toz tekniği tozsuz tekniğe nazaran daha düşük katalizör verimi elde edilmesini sağlmasına rağmen katalizör hazırlama maliyetinin düşük olması, süreç ve kolaylık yönünden üstünlük sağlamaktadır[5].

MEY yapısı hazırlanan katalizör mürekkebinin tatbik edildiği yer olarak ikiye ayrılır:

- Membran esaslı elektrot
- Gaz difüzyon katmanı esaslı elektrot

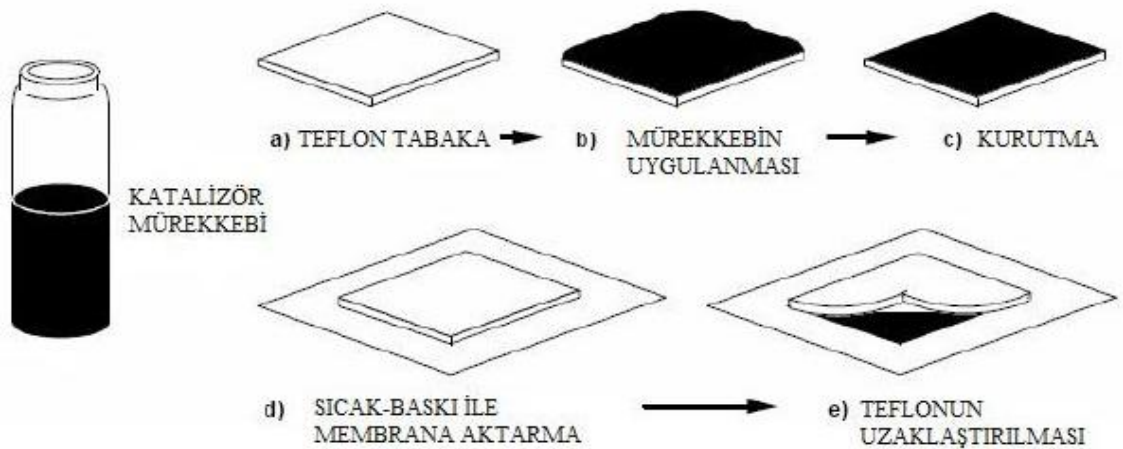
2.5.2.1. Membran Esaslı Elektrot

Literatürde katalizör kaplı membran (KKM) olarak da bilinen bu yöntem anot ve katot elektrotlarının membran yüzeyinde oluşturulması esasına dayanmaktadır. Püskürtme veya fırça ile sürme ile katalizör mürekkebi membran yüzeyine aktarılmaktadır.



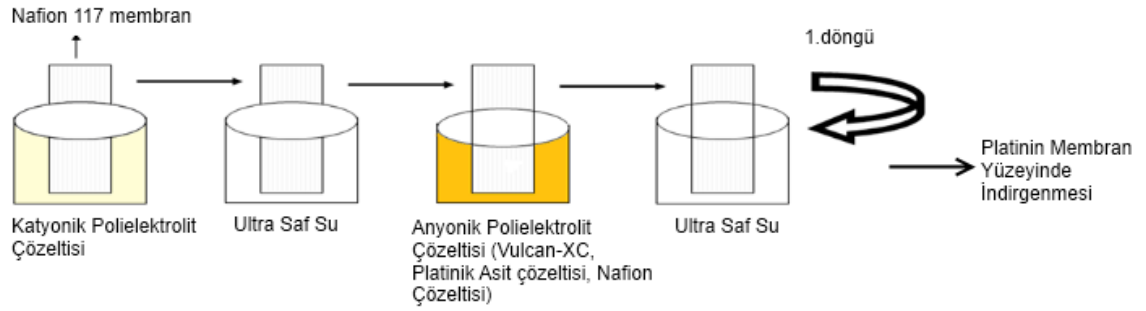
Şekil 2.11: Membran esaslı metot ile hazırlanan MEA[27]

Bunun yanı sıra sıyırma metodu (decal) da literatürde sıkça incelenen bir başka membrana katalizör yükleme yöntemidir[28]. Bu yöntemde pürüzsüz ve düzgün bir teflon veya poliimid yüzey üzerine püskürtme veya elek baskı yöntemiyle katalizör mürekkebi uygulanmaktadır. Daha sonra kurutulan levha üzerinden sıcak baskı uygulanarak katalizör membrana transfer edilmektedir. Son adım olarak da iki gaz difüzyon tabakası arasına alınan katalizör yüklenmiş membran ile yine sıcak baskı yapılarak MEY yapısı oluşturulmaktadır. Şekil 2.12’de katalizör tabakalarını membrana aktarma süreci şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Katalizör tabakasının membrana aktarılmasının şematik gösterimi[27]

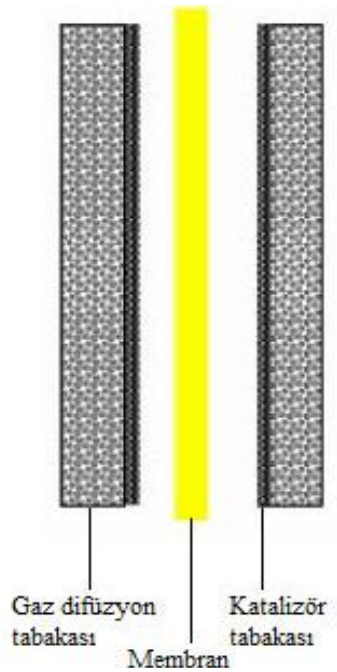
Katalizör kaplı membranların hazırlanmasına yönelik önemli bir çalışma grubumuz tarafından yapılmış olup katalizörün membran yüzeyine tabakalı kaplama (LbL, Layer-by-Layer) yöntemi ile yüklenmesi esas alınmıştır. Bu çalışmanın şematik gösterimi Şekil 2.13'te sunulmuştur.



Şekil 2.13: LbL yöntemi ile katalizör kaplı membran hazırlanması[18]

2.5.2.2. Gaz Difüzyon Katmanı Esaslı Elektrot

Bu yöntem katalizör mürekkebinin doğrudan gaz difüzyon tabakası üzerine uygulanmasını kapsamaktadır (Şekil 2.14). Yöntemin avantajı elektrotun daha kolay bir şekilde hazırlanabilmesidir. Bu yöntemde katalizör mürekkebi püskürtme veya fırça ile sürme ile gaz difüzyon tabakasına yüklenebilmektedir[29-31].



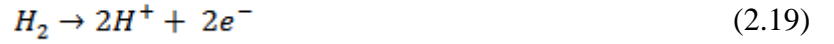
Şekil 2.14: Gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan MEA[27]

2.5.3. Yakıt Hücresi Kimyası ve Termodinamikleri

2.5.3.1. Temel Reaksiyonlar

PEMYH’de anot ve katot tarafında gerçekleşen anlık kimyasal reaksiyonlar şunlardır:

Anot;



Katot;



Toplam Reaksiyon;



2.5.3.2. Reaksiyon Isısı

Yakıt hücresindeki toplam reaksiyon aslında hidrojenin yanma reaksiyonudur. Hidrojenin yanma reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur.



Bir reaksiyonun entalpisi reaksiyon ürünlerinin ve reaktanların oluşum ısıları farkıdır.

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - 1/2(h_f)_{O_2} \quad (2.23)$$

Suyun oluşum entalpisi 25°C’ de -286 kJ.mol⁻¹, hidrojen ve oksijenin oluşum entalpileri 0’ dır.

$$\Delta H = -286 \text{ kJ.mol}^{-1} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (2.24)$$

Reaksiyon entalpisinin negatif işaretli olması reaksiyonun ekzotermik yani ısı veren bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bu denklem 25°C ve atmosferik basınç için geçerli olup reaktanlar gaz ve oluşan su sıvı formundadır[1].

2.5.3.3. Hidrojenin Isıl Değeri

Hidrojenin yanma reaksiyonunun entalpisi hidrojenin ısıl değeri olarak da tanımlanmaktadır. Eğer bir mol hidrojen ve yarım mol oksijen bir kapalı kalorimetrik kaba konulur, reaksiyon başlatılır, daha sonra reaksiyon ortamı 25°C ve atmosfer koşullarına getirilirse ortamda sadece sıvı halde su bulunur. Ölçümler 286 kJ.mol⁻¹ ısı açığa çıktığını göstermektedir. Bu değer hidrojenin yüksek ısıl değeri olarak tanımlanmaktadır. Fakat aynı kalorimetrik kaptaki bir mol hidrojen üzerinde oksijenin veya havanın fazlası gönderilerek reaksiyon başlatılır ve sıcaklık 25°C, basınç atmosferik şartlara getirilirse ölçülen açığa çıkan ısı miktarı 241 kJ.mol⁻¹’dür. Bu değer için hidrojenin düşük ısıl değeri olarak tanımlanır ve bu durumda 45 kJ.mol⁻¹ ısı suyun buharlaşması için harcanmıştır[1].

2.5.3.4. Teorik Elektrik İşi

Hidrojenin ısıl değeri yakıt hücresine enerji girişinin bir ölçüsüdür. Bu değer yakıt hücresinden elde edilebilecek en yüksek enerji (ısıl) değeridir. Fakat her reaksiyonda olduğu gibi oluşan entropi ortaya çıkan bütün enerjinin kullanışlı enerji yani elektrik enerjisine dönüşmesine engel olmaktadır. Hidrojenin ısıl değerinin elektriğe dönüştürülebilir kısmı Gibbs serbest enerjisine karşılık gelmektedir. Buna göre;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.25)$$

Diğer bir ifadeyle entropi oluşumundan enerji dönüşümünde tersinmez kayıplar meydana gelmektedir. Entropi farkı, entalpide olduğu gibi ürünler ve reaktanlar arasındaki entropi farklarından kaynaklanmaktadır.

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - 1/2(s_f)_{O_2} \quad (2.26)$$

Böylece 25°C’de 286,02 kJ.mol⁻¹ enerjinin 237,34 kJ.mol⁻¹ kadar enerji elektrik enerjisine geri kalanı da ısı enerjisine dönüştüğü termodinamik açıdan beklenmektedir.

2.5.3.5. Teorik Yakıt Hücresi Potansiyeli

Genel anlamda elektrik işi, yük ve potansiyelin sonucudur.

$$W_{el} = q \cdot E \quad (2.27)$$

$W_{el} = \text{Elektrik işi (J.mol}^{-1}\text{)}$

$q = \text{Yük (Coulomb.mol}^{-1}\text{)}$

$E = \text{Potansiyel (Volt)}$

Yakıt hücresi reaksiyonunda harcanan bir mol H_2 için transfer edilen toplam yük:

$$q = n \cdot N_{Avg} \cdot q_{el} \quad (2.28)$$

$n = \text{molekül başına elektron sayısı (H}_2\text{ için 2' dir)}$

$$N_{avg} = \text{Avogadro sayısı} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ molekül}}{\text{mol}}$$

$$q_{el} = 1 \text{ elektronun yükü} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb.elektron}^{-1}$$

Bir mol elektronun sahip olduğu yük Faraday sabiti olarak bilinmektedir.

$$F = 96,485 \text{ Coulombs.elektron} - \text{mol}^{-1}$$

Bu durumda elektrik işi:

$$W_{el} = n \cdot F \cdot E \quad (2.29)$$

Yakıt hücresinden elde edilen maksimum elektrik enerjisi Gibbs serbest enerjisine eşit olduğu için:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.30)$$

Bu durumda yakıt hücresinin teorik potansiyeli:

$$E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} = \frac{237,340 \text{ J.mol}^{-1}}{2,96,485 \text{ C.mol}^{-1}} = 1,23 \text{ Volt} \quad (2.31)$$

2.5.3.6. Yakıt Hücresi Verimliliği

Enerji dönüşü cihazlarında verim, kullanışlı enerjinin sisteme giren enerjiye oranıdır. Yakıt hücresinde kullanışlı enerji elektrik enerjisi ve sisteme giren enerji hidrojenin ısı değeri olmaktadır. Bütün Gibbs serbest enerjisi elektrik enerjisine çevrildiğinde yakıt hücresinin maksimum teorik enerji verimi:

$$\eta = \frac{237,04}{286,02} = \%83$$

Yakıt hücresinin çalışma voltajının ideal voltaja oranı ideal voltaja göre verimi vermektedir:

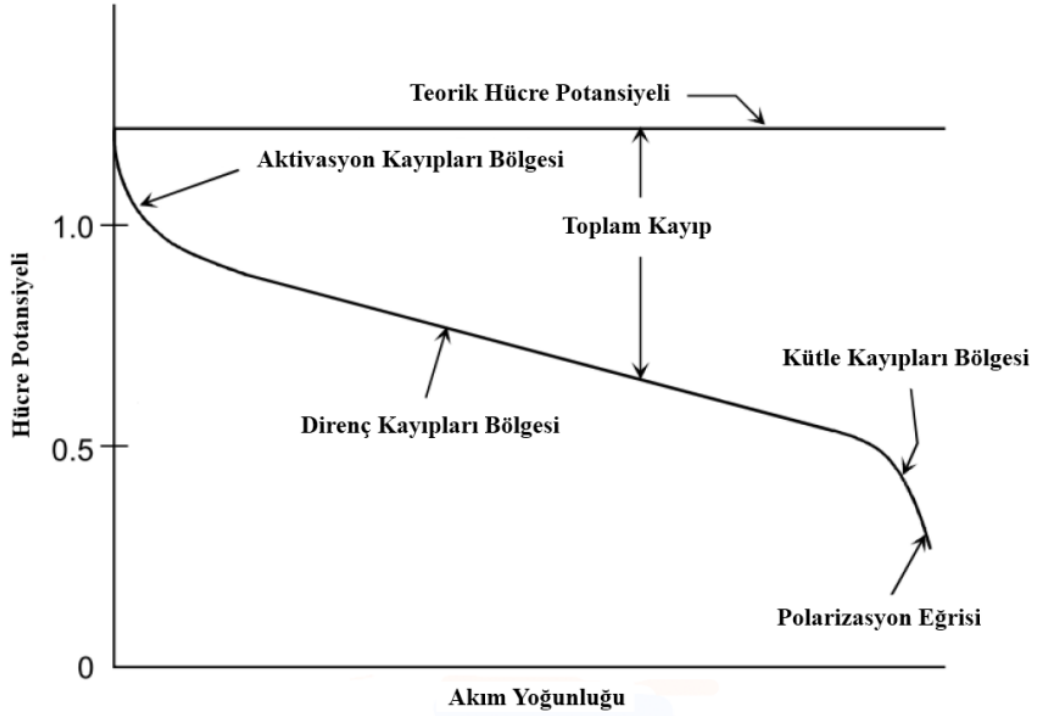
$$\eta = \frac{V_{\text{çalışma}}}{V_{\text{ideal}}} \quad (2.32)$$

2.5.3.7 Voltaj Kayıpları

Yakıt hücresi uygulamalarında anot ve katot elektrotlarının bir dış devre ile bağlanmadığı sürece elektrik akımı üretilmemektedir. Bu esnada hücrenin potansiyeli teorik potansiyel değere en yakın değerde olmaktadır. Bu potansiyel değerine açık devre voltajı denmektedir. Bu değer genellikle teorik değerden düşüktür. Yakıt hücresinde akım üretilmediği durumlarda da voltaj kayıpları meydana gelmektedir ki bu durum voltaj kayıpları ile açıklanmaktadır. Voltaj kayıplarının başlıca sebepleri şunlardır:

- Elektrokimyasal reaksiyonları kinetiği,
- Elektronik ve iyonik dirençler,
- Reaktanları reaksiyon alanına taşınımındaki zorluklar,
- Kısa devre ve
- Reaktanların karşı elektroda geçmesi.

Bu voltaj kayıpları polarizasyon olarak adlandırılmakta olup elektrot potansiyeli ile denge potansiyeli arasındaki farklılık şeklinde tanımlanmaktadır. Yakıt hücresinde oluşan kayıplar üç ana başlık altında toplanabilir: (i) Bu polarizasyon kayıpları aktivasyon kayıpları, (ii) direnç kayıpları ve (iii) kütle kayıpları. Bu kayıpların Şekil 2.15'te polarizasyon eğrisi üzerinde gösterimi yapılmıştır.



Şekil 2.15: Yakıt Hücresi Polarizasyon Eğrisi (I-V)[6]

1) *Aktivasyon Polarizasyonu*: Elektrokimyasal reaksiyonların devam edebilmesi için denge voltajından farklılıkları oluşması gerekmektedir. Yakıt hücresindeki bu voltaj farklılığına aktivasyon polarizasyonu (voltaj kaybı) denilmektedir ve yavaş elektrot kinetikleriyle ilişkilidir[1]. Aktivasyon polarizasyonu katalitik yüzeyde elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini yenmek için gerekli olan aşırı potansiyeldir. Diğer bir ifadeyle, fiziksel anlamda reaksiyonun başlaması için gerekli olan voltajdır. Bu voltaj kaybının bir benzeri de içten yanmalı motorlarda gerçekleşmektedir. Yakıt ve oksijenin reaksiyonun başlaması için ateşleme yapılması gerekmektedir. Buradaki ateşleme enerjisi elektrokimyasal reaksiyondaki voltaj kaybına benzetilebilir. Aktivasyon polarizasyonunu etkileyen faktörler şunlardır:

- Reaksiyon mekanizması,
- Katalizör türü,
- Katalizör tabakasının yapısı,
- Operasyon koşulları (sıcaklık, gaz debisi vb.),
- Safsızlıklar ve zehirlenmeler,
- Ürünlerin derişimleri ve

- Çalışma süresi[32].

2) *Ohmik Polarizasyon*: Ohmik polarizasyon elektrolit boyunca iyonların hareketine ve elektrot ve dış devrede elektronların hareketine gösterilen dirençten kaynaklanmaktadır. Bu kayıplar Ohm yasasına göre tanımlanmaktadır. Membrandaki iyonik iletkenlik değerinin yüksek olması, hücrede ki ohmik polarizasyon kayıplarını minimize ettiği için özellikle istenmektedir.

$$\Delta V_{ohm} = i \cdot R_i \quad (2.33)$$

$i = \text{Akım yoğunluğu, } A \cdot cm^{-2}$

$R_i = \text{Toplam hücre direnci (elektronik, iyonik ve temas dirençleri, } \Omega \cdot cm^{-2})$

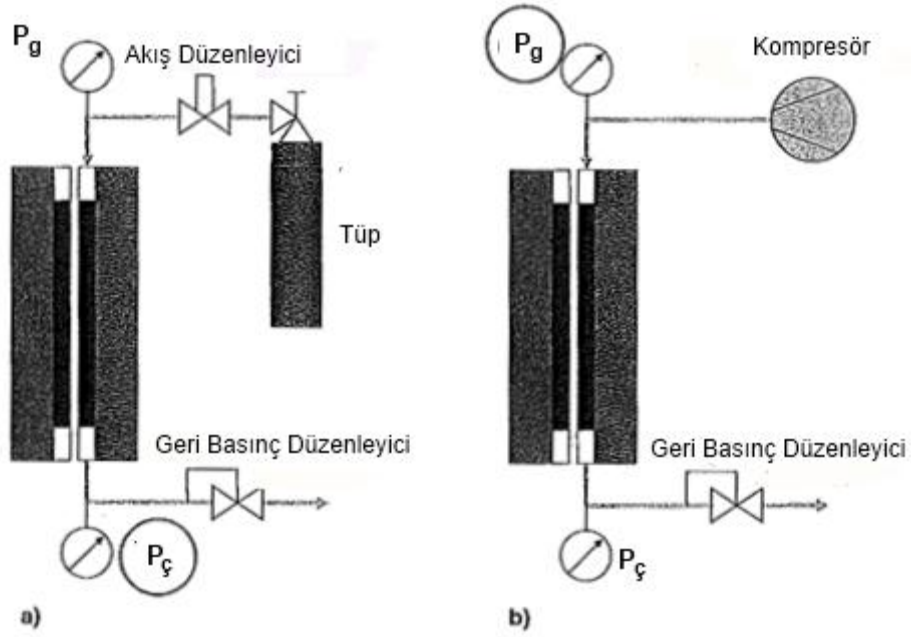
3) *Kütle Polarizasyonu*: kütle polarizasyonu anot ve katot elektrotları yüzeyinde hızlı elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesiyle meydana gelmektedir. Bu nedenle kütle polarizasyonu polarizasyon eğrisinde yüksek akım bölgelerinde belirlemektedir. Elektrot yüzeyinde reaktan tüketim hızı reaktanın o bölgeye taşınım hızını geçtiği takdirde elektrot yüzeyinde bütün reaktanlar tükenmektedir. Bu anda üretilen akıma limit akım yoğunluğu denilmektedir[1].

2.5.4. Tek Hücre İşletim Koşulları Değişkenleri

2.5.4.1. Basınç

Yakıt hücresi atmosferik veya yüksek basınçtaki gazlar beslenerek çalıştırılabilir. Termodinamik olarak yüksek basınçta çalışıldığında hücre voltajı artmasına rağmen basınç oluşturmak için harcanan güç göz önüne alındığında bu durum biraz daha karışık hale gelebilmektedir. Ayrıca basıncın etkisi su yönetimiyle de ilgili olduğundan sistemden sisteme değişiklik gösterebilmektedir.

Reaktan gazların genellikle giriş basınçları hesaplanamadığında anot ve katot çıkışına bağlanan bir geri basınç düzenleyicisi ile basınçları ayarlanabilir. Aynı zamanda havanın bir gaz tankı yerine debisi ayarlanabilir bir kompresörden beslenmesi ile de basınç ayarlanabilir. Eğer herhangi bir basınç ayarlaması yoksa anot ve katot çıkış gazları doğrudan atmosfere çıkıyorsa sistemin atmosferik basınçta çalıştığı söylenebilir[1].



Şekil 2.16: Gaz basıncı kontrol üniteleri şeması

Şekil 2.16'da farklı basınç ayarlama tipleri şematik olarak gösterilmiştir.

2.5.3.2. Sıcaklık

Genel olarak yüksek işletim sıcaklığı daha yüksek potansiyel elde edilmesini sağlamaktadır. Fakat farklı yakıt hücresi tasarımları için farklı işletim sıcaklıkları optimum sonuçları verebilmektedir. Yakıt hücresinin işletim sıcaklığı da uygulanacak basınç gibi sistem tasarımına ilgilidir. Hücre performansının yanı sıra sistem gereklilikleri özellikle boyutlar ve ısıtıcı gibi alt sistemlerinin güç gereklilikleri de hesaba katılmalıdır. Yakıt hücreleri yan ürün olarak ısı üretirler. Bu nedenle bazı tasarımlarda yakıt hücresinin sıcaklığını korumak için bir soğutma sistemi ile soğutulması gerekebilir. Soğutucu ortam su, hava veya başka bir soğutucu madde olabilir. Bazı küçük yakıt hücreleri işletim sıcaklığına ulaşabilmek için bir dış ısıtıcıya ihtiyaç duyarlar. Bu yakıt hücreleri dış yüzeyden fazlaca ısı kaybederler bu yüzden ısıtıcı gerekli olur. Bu durum pratik olmamasına karşın istenilen sıcaklıkta çalışabilmesi için kaçınılmazdır.

Yakıt hücresi sıcaklığı hücrenin girişinden çıkışına kadar farklılık gösterebilir. Bu yüzden farklı sıcaklık ölçme yöntemleri vardır:

- Hücre yüzeyinden sıcaklık ölçme,
- Çıkış gazının sıcaklığını ölçme ve

- Çıkan soğutucunun sıcaklığını ölçme[1]

2.5.3.3. Reaktan Akış Hızları

Yakıt hücresinde reaktanların giriş hızları tükenim hızlarından büyük veya eşit olmalıdır. Reaktanların harcanma ve suyun oluşum hızları Faraday kanunu ile belirlenmekte olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (2.34)$$

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (2.35)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{I}{4F} \quad (2.36)$$

\dot{N} = tükenim hızı (mol.s^{-1})

I = Akım

F = Faraday Sabiti (C. mol^{-1})

Reaktanların akış hızlarının tüketim hızlarına oranına stokiyoimerik oran denir.

$$S = \frac{\dot{N}_{giriş}}{\dot{N}_{tükenim}} = \frac{\dot{m}_{giriş}}{\dot{m}_{tükenim}} = \frac{\dot{V}_{giriş}}{\dot{V}_{tükenim}} \quad (2.37)$$

\dot{N} = Molar debi (mol.s^{-1})

\dot{m} = Kütleli debi (gr.s^{-1})

\dot{V} = Hacimsel debi (ml.s^{-1})

Yakıt kullanılabilirliği stokiyoimerik oranın tersidir.

$$\eta_{yk} = \frac{1}{S} \quad (2.38)$$

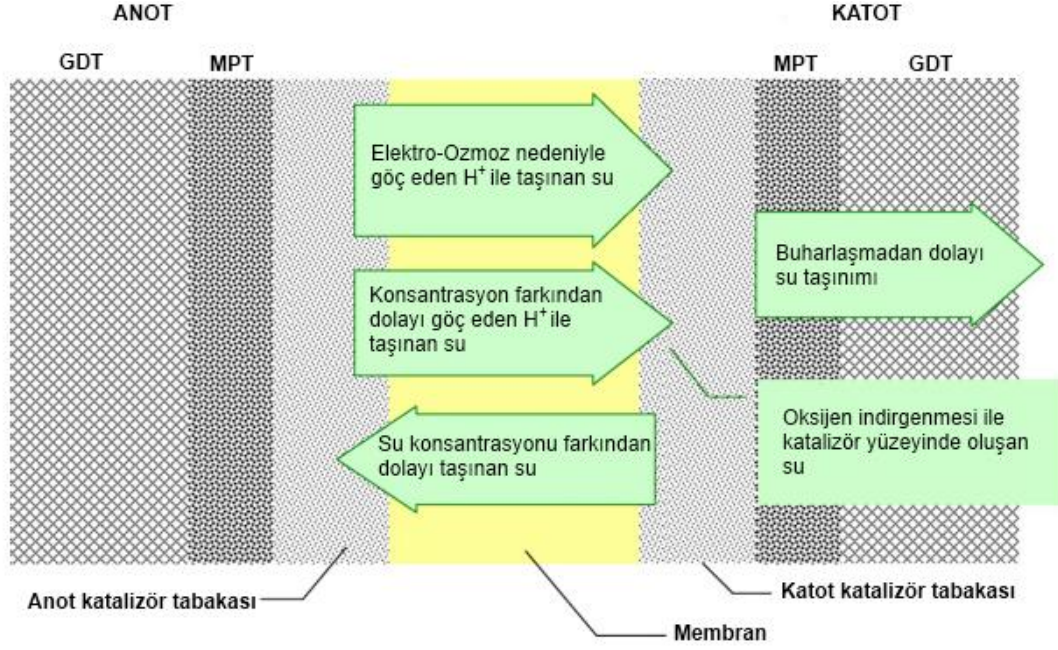
Reaktan debileri aslında dizayn değişkeleridir. Eğer akış hızı çok fazlaysa yakıt zaiyatı, eğer debi çok düşükse de performans kaybı yaşanmaktadır[1]. Bu sebeple optimize reaktan alışı hızlarının belirlenmesi gerekmektedir.

2.5.3.4. Reaktan Nemlilikleri

PEMYH'de membranın kuru halde çalışması bozunmayı hızlandırabilecek gözeneklilik oluşumu riskini yüksektir. Bunun yanı sıra aşırı su anot va katot gözenekliliğini tıkayarak kütle transfer direncini arttırarak performans kaybına neden olabilir. Bu tip yakıt hücrelerinde ilginç olan durum besleme gazları hem nemlendirilmelidir hem de hücre ortamından su uzaklaştırılmalıdır. Yapılan çalışmalarda farklı işletim parametrelerinde elde edilen veriler yetersizdir. PEMYH tipi yakıt hücresinde su yönetimini tam olarak anlayabilmek henüz mümkün değildir[33].

Membranın nemliliğini sağlamak için reaktan gazların nemlendirilerek hücre ortamına gönderilmesi gerekmektedir. Bazı durumlarda anot nemlendirmesinin daha fazla, katot nemlendirilmesinin ise daha az yapılması gerekebilir[1]. Elektrolitin tam olarak neme doygun olmaması membran boyunca proton iletkenliğinin düşmesine sebep olmaktadır.

Ayrıca katot tarafındaki oksijen indirgeme reaksiyonu da ortamdaki su miktarından etkilenmektedir. Bütün işletim koşulları için nemlendirme seviyesinin optimum şartlarda tutulmasının bir çok zorluğu bulunmaktadır. Örnek olarak düşük akım yoğunluklarında ya da açık devre voltajında oksijen indirgeme reaksiyonuyla çok az miktarda su açığa çıkmakta ve membran nemliliği azalmaktadır. Bunun yanı sıra, yüksek akım yoğunluklarında anot tarafından katot tarafına proton difüzyonuyla osmotik sürüklenen su anot tarafının kurummasına neden olur ve katot hem su sürüklenmesi hem de su üretimi nedeniyle su baskını meydana gelmektedir. Bunun gibi nedenlerden ötürü kararlı yüksek performansla çalışan polimer elektrolit yakıt hücrelerinde su yönetimi son derece önemli olup optimize koşulların her sistem için belirlenmesi gerekmektedir[34]. Şekil 2.17'de bir MEY boyunca suyun hareketi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17: MEY boyunca suyun hareketi[35]

Su içeriği su dengesi ya da suyun işletim anındaki taşınımı göz önüne alınarak belirlenmektedir. Yakıt hücresinde gerçekleşen su taşınımı olayları katotta oluşan suyun anot tarafına taşınması, nemlendirme tankları ile hücre ortamına suyun taşınması veya hücre üzerinde ya da ısınma hatlarında yoğunlaşan suyun sürüklenmesi olarak gösterilebilmektedir[6].

2.5.5. Operasyon Parametrelerinin Hücre Performansı Üzerine Etkisi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Hou ve diğ. [36] farklı operasyon şartlarında polimer elektrolit yakıt hücresinde üretilen suyun analizini yaptıkları bir çalışmada farklı nemlendirme ve hücre sıcaklıklarının hücre performansına etkilerini incelemiştirler. Bu amaçla, nemlendirme ve hücre sıcaklıklarını, 30°C, 60°C ve 90°C'ye ayarlayarak elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak bu çalışmada 90°C'de gerçekleştirilen denemede elektrotlardaki su baskını dolayısıyla oluşan kütle transfer kayıpları ve 30°C'de ise elektrolitin kurumasiyla oluşan ohmik kayıplardan ötürü en yüksek hücre performansının 60°C' de gerçekleştirilen denemede elde edildiğini saptamışlardır.

Zhang ve diğ. [37] yakıt hücresindeki su dengesinin kullanılan gazların basınçlarına, bağıl nemliliğe, hücre sıcaklığına ve reaktanların kısmi basınçlarına bağlılığını ortaya

koydukları çalışmalarında 120°C hücre sıcaklığı ve %25, 35, 50, 70, 100 bağıl nemlilikte nemlilik değerinin artmasına bağlı olarak maksimum güç yoğunluğu 0,122 W.cm⁻² den 0,572 W.cm⁻² ye yükselmiştir.

Amirinejad ve diğ. [38] yakıt olarak H₂ ve oksidan olarak saf O₂ kullanılan tek hücre sisteminde operasyon basıncı ve çalışma sıcaklıkları üzerine bir çalışma gerçekleştirerek, farklı hücre ve nemlendirme sıcaklıklarında hücre performanslarını karşılaştırmışlardır. Hücre ve nemlendirme sıcaklıkları aynı tutularak 50, 60, 70 ve 80°C sıcaklıklarında elde edilen performans testlerinin sonuçları incelenmiştir. Sonuç olarak 80°C sıcaklıktaki hücre performansını daha üstün olarak saptanmışlardır. Bunun en büyük sebebinin, yüksek sıcaklıkta membranın proton iletkenliğinin artması ve gaz difüzyon katmanındaki kütle transfer kayıplarının azalmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Wang ve diğ. [39] farklı hücre sıcaklıkları, anot ve katot sıcaklıkları, işletim basıncı gibi parametrelerin farklı kombinasyonlarının hücre performansı üzerine etkisini deneysel ve modelleme ile incelemiştirler. 50-80°C hücre sıcaklıklarında (70°C nemlendirme sıcaklığında) hücre performansının hücre sıcaklığının 50°C'den 70°C'ye giderken tüm akım yoğunluğu bölgelerinde arttığını tespit etmişlerdir. 80°C de ise düşük akım yoğunluğu bölgesinde düşük nemlilikğe bağlı olarak aktivasyon kayıplarından dolayı voltaj kaybının daha fazla olduğu görülmüştür. Yüksek akım yoğunluğu bölgesinde ise nemlenmenin artmasına bağlı olarak hücrenin performansının diğer sıcaklıklara nazaran arttığı belirlenmiştir. Anot ve katot sıcaklıklarının hücre sıcaklığı ile eşit ve 50-90°C sıcaklıklarına ayarlandığında yapılan hücre performans testlerinde sıcaklığın artmasına bağlı olarak limit akım değerinin ve arttığı saptanmıştır. Bu durumun sebebinin kütle transfer kayıplarının azalmasına bağlı olduğu belirtilmiştir.

Yan ve diğ. [40] membran boyunca su taşınımının anot ve katot nemlendirmesi ile ilişkisini gösterdikleri çalışmalarında yüksek anot nemlendirmesinin yüksek katot nemlendirmesinden daha önemli olduğunu göstermişlerdir. Yüksek akım yoğunluklarında elektro-osmotik taşınmanın geri difüzyon ile katottan anoda su taşınımını aştığı böylece anot tarafının kuruduğu öne sürülmüştür. Hidrojen gazının nemlendirmesi ile bu sorunun aşılacağını dolayısıyla anot nemlendirmesinin önemli bir

hale geldiği belirtilmiştir. Ayrıca reaktan gazların basınçlarının arttıkça hücre performansının belirgin bir şekilde arttığını tespit etmişlerdir.

Seo Sang Hern ve Lee Chang Sik [41] doğrudan metanol yakıt hücresi performans kriterlerini tespit etmek için operasyon koşullarının hücre performansı üzerine etkilerini esas alan bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada artan hücre sıcaklığının reaksiyonların hızlanması dolayısıyla performans üzerine olumlu etkisi olduğunu, oksijenin oksitleyici olarak kullanıldığı durumda 1 M metanol çözeltisinin, kuru hava kullanıldığı durumda ise 0,5 M metanol çözeltisinin en yüksek performansı verdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca 3 ml.dk⁻¹'lik anot besleme debisinin en yüksek performans değerlerinin elde edilmesinde önemli olduğunu belirtmişlerdir.

2.5.6. MEY Hazırlama Koşullarının Hücre Performansı Üzerine Etkisi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Tashima ve diğ [42] sıcak baskı sıcaklığının MEY performansına ve Nafion yapısına etkisini incelemişlerdir. 100°C'den 160°C'ye 10°C arttırma ile hazırlanan MEY'lerde baskı sıcaklığının artışıyla birlikte elde edilen MEY'in performansının arttığını tespit etmişlerdir. Buna karşın MEY'in dayanımı ve uzun süre kullanımı göz önüne alındığında 130°C'nin üzerindeki baskı sıcaklıklarında hazırlanan MEY'lerde Nafion membranın bozunmasının hızlandığı görülmüştür. Bu durumda optimum sıcaklığının 130°C olması gerektiği belirlenmiştir.

Lin ve diğ. [43] baskı sıcaklığının tek hücre performansına ve katalitik aktivite üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada 711 psi basınç ve 3 dakika baskı sürelerinde 75, 100, 125 ve 150°C'de MEY'ler hazırlanmıştır. Elde edilen akım-voltaj grafiklerinden en yüksek akım yoğunluğunu ve en düşük polarizasyon kayıplarına 125°C'de hazırlanan MEY'in kullanıldığı tek hücrede ulaşıldığı tespit edilmiştir. Denemelerde kullanılan Nafion[®]112 membranın camsı geçiş sıcaklığının 127,6°C olduğu belirlenerek MEY hazırlanırken uygulanacak sıcaklığın camsı geçiş sıcaklığına yakın olması gerektiği ifade edilmiştir.

Bayrakçeken ve diğ. [44] MEY bileşenleri ve MEY hazırlama koşulları üzerine yaptıkları bir çalışmada ticari MEY üzerine sıcak baskı işlemi uygulamışlardır. Bu

çalışmada 250, 500 ve 750 psi basınç uygulanarak hazırlanan MEY'ler hücre ortamında test edilerek uygulanan basınç arttıkça hücrenin verdiği performans değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun muhtemel sebebi olarak baskı basıncının artmasıyla gaz difüzyon tabakasının yapısının değişmesi düşünülmüştür. Basınç arttıkça gaz difüzyon tabakasının elektriksel iletkenliğinin azalması ve hidrofobikliğin azalması nedeniyle performansın azalmış olabileceği de ifade edilmiştir. Aynı çalışmada gaz difüzyon tabakalarının baskı yapmadan membran üzerinde birleştirilerek test yapılması sonucunda en yüksek performans değeri verdiği tespit edilmiştir. Fakat gaz difüzyon esaslı MEY örneklerinde baskı yapılmasının iyi performans için yeterli elektrolit-katalizör temasının sağlanması gerektiğinden zararı olduğu ifade edilmiştir. 1000 psi ve 250 psi basınç değerleri kullanılarak hazırlanan gaz difüzyon tabakası esaslı MEY'lerde basınç azalması durumunda daha üstün performans alındığı belirlenmiştir. Yüksek baskı durumunda ohmik dirençlerin performansı kötü etkilediği belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca Nafion[®]112 (50 µm) ve Nafion[®]115 (125 µm) membranları kullanılarak hazırlanan farklı kalınlıklarda MEY'lerin performansları da karşılaştırılmıştır. Nafion[®]112 ile hazırlanan MEY'in daha yüksek maksimum güç değeri vermesinin sebebi olarak kalınlığı nedeniyle daha düşük ohmik polarizasyonuna sahip olması olarak belirtilmiştir. Bunun yanı sıra genellikle PEM yakıt hücrelerinde anot tarafından katot tarafına elektro-ozmotik su sürüklenmesi nedeniyle anot tarafının kurumması sık rastlanan bir durumdur. Yine daha ince elektrolitler kullanıldığında anot ve katot nemlilikleri de aynı olduğu takdirde katot tarafındaki su oluşumundan ötürü suyun geri difüzyonunun anot tarafının kurummasını engellemesi için yeterli olduğu ifade edilmiştir.

Therdthianwong ve diğ. [45] yaptıkları bir çalışmada polimer membran yakıt hücreleri için sıcak baskı koşullarının hücre performansına etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla basınç değerleri olarak 500-1500 psi, baskı sıcaklıkları olarak 100-160°C ve baskı süreleri olarak 2 ve 5 dakikaları seçmiş ve farklı kombinasyonlar ile 8 adet MEY hazırlamışlardır. Bu örnekler arasında 100°C baskı sıcaklığında hazırlanan MEY'lerin 160°C ile hazırlanan MEY'lerle kıyaslandığında daha yüksek performans değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 2 ve 5 dakika baskı süreleriyle hazırlanan MEY'lerin maksimum güç değerleri karşılaştırıldığında 5 dakikalık baskı süresinin gaz difüzyon tabakasının gözenekliliğini azalttığı için performansı düşürdüğü belirtilmiştir. Baskı süresi olarak 1 dakikanın ise elektrot ve elektroliti yeteri kadar yumuşatmadığı ve

elektrot-elektrolit arasında etkileşimi sağlayamadığı tespit edilmiştir. 500 ve 1500 psi basınç değerlerinde hazırlanan MEY'lerin performans testleri karşılaştırıldığında 1500 psi basınç değerinin 100°C ve 2 dakika için daha iyi sonuç verdiği fakat diğer sıcaklık ve baskı süreleri için daha düşük değer verdiği görülmüştür. Sonuç olarak 1000 psi basınç ve 100°C, 130°C, 160°C sıcaklık değerleri kullanılarak hazırlanan MEY'lerle yapılan performans karşılaştırmalarında en yüksek değer 1000 psi, 100°C ve 2 dakika sıcak baskı parametreleriyle hazırlanan ürünlerde elde edildiği tespit edilmiştir.

Millington ve diğ. [46] farklı gaz difüzyon tabakaları ile hazırladıkları MEY'lerin performanslarını incelemişlerdir. Bu amaçla, karbon kumaş gaz difüzyon tabakası olarak E-TEK ve karbon kağıt GDT olarak da Freudenberg ve Sigracet markalarını kullanılmıştır. Sonuçta daha yüksek gözenekliliğe sahip Sigracet marka gaz difüzyon tabakası (130 g.m⁻²) ile hazırlanan MEY'in diğerlerine göre daha yüksek maksimum güç değeri verdiği rapor edilmiştir.

Park ve Popov [47] farklı gaz difüzyon tabakalarının ve mikroporoz tabakanın MEY performansı üzerine etkisini incelemek için yaptıkları çalışmada %5 oranında PTFE ve mikroporoz tabaka içeriğine sahip karbon kağıt (SGL 10BB) ve mikroporoz veya PTFE içeriğine sahip olmayan karbon kumaş (ELAT-LT-1400 W) ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Mikroporoz tabaka içeren karbon kağıdın katot tarafındaki yüksek su difüzyonu direnci oksijen moleküllerinin katalizör partikülleri üzerine hareketlerinin kolaylaşmasına neden olduğu sağladığını göstermişlerdir. İki GDT ile hazırlanan MEY'lerin empedans ve performans sonuçları karbon kağıt kullanıldığı takdirde daha yüksek performans sonuçlarının alınabileceğini göstermiştir.

Tez kapsamında uluslar arası anlamda son derece büyük ilgi gören ulusal olarak da son beş yıl içinde araştırılmaya başlanan ve alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yer tutan yakıt hücresi uygulamalarına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu konuda gerçekleştirilen bilimsel denemelerin endüstriyel anlamda değer kazanması ve realize edilebilmesi açısından hücre performans testlerinin gerçekleştirilmesi kaçınılmazdır. Bu sebeple yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan her türlü bileşenin ve hücre performansına etki eden parametrelerin son derece iyi aydınlatılması

gerekmektedir. Yine literatürde verilen tüm el yapımı ve otomatik hücre sistemlerinin hepsinin çalışma koşulları ayrı ayrı optimize edilerek denemeler gerçekleştirilmektedir.

Bu sebeple laboratuvarımızda bulunan tamamen otomatik ve kontrol edilebilen tek hücre sisteminin ve bu tek hücre sisteminde kullanılan PEM yığınlarının hazırlanma koşullarının optimizasyonu için çalışmalar gerçekleştirilmiş ve üstün performans değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Yine sunulan tez kapsamında yakıt olarak metanolün kullanıldığı doğrudan metanol yakıt hücrelerine ve hücre işletim koşullarına ait ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Nafion® 117 Membran (175 µm)	Dupont
Nafion® 112 Membran (50 µm)	Dupont
0,4 mg.cm ⁻² Pt/C (%20) Kağıt Gaz Difüzyon Elektrot	HENATECH
0,5 mg.cm ⁻² Pt/C (%20) Kumaş Gaz Difüzyon Elektrot	E-TEK
Hidrojen (%99.9)	Linde
Kuru Hava (%99.9)	Linde
Azot (%99.9)	Linde
İzopropil Alkol	Riedel De Haen
%20 Pt/C katalizörü	Fuel Cell Store
%20 Pt:Ru/C katalizörü	Fuel Cell Store
%60 Pt/C katalizörü	Johnson Matthey Fuel Cell
Karbon Kağıt Gaz Difüzyon Tabakası	Toray
Karbon Kumaş Gaz Difüzyon Tabakası	Ballard
H ₂ O ₂ çözeltisi (%30)	Riedel De Haen
H ₂ SO ₄ (%95-97)	Riedel De Haen
Metanol	Riedel De Haen
Ultra saf su	Millipore

3.2. HÜCRELERİN HAZIRLANMASI

3.2.1. Nafion Membran Ön İşlemi

4 cm×4 cm boyutlarında kesilen Nafion® 117 membran 30 dk boyunca 80°C sıcaklıktaki %30'luk H₂O₂ çözeltisinde bekletilmiş, takiben yine aynı sıcaklıktaki deiyonize su içerisinde bekletilen membran daha sonra %8'lik H₂SO₄ çözeltisinde aynı sıcaklıkta işlem görmüştür. Son olarak yine deiyonize su içerisinde 80°C'de 30 dk boyunca bekletilen membran oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.2.2. Mikro Gözenekli Tabaka Mürekkebi Hazırlanması

Gaz difüzyon tabakalarının hidrofobik özelliğini ve gaz dağıtım özelliğini geliştirmek amacıyla önce gaz difüzyon tabakası üzerine mikro gözenekli tabaka uygulanmıştır. Bu amaçla, Vulcan XC, teflon çözeltisi ve izopropil alkol belirli oranlarda kullanılarak mikro gözenekli tabaka mürekkebi hazırlanmıştır. Karışımın yarım saat boyunca ultrasound banyoda ve yarım saat manyetik karıştırıcıda homojen dispersiyonu sağlanmıştır. $0,5-2 \text{ mg.cm}^{-2}$ karbon ve %15-35 teflon içeriklerine sahip olacak gaz difüzyon tabakaları için mürekkebin içeriklerinin oranları belirlenmiştir.

3.2.3. Katalizör Mürekkebinin Hazırlanması

Karbon destek üzerine platin yüklenmiş katalizörler, %5'lik Nafion çözeltisi ve izopropil alkol kullanılarak katalizör mürekkepleri hazırlanmıştır. Öncelikle Nafion çözeltisi ve katalizör karıştırılarak bir saat ultrasound banyoda dispersiyon sağlanmıştır. Daha sonra izopropil alkol de karışıma katılarak bir saat manyetik karıştırma ile dispersiyona devam edilmiştir. Farklı denemeler için %20 ve %60'luk Pt/C katalizörleri, %30 ve %40 Nafion içeren katalizör mürekkepleri hazırlanmıştır.

3.2.4. Membran-Elektrot Yığın Hazırlanması (MEY)

3.2.2.1. Geleneksel Yöntem

2.5 cm×2.5 cm boyutlarında kesilen iki parça gaz difüzyon elektrotu ön işlem görmüş Nafion®117 membran ile sıcak baskı ile birleştirilerek farklı sıcaklık, basınç ve baskı süresi denenerek hücrelerin performansları incelenmiştir. Basınç değerleri olarak 250, 400 ve 550 psi, sıcaklık değerleri olarak 125°C, 140°C ve 155°C ve baskı süreleri ise 1, 3 ve 5 dakika belirlenmiş ve sistematik bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

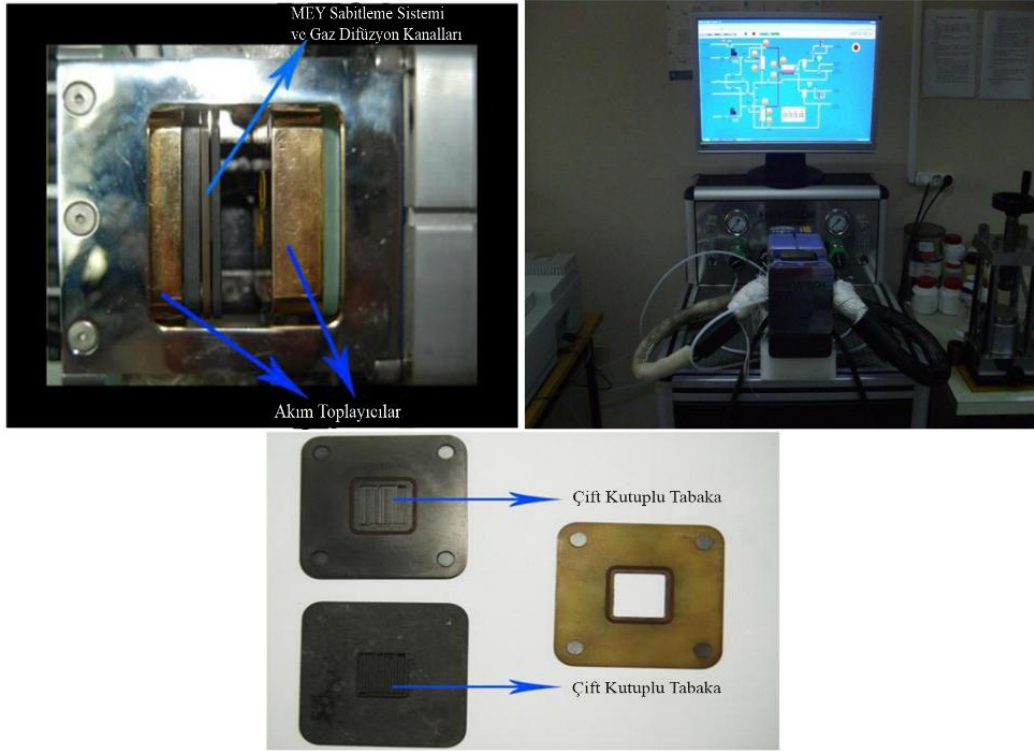
3.2.2.2. Gaz Difüzyon Tabakası Esaslı Yöntem

Hazırlanan mikro gözenekli tabaka mürekkebi resim fırçası vasıtasıyla gaz difüzyon tabaka üzerine ısıtıcı üzerinde sürekli kurutma yapılarak tatbik edilmiştir. Mikro gözenekli tabaka yüklenmiş gaz difüzyon tabakaları 350°C'de yarım saat boyunca sinterlenmiştir. Takiben mikro gözenekli tabaka yüklenmiş gaz difüzyon tabakalarının üzerine Pt/C kullanarak hazırlanmış olan katalizör çamuru yine ısıtıcı üzerinde sürekli kurutma yapılarak fırça veya sprey ile yüklenmesi yapılmıştır.

Membran esaslı yöntem ile ön denemeler yapılmış fakat membranın şekil bozulması ve deformasyonu sebebiyle ayrıca bu yöntem için özel teçhizat gerekliliği nedeniyle bu yöntem devam eden çalışmalarda tercih edilmemiştir.

3.2.5. Tek Hücre İşletim Şartlarının İncelenmesi

Tez çalışmaları kapsamında tamamı otomatik ve yakıt olarak hem hidrojen hem de metanol kullanılan HENATECH marka PEMYH tek hücre istasyonu kullanılmıştır. Kullanılan tek hücre sistemine ait resimler Şekil 3.1’de verilmiştir. Referans olarak alınan bir hücrede yakıt hücresi işletim parametrelerinin performans üzerine etkileri incelenmiştir. İncelenen parametreler reaktan gazların debileri, hücre sıcaklığı ve reaktan gazların nemlilikleridir. Referans hücre ile yapılan denemelerde maksimum güç yoğunluğu veren parametreler daha sonra farklı sıcak baskı şartlarında hazırlanmış olan hücrelere uygulanmıştır.



Şekil 3.1: Tek Hücreli PEM yakıt hücresi test istasyonu ve sistem ekipmanları

3.3. MEY KARAKTERİZASYON VE PERFORMANS TESTLERİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Hazırlanan MEY'lerin ve elektrotların yüzey ve kesit görüntüleri FEI Quanta FEG 450 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler altın ile kaplanmıştır. Hücrelerin elektrot ve membran ara yüzeyinin, elektrot deformasyonunun, elektrot kalınlıklarının ve elektrot malzemesi içeriklerinin mikroskobik analizi yapılmıştır.



Şekil 3.2: FEI Quanta FEG 450 marka taramalı elektron mikroskobu

3.3.2. Temas Açısı Analizi

Membran elektrot yığını bileşenlerinden biri olan gaz difüzyon katmanı ve gaz difüzyon katmanı üzerine uygulanan mikro gözenekli yapının yüzey hidrofobitesini inceleme amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Analiz için KSV Attension THETA marka optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı kullanılmıştır.

3.3.3. Tek Hücre Performans Analizi

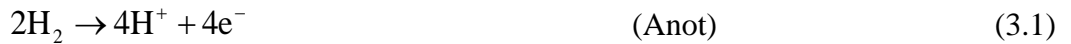
Tezin asıl amacı olan performans değerleri HENATECH marka tek hücreli yakıt hücresi sistemi ile incelenmiştir. Standart bir çift kutuplu tabakalar kullanıldığı sistemde farklı

hazırlama koşullarında hazırlanmış hücrelerin farklı operasyon koşulları altında performans cevapları analiz edilmiştir.

Cihaz çalışmaya başlamadan önce anot ve katot ısıtma hatlarından yabancı gazların uzaklaşması için azot gazı geçirilmiştir. Ölçümler hücrenin maksimum güç yoğunluğunda en az 6 saat çalıştırdıktan sonra alınmıştır. Hücre nemliliğinin reaktan gazların içerisinden geçtiği nemlendirici tanklarla belirlendiği sistemde reaktan gazların debileri hidrojen gazı için 1 L.dk⁻¹dk, kuru hava için 4 L.dk⁻¹'ya kadar ayarlanabilmektedir. Anot ve katot besleme gazlarının çıkışları doğrudan atmosfere olduğu için geri basınçları atmosfer basıncına eşit olarak denemeler sürdürülmüştür. Sistemin performansının sabit bir şekilde devam ettiği belirlendikten sonra ölçüme başlamadan önce açık devre voltajının sabitlenmesi için kısa bir süre açık devre şartlarında hücre çalıştırılmıştır. Açık devre voltajından 0.1 V değerinde kadar 5 mV.sn⁻¹ hızında tarama yapılarak polarizasyon eğrileri çizilmiş ve performans değerleri elde edilmiştir.

Doğrudan metanol yakıt hücresi ön denemesi için yapılan çalışmada yakıt besleme anından itibaren 3 saat sonra ilk ölçüm hidrojen sisteminde ölçüm alma prensibine göre yapılmıştır. Her parametre değişiminden sonra 1 saat sistemin yeniden dengeye gelmesi beklenmiştir.

3.3.3.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi Sitokiyometrik Hesabı



Yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar yukarıdaki denklemlerle gösterilmiştir.

Bu durumda:

Hidrojenin yoğunluğu: 0,08988 gr.L⁻¹

Hidrojenin molekül ağırlığı: 2,02 gr/mol

Dakikada hücre üzerinde gönderilen hidrojenin mol miktarı:

$$0,08988 \text{ gr.L}^{-1} / 2,02 \text{ gr.mol}^{-1} = 0,4449 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$0,4449 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,001 \text{ L.ml}^{-1} \times 50 \text{ ml.dk}^{-1} = \underline{2,2245 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dk}^{-1}}$$

Reaksiyon denkleminde 2 mol hidrojenin 1 mol oksijen ile reaksiyona girdiği görülmektedir. O halde hücreye beslenmesi gereken oksijen gazı miktarı:

$$2,2245 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dk}^{-1} / 2 = \underline{1,1122 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dk}^{-1}}$$

$$1,1122 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dk}^{-1} \times 22400 \text{ ml.mol}^{-1} = 24,913 \text{ ml.dk}^{-1}$$

Hacmen yüzde 20 oranında kuru hava ile çalışmalar yapıldığından yaklaşık 125 ml.dk⁻¹ kuru hava beslenmesi gerekmektedir. Hem hücre şartlarında katot tarafında oluşan sudan dolayı kütle transfer kayıplarının artması hem de katot nemlendirme tankının 150 ml.dk⁻¹ besleme debisinden daha düşük miktarlardaki besleme debilerinde kararsız çalışmasından ötürü kuru hava besleme debisi hidrojen beslemesinin 50 ml.dk⁻¹ olduğu durumda 150 ml.dk⁻¹ olacak şekilde ayarlanmıştır. 1'e 3 sitokiyometrik oran bütün besleme miktarlarında aynı kabul edilmiştir.

3.3.3.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresinde Nem Hesabı

Bağıl nem, havanın bünyesinde su buharı halinde tuttuğu nemin aynı şartlar altında tutabileceği maksimum su buharı miktarına oranıdır. Bu parametreleri hesaplamak çok zordur. Bir sistemin doymuş su buhar basıncı sistemin sıcaklığının bir fonksiyonudur. Bu durumda hücre sıcaklığı ve nemlendirme suyunun sıcaklığı (çiğ noktası) biliniyorsa sistemin bağıl nemliliği hesaplanabilir[13].

$$A = T^2 + 1713 T - 330882 \quad (3.4)$$

$$B = (-17,07) T^2 + 2694 T - 1222898 \quad (3.5)$$

$$C = 14,9 T^2 + 3325 T + 200461 \quad (3.6)$$

$$\text{Doymuş buhar basıncı} = \left(\frac{11,247 \times C}{\sqrt{(B^2 - 4AC)} - B} \right)^4 \quad (3.7)$$

$$\text{Bağıl Nem (\%)} = 100 \times \left(\frac{\text{Nemlendirme Sıcaklığında Doymuş Buhar Basıncı}}{\text{Hücre Sıcaklığının Doymuş Buhar Basıncı}} \right) \quad (3.8)$$

Tablo 3.1’de farklı nemlendirme sıcaklıkları için buhar basınçları ve bağıl nemlilik oranları verilmiştir.

Tablo 3.1: 75°C hücre sıcaklığında farklı nemlendirme sıcaklıkları için bağıl nemlilik oranları[13]

Bağıl nemlilik	Buhar basıncı	Çiğ noktası
(%BN)	(kPa)	(°C)
10%	3.9	28.4
20%	7.7	40.8
30%	11.6	48.7
40%	15.4	54.6
50%	19.3	59.3
60%	23.2	63.3
70%	27	66.7
80%	30.9	69.8
90%	34.7	72.5
100%	38.6	75

3.3.3.3 Faraday Kanunu İle Yüzde Dönüşüm Hesabı

Micheal Faraday’ın elektrolizin ikinci kanunu transfer edilen yük ile oluşan ve tükenen türlerin miktarları arasında bir orantı olduğunu söyler. Böylece bu kanun yakıt hücresinden elde edilen akımın reaksiyona giren türlerin miktarıyla doğru orantılıdır. Bu orantı şu şekilde ifade edilmiştir:

$$N = \frac{I}{n.F} \quad (3.9)$$

N: Molar tüketim veya oluşum hızı (mol.s⁻¹)

I= Akım (C/s)

n=Transfer edilen yük

F=Faraday sabiti (C/mol)

Faraday sabiti avogadro sayısı ile bir elektronun yükünün çarpılması ile elde edilir.

$$F=6,022.10^{23} \times 1,602.10^{-19} = 96485 \text{ (kulomb/elektron.mol)}[32]$$

Denklem 3.9’a göre farklı gaz debilerinde tüketilen reaktan miktarları hesaplanabilir.

Bir yakıt hücresinde maksimum güç yoğunluğunda elde edilen akım yoğunluğunun 4 A.cm^{-2} olduğunu ve anot tarafına gönderilen hidrojen gazı miktarının 1 L.dk^{-1} olduğu varsayılırsa bu durumda reaksiyona giren hidrojen gazı miktarı Denklem 3.9 kullanılarak şu şekilde hesaplanabilir;

$$1 \text{ Amper} = \text{C.s}^{-1}$$

$$N = \frac{4 \text{ C.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}}{2 \times 96485 \text{ C.mol}^{-1}} = 2,07286 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Toplam aktif alan 5 cm^2 olduğu için;

$$2,07286 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \times 5 \text{ cm}^2 = 10,3643 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$$

olarak bulunur.

İdeal gaz denklemini kullanarak besleme yaptığımız hidrojenin molce debisini bulabiliriz

$$P.V = n.R.T \quad (3.10)$$

$$1 \text{ atm} \times 1 \text{ L.dk}^{-1} = n \times 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}$$

$$n = 40,9232 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dk}^{-1} = 6,82054 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$$

$$\text{Hidrojenin Yüzde Dönüşümü} = \frac{\text{Reaksiyona Giren Hidrojenin Molce Miktarı}}{\text{Hücreye Beslenen Hidrojenin Molce Miktarı}}$$

$$\% \text{ Hidrojen Dönüşümü} = \frac{10,3643 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}}{6,82054 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}} = \%15$$

Aynı hesaplamalar oksijen gazı içinde yapıldığında;

$$N = \frac{4 \text{ C.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}}{4 \times 96485 \text{ C.mol}^{-1}} = 1,03643 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$8,99 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \times 5 \text{ cm}^2 = 5,1821 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$$

Besleme yapılan kuru havanın hacimce debisinin 3 L.dk^{-1} olduğunu varsayalım. Kuru havanın içerdiği oksijen miktarı %20 olduğuna göre katot tarafına gönderilen oksijen miktarı $0,6 \text{ L.dk}^{-1}$ olmaktadır. Bu durumda;

$$1 \text{ atm} \times 0,6 \text{ L.dk}^{-1} = n \times 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1} \times 298 \text{ K}$$

$$n = 2,4553.10^{-2} \text{ mol.dk}^{-1} = 4,09232.10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$$

$$\% \text{ Oksijen Dönüşümü} = \frac{5,1821.10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}}{4,09232.10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}} = \%13$$

4. BULGULAR

4.1. PERFORMANS TESTLERİ SONUÇLARI

Ticari gaz difüzyon elektrot ve elektrolit (Nafion®117) kullanılarak farklı basınç, sıcaklık ve süre parametrelerinde hazırlanan MEY'lerin performans değerleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Ayrıca hücre performansına etki edebilecek hücre işletim parametreleri seçilen bazı MEY'ler ile yapılan testlerle belirlenmiştir. Sonuçların takibini ve açıklamaları kolaylaştırmak adına Tablo 4.1'de farklı basınç, sıcaklık ve süre parametrelerinde hazırlanan MEY'lerin kodları verilmiştir.

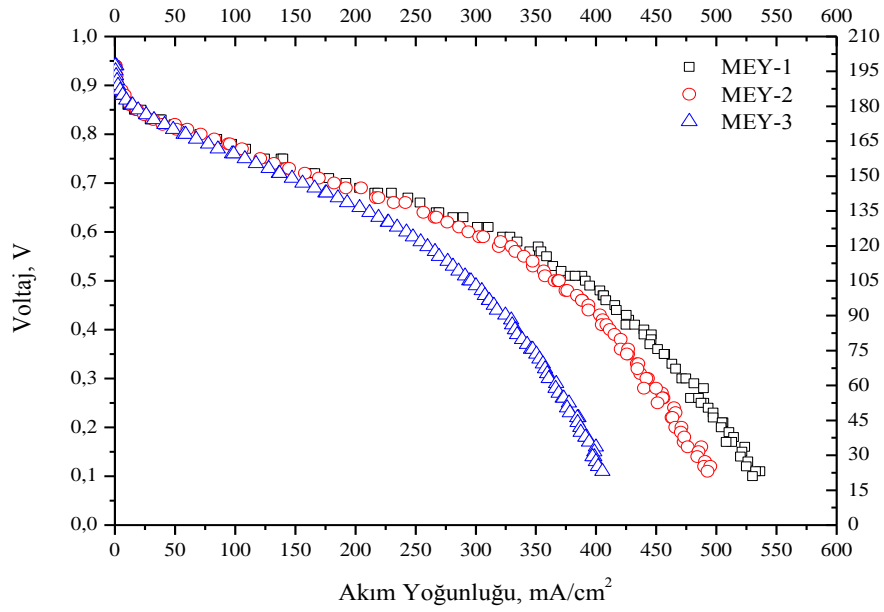
Tablo 4.1: Farklı basınç, sıcaklık ve sürelerde hazırlanan hücrelerin kod isimleri

Hücre İsimleri	Basınç (Psi)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
MEY-1	250	125	3
MEY-2	400	125	3
MEY-3	550	125	3
MEY-4	250	140	3
MEY-5	250	155	3
MEY-6	250	140	1
MEY-7	250	140	5

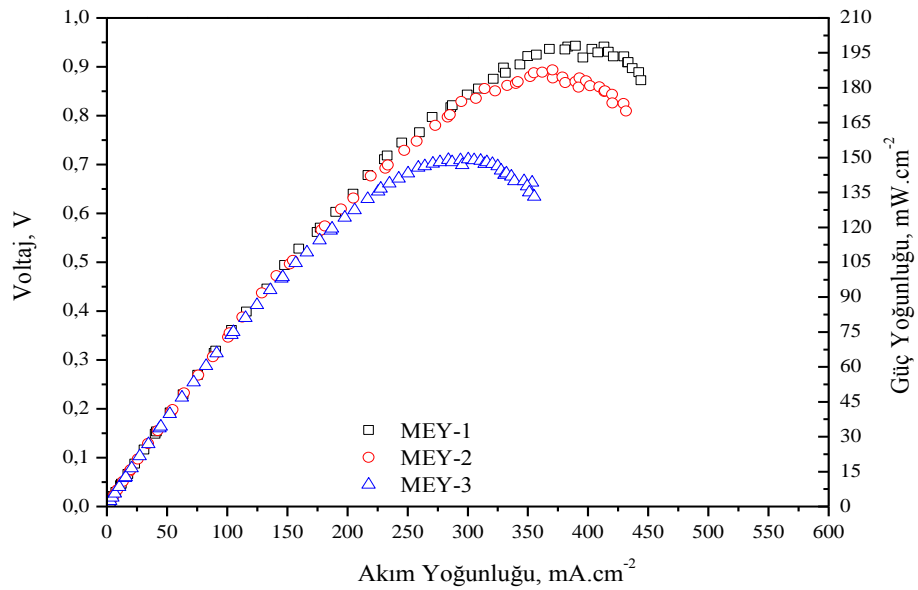
4.1.1. Sıcak Baskı Parametrelerinin İncelenmesi

4.1.1.1. Sıcak Baskı Basınç Değerinin Hücre Performansına Etkisi

MEY hazırlama aşamalarından biri olan sıcak baskı basınç değerinin performans üzerine etkisini incelemek için yapılan testlerin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2’de performans sonuçlarının özeti verilmiştir.



Şekil 4.1: Farklı sıcak baskı basınç değerlerine ait polarizasyon eğrileri



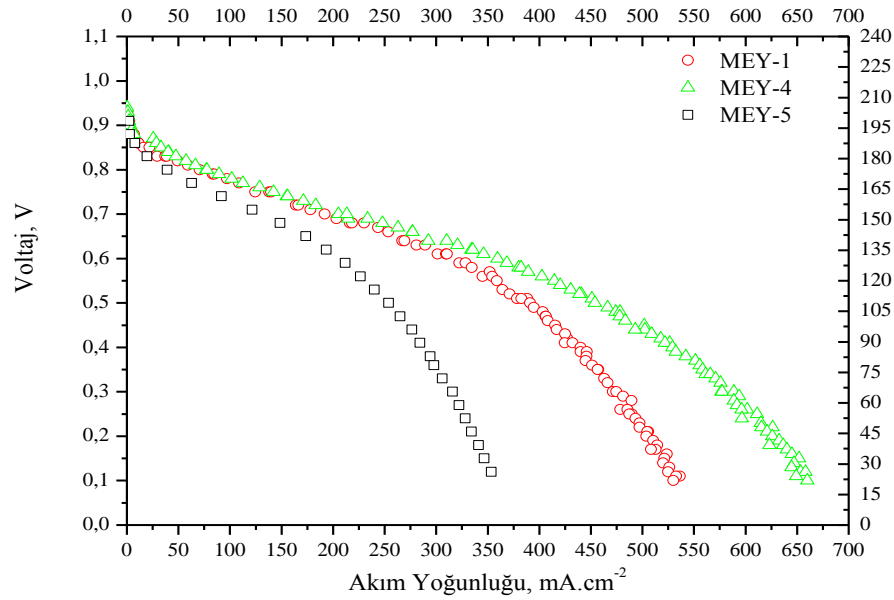
Şekil 4.2: Farklı sıcak baskı basınç değerlerine ait güç yoğunluğu eğrileri

Tablo 4.2: Sıcak baskı basınç değerlerine bağlı olarak hücre performans testi sonuçları

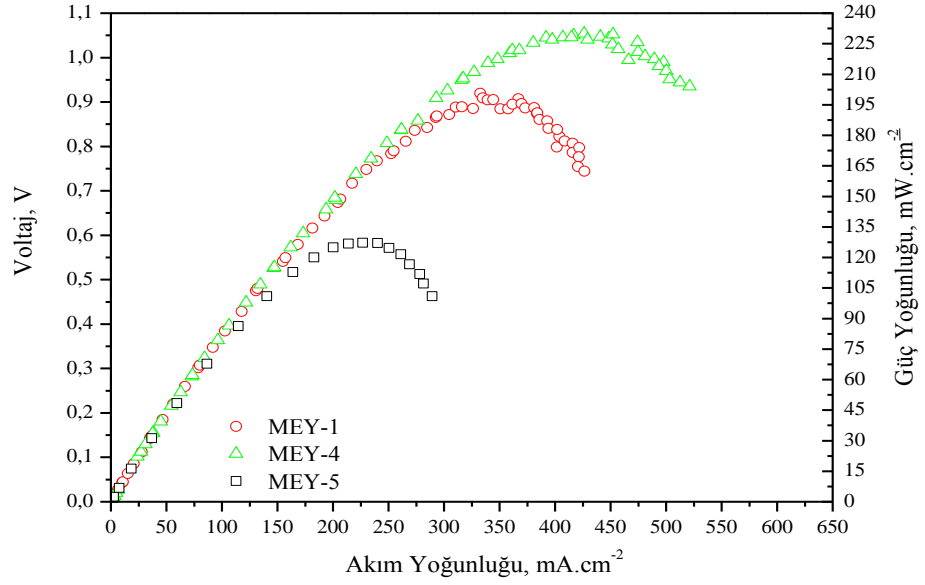
Hücre Kodları	Baskı Değeri (Psi)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)
MEY-1	250	534	198
MEY-2	400	490	186
MEY-3	550	404	150

4.1.2.2. Sıcak Baskı Sıcaklık Değerinin Hücre Performansına Etkisi

Sıcak baskı sıcaklık değerinin hücre performansı üzerine etkisini incelemek için 3 farklı sıcaklıkta hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Tablo 4.3'de performans sonuçlarının özeti verilmiştir.



Şekil 4.3: Farklı sıcak baskı sıcaklık değerlerine ait polarizasyon eğrileri



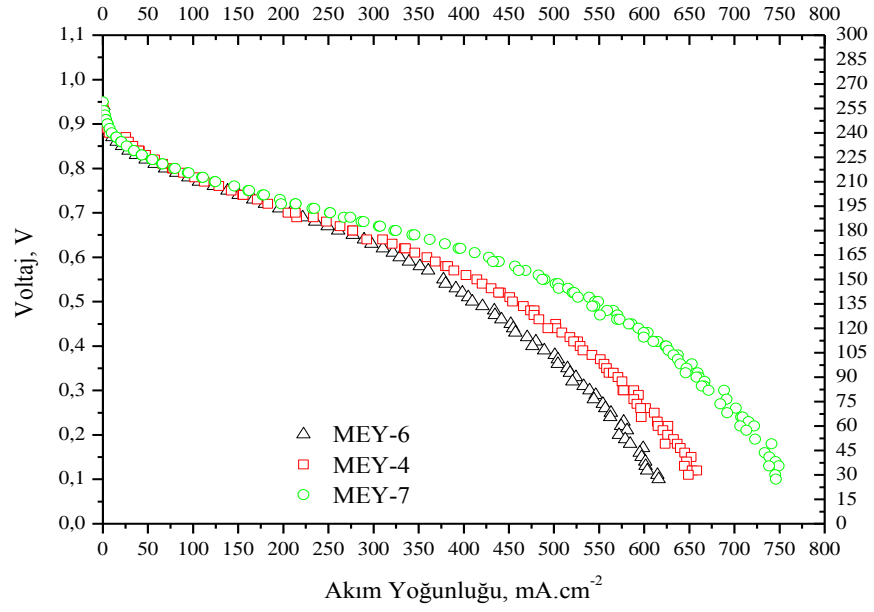
Şekil 4.4: Farklı sıcak baskı sıcaklık değerlerine ait polarizasyon eğrileri

Tablo 4.3: Sıcak baskı sıcaklık değerlerine bağlı olarak hücre performans testi sonuçları

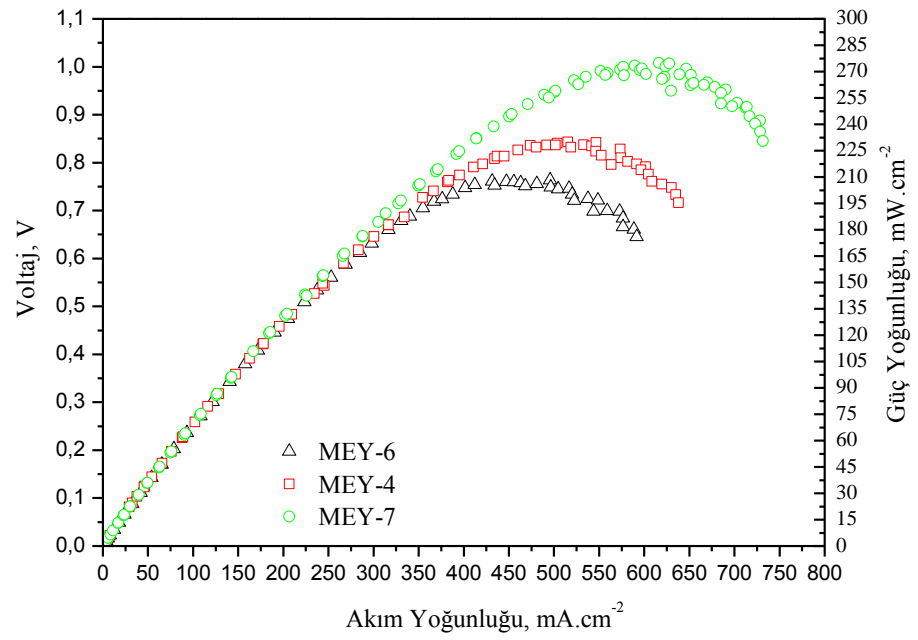
Hücre Kodları	Sıcaklık Değeri (°C)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)
MEY-1	250	534	198
MEY-4	400	658	228
MEY-5	550	354	127

4.1.2.3. Sıcak Baskı Süresinin Hücre Performansına Etkisi

Farklı sıcak baskı sürelerinde hazırlanmış MEY'lerin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Tablo 4.4'de farklı sıcak baskı sürelerinde hazırlanmış hücrelerin performans testi sonuçları özetlenmiştir.



Şekil 4.5: Farklı baskı sürelerinde hazırlanmış hücelere ait polarizasyon eğrileri



Şekil 4.6: Farklı baskı sürelerinde hazırlanmış hücelere ait güç yoğunluğu eğrileri

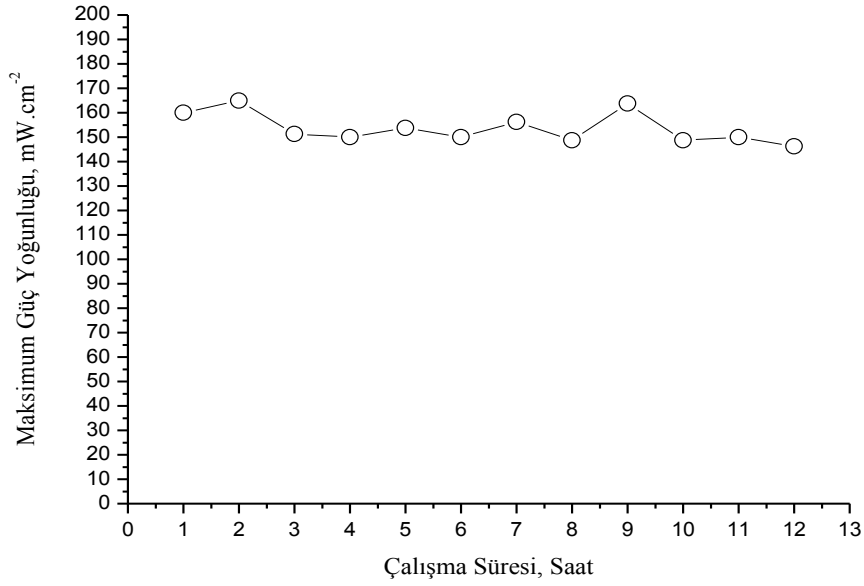
Tablo 4.4: Sıcak baskı süresinin hücre performans testi sonuçları

Hücre Kodları	Sıcak Baskı Süresi (dk)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)
MEY-6	1	616	206
MEY-4	3	658	228
MEY-7	5	750	274

4.1.2. Hücre İşletim Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi

4.1.1.1. Hücre Performansının Dengeye Gelme Süresinin İncelenmesi

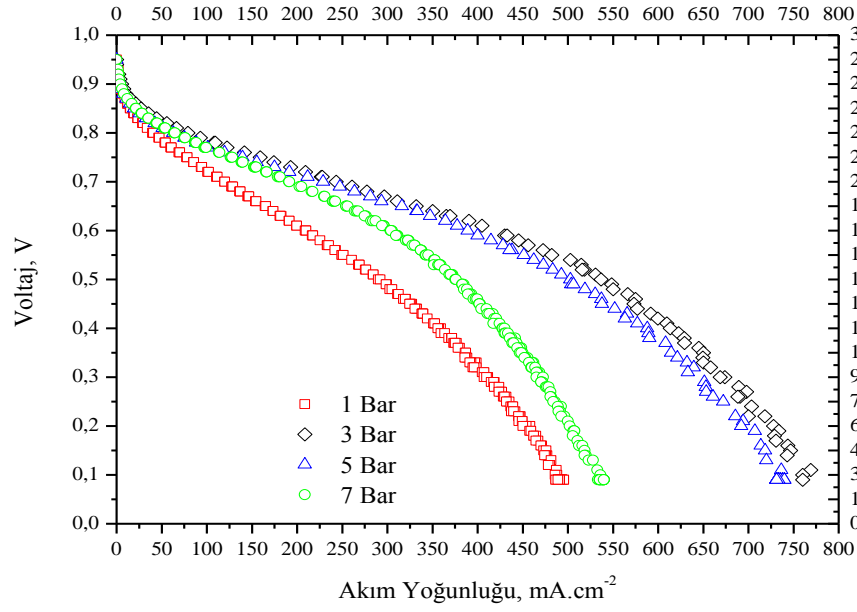
MEY-3 ile yapılan 12 saatlik test süresinde her saatte alınan ölçümler ile hücrenin performans değişimi takip edilmiştir. Deneme sonucunun grafiksel gösterimi Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



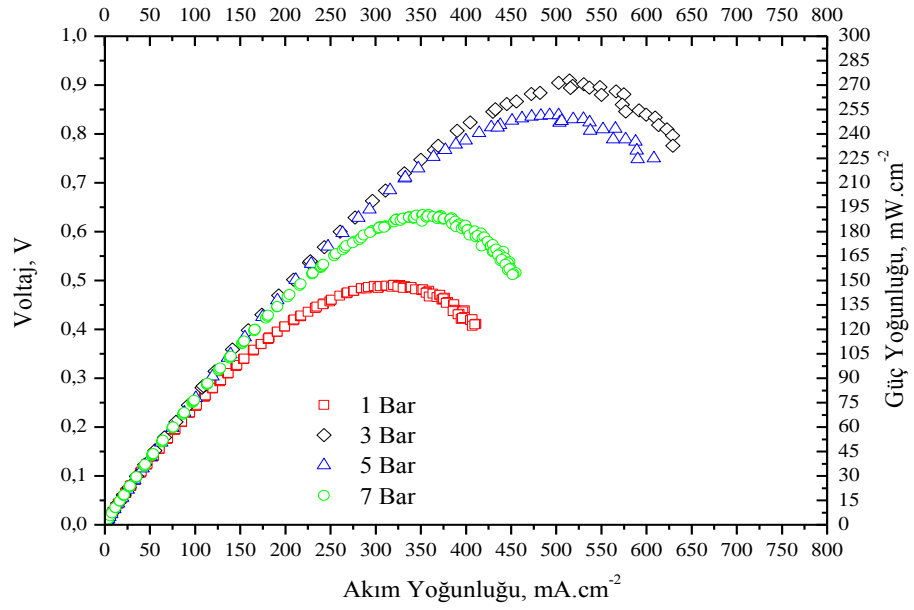
Şekil 4.7: Hücre güç yoğunluğu değerinin zamana bağlı değişiminin

4.1.1.2. Hücre Baskısının Performans Üzerine Etkisi

Optimum sıcak baskı şartlarında hazırlanan MEY ile 50 ml.dk⁻¹ hidrojen ve 150 ml.dk⁻¹ kuru hava beslemesi ile %100 anot ve katot nemlendirmeleri altında farklı hücre baskılarında performans analizleri yapılmıştır. Farklı hücre baskıları altında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.8'de ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.9'te verilmiştir. Tablo 4.5'te performans sonuçları özetlenmiştir.



Şekil 4.8: Farklı hücre baskısı değerlerinde elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması



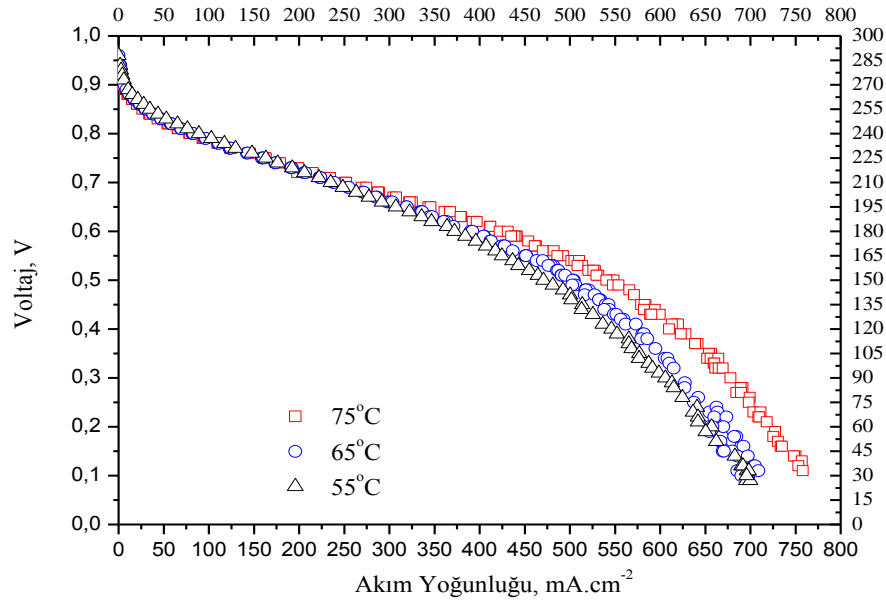
Şekil 4.9: Farklı hücre baskısı değerlerinde elde edilen güç yoğunlukları eğrilerinin karşılaştırılması

Tablo 4.5: Farklı hücre baskısı değerlerinde yapılan testlerin performans sonuçları

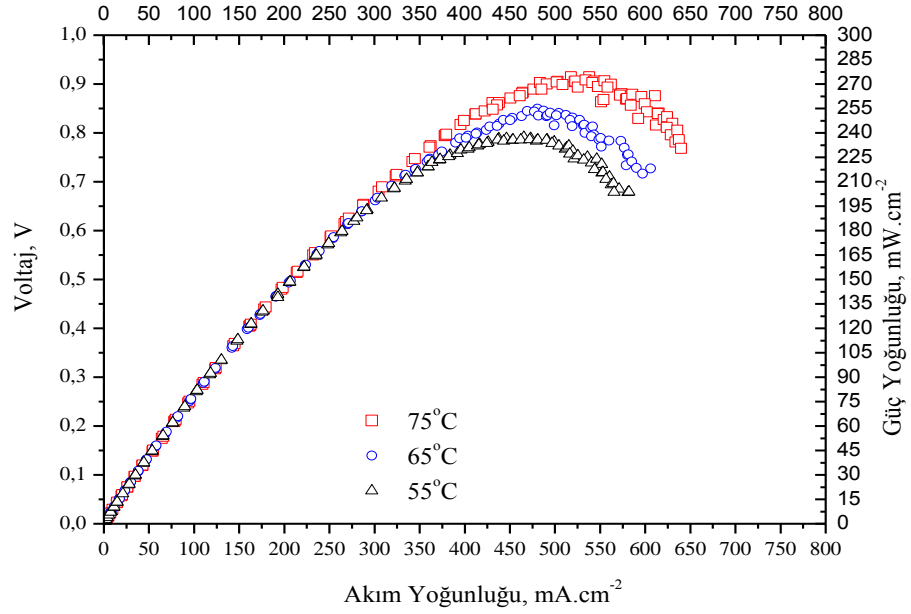
Hücre Baskısı Değeri (Bar)	Bağıl Nemlilik (%)	Güç Yoğunluğu (mW.cm^{-2})	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm^{-2})
1	100	145	491
3	100	271	759
5	100	251	733
7	100	189	536

4.1.1.3. Hücre Sıcaklığının Performans Üzerine Etkisi

MEY-7 hücresi ile 3 bar hücre baskısı altında farklı hücre sıcaklıklarında performans testleri yapılmıştır. Nemlilik yüzdesi anot ve katot elektrotları için aynı ve %100'de tutulmuştur. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de bu hücrenin farklı nemlendirme sıcaklıklarındaki polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmaları verilmiştir. Tablo 4.6'da performans test sonuçları özetlenmiştir.



Şekil 4.10: MEY-7 hücresine ait farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması



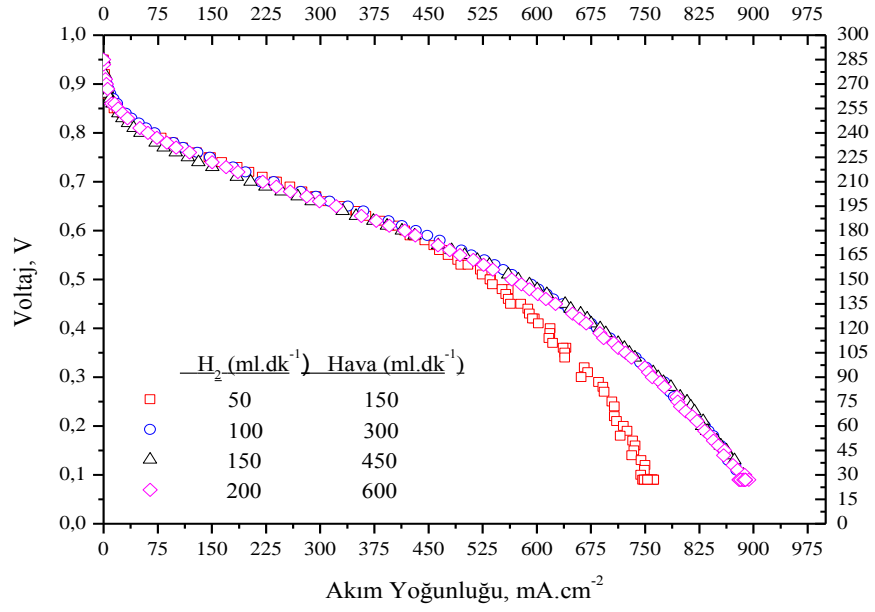
Şekil 4.11: MEY-7 hücresine ait farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Tablo 4.6: Farklı hücre sıcaklıklarında hücre performans testleri sonuçları

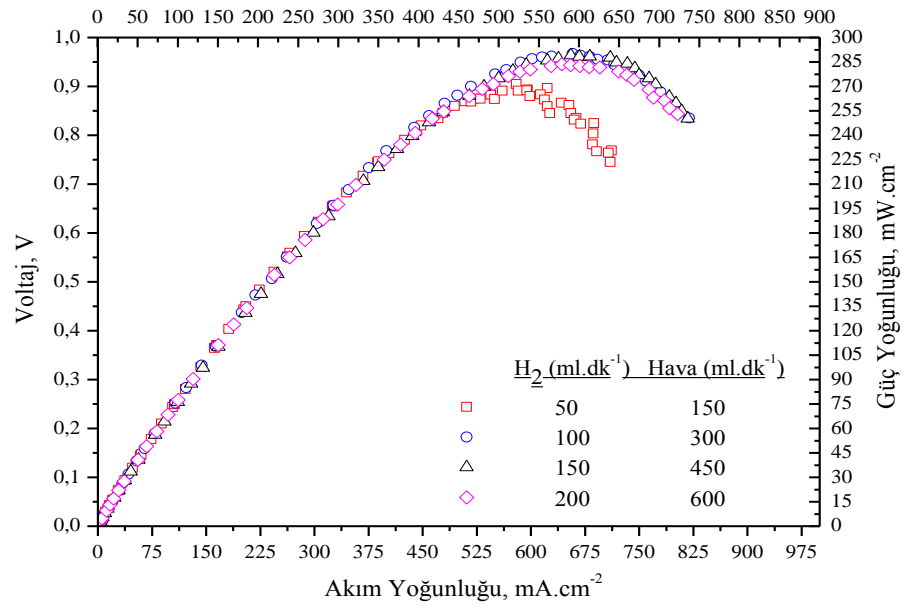
Hücre Sıcaklığı (°C)	Anot ve Katot Nemliliği (%)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)
65	100	236	695
70	100	253	708
75	100	273	760

4.1.1.4. Gaz Besleme Debilerinin Performans Üzerine Etkisi

Reaktan gazların besleme debilerinin hücre performansı üzerine etkisi %100 anot ve katot nemliliğinde ve 3 bar hücre baskısı altında denenmiştir. Hidrojen besleme hızının kuru hava besleme hızının 3'te biri kadar olduğu denemelerin polarizasyon eğrileri ve güç yoğunlukları eğrileri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te görüldüğü gibidir.



Şekil 4.12: Farklı hidrojen ve kuru hava besleme debilerinde elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

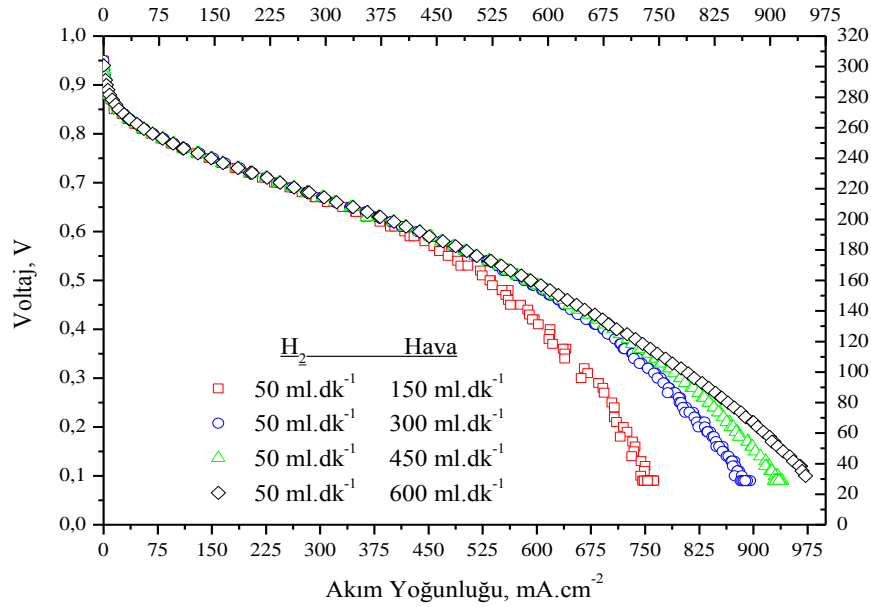


Şekil 4.13: Farklı hidrojen ve kuru hava besleme debilerinde elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

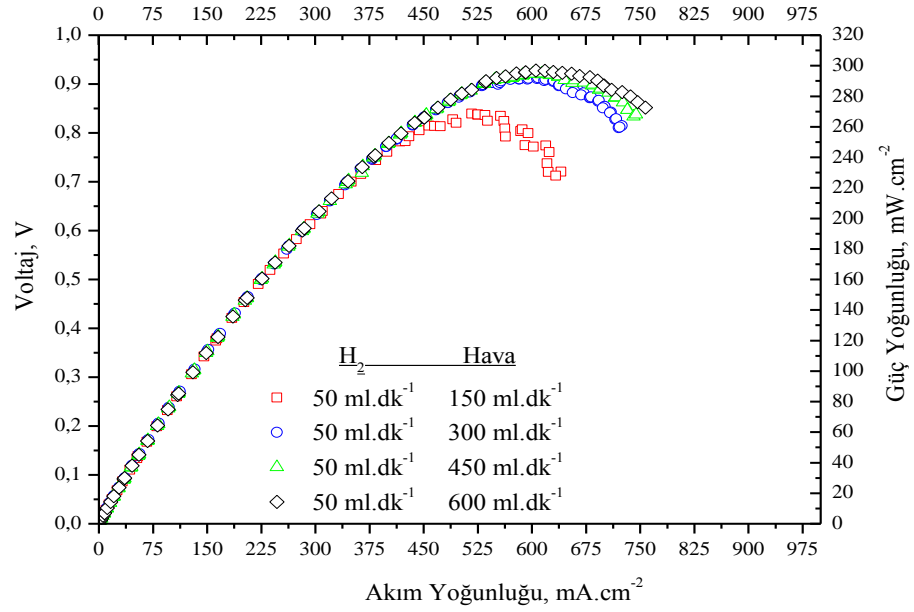
Tablo 4.7: Sabit H₂-Kuru Hava oranında farklı besleme miktarlarında performans testi sonuçları

Besleme Debileri (L.dk ⁻¹)		Nemlilik (%)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)
H ₂	Kuru hava			
0,05	0,15	100	272	761
0,1	0,3	100	290	886
0,15	0,45	100	289	893
0,2	0,6	100	285	888

Sabit hidrojen gazı beslemesine karşın farklı kuru hava beslemeleri ile yapılan ölçümlere ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir. Testler %100 anot ve katot nemliliklerinde ve 3 bar hücre baskısı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.8’de sabit hidrojen gazı beslenmesine karşın farklı kuru hava beslemesi durumunda performans testleri sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.14: Sabit hidrojen beslenmesine karşın farklı kuru hava debileri beslemesi ile elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.15: Sabit hidrojen beslenmesine karşın farklı kuru hava debileri beslemesi ile elde edilen polarizasyon eğrileri

Tablo 4.8: Sabit hidrojen debisi ve farklı kuru hava besleme debileri altında performans testi sonuçları

Besleme Debileri (L.dk ⁻¹)		Nemlilik (%)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)
H ₂	Kuru hava			
0,05	0,15	100	268	761
0,05	0,30	100	292	886
0,05	0,45	100	294	934
0,05	0,60	100	296	974

4.1.1.5. Faraday Kanununa Göre Farklı Besleme Debilerinde Hidrojen ve Oksijen Gazı Dönüşüm Yüzdeleri ve Verimlilikleri

Tablo 4.9’da hidrojen ve kuru hava besleme debilerinin aynı oranda artmasıyla yapılan testlere ait performans sonuçları ve maksimum güç yoğunluğu değerlerinde elde edilen akımlar göz önüne alınarak reaktan gazların dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. Hesaplamalar 3.3.2.3. Faraday Kanunu ile Dönüşüm Hesabı bölümünde verilen denklemlere göre yapılmıştır.

Tablo 4.9: Farklı hidrojen ve kuru hava beslemelerinde reaktan gazların dönüşüm oranları

Besleme Debileri (L.dk ⁻¹)		Nemlilik (%)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	*Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Hidrojenin	Oksijenin
<i>H₂</i>	<i>Kuru hava</i>				Dönüşüm Oranı (%)	Dönüşüm Oranı (%)
0,05	0,15	100	272	521	39,5	32,9
0,1	0,3	100	290	591	22,4	19
0,15	0,45	100	289	590	14,9	12
0,2	0,6	100	285	592	11	9

*Maksimum güç yoğunluğundaki akım yoğunluğu

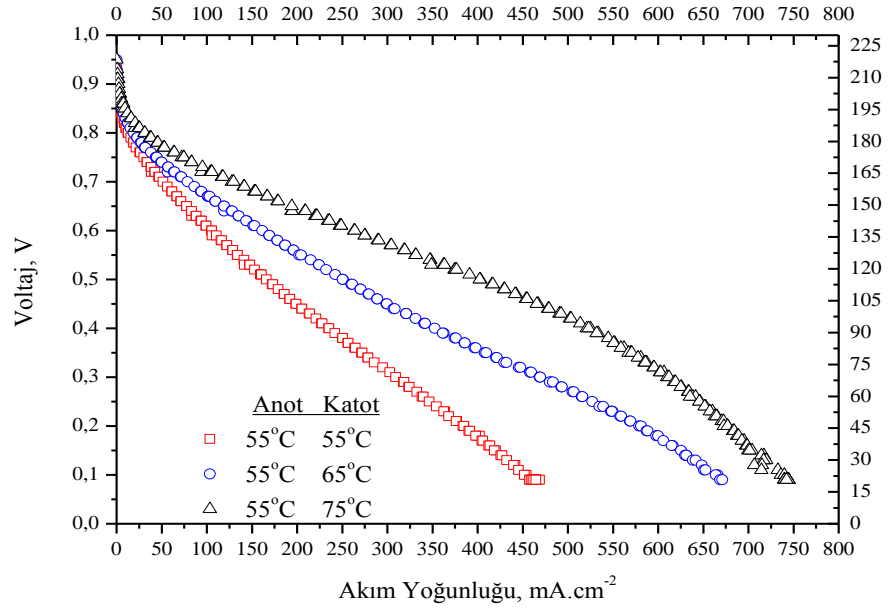
Tablo 4.10: Sabit hidrojen besleme debisine karşılık farklı kuru hava besleme debilerinde reaktan gazların dönüşüm oranları

Besleme Debileri (L.dk ⁻¹)		Nemlilik (%)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	*Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Hidrojenin	Oksijenin
<i>H₂</i>	<i>Kuru hava</i>				Dönüşüm Oranı (%)	Dönüşüm Oranı (%)
0,05	0,15	100	272	521	39,5	32,9
0,05	0,3	100	291	619	47	19,5
0,05	0,45	100	294	614	46,6	12,9
0,05	0,6	100	297	606	46	9,5

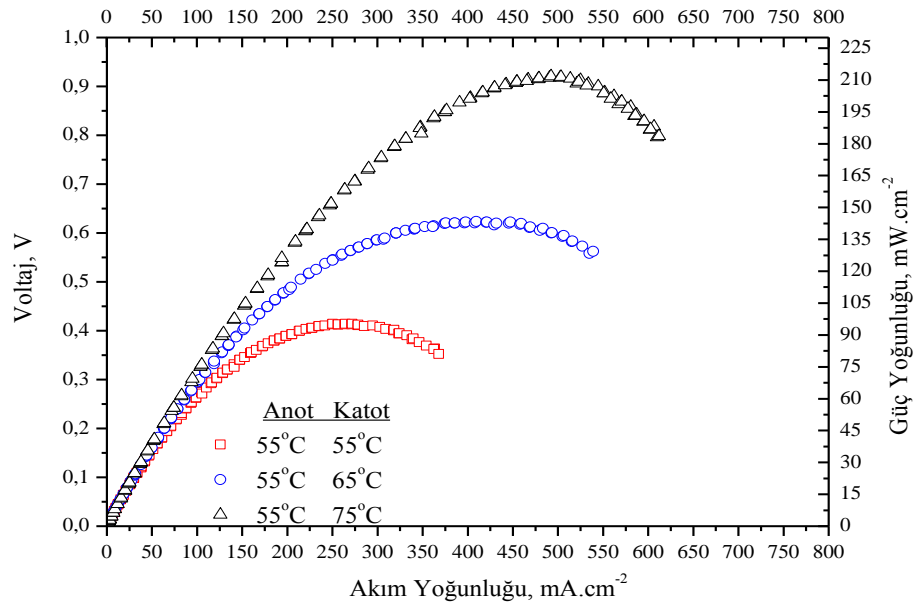
*Maksimum güç yoğunluğundaki akım yoğunluğu

4.1.1.6. Sabit Anot Nemliliğine Karşılık Farklı Katot Nemlendirmelerinin Hücre Performansına Etkisi

Bu testte anot nemlendirme tankı sıcaklığı sabit tutularak katot nemlendirme sıcaklıkları değiştirilerek hücre performans sonuçları takip edilmiştir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de anot nemlendirme sıcaklığının 55°C’de sabit tutularak katot nemlendirme sıcaklığı değiştirilerek yapılan teste ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri sırasıyla verilmiştir.

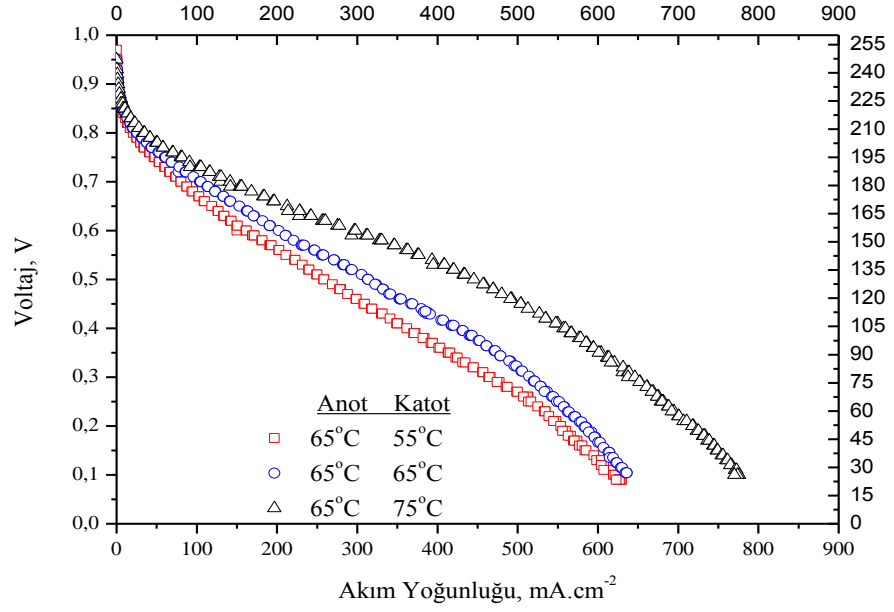


Şekil 4.16: 55°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

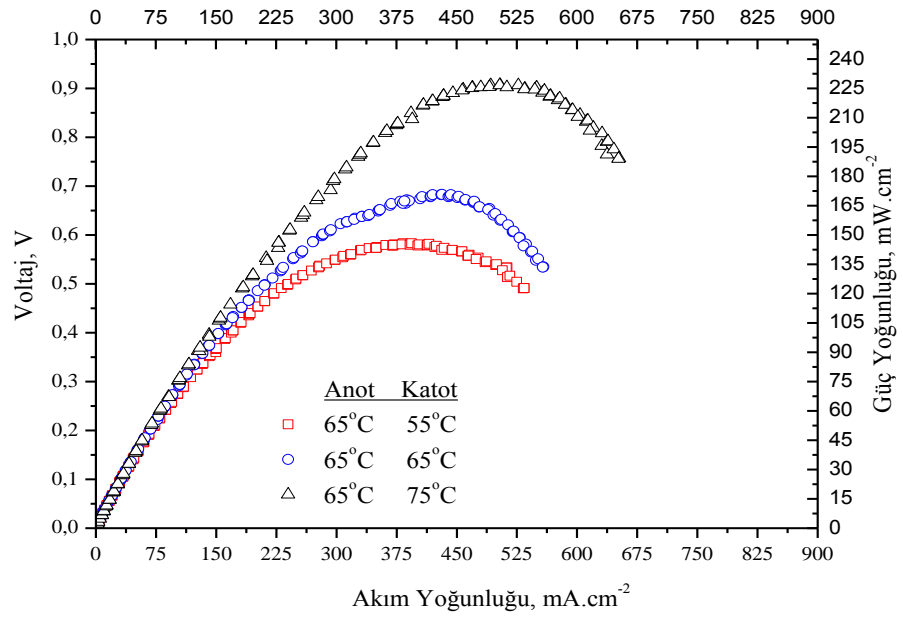


Şekil 4.17: 55°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da anot nemlendirme sıcaklığı 65°C'de tutularak farklı katot sıcaklıklarında yapılan teste ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırmaları verilmiştir.

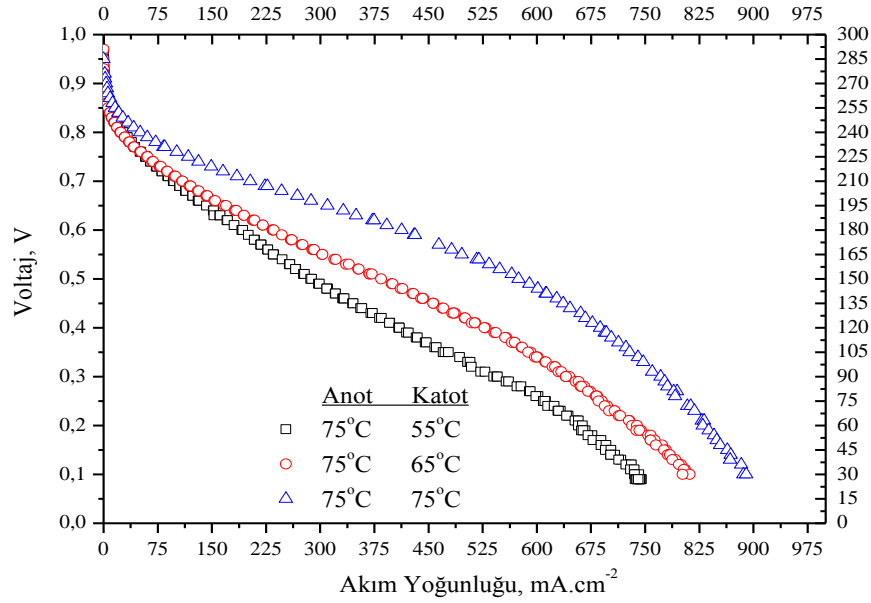


Şekil 4.18: 65°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrileri karşılaştırılması

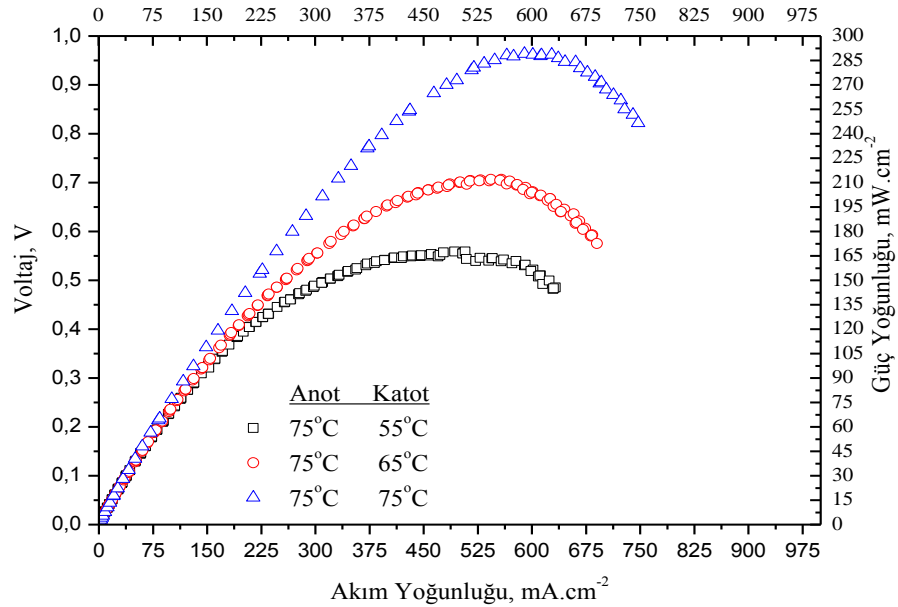


Şekil 4.19: 65°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırılması

Anot nemlendirme sıcaklığının 75°C 'de tutularak farklı katot nemlendirme sıcaklıklarının hücre performansı üzerine etkileri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



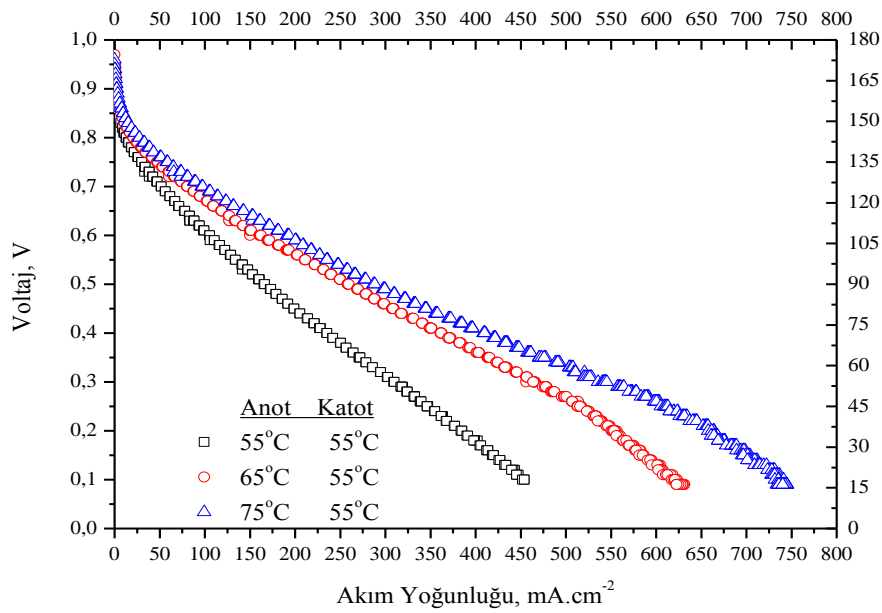
Şekil 4.20: 75°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması



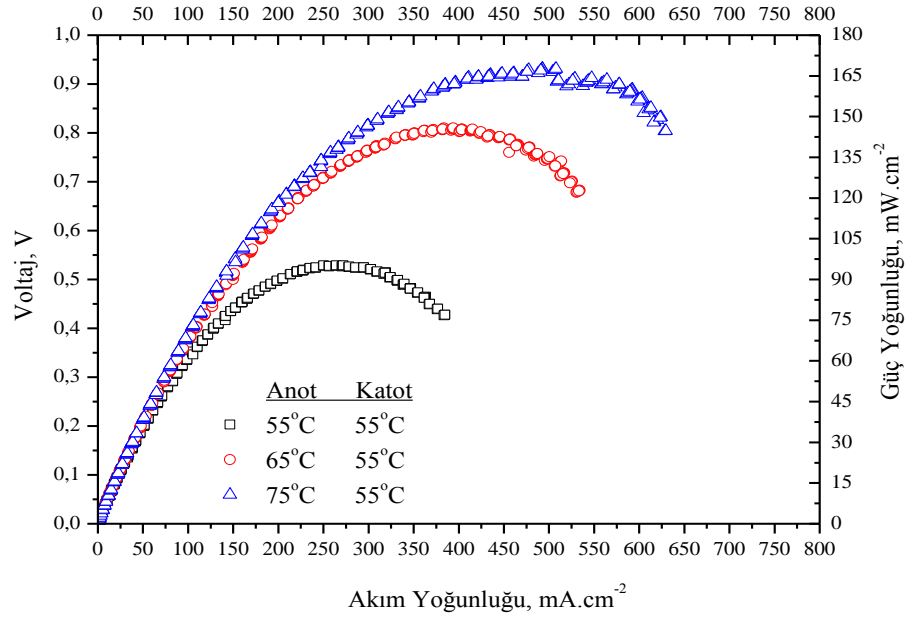
Şekil 4.21: 75°C anot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

4.1.1.6. Sabit Katot Nemlendirilmesine Karşılık Farklı Anot Nemliliklerinin Hücre Performansına Etkisi

Anot ve katot nemliliklerinin hücre performansı üzerine etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için katot nemlendirme sıcaklığının sabit tutularak farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında performans testleri yapılmıştır. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te 55C'de tutulan katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırmaları verilmiştir.

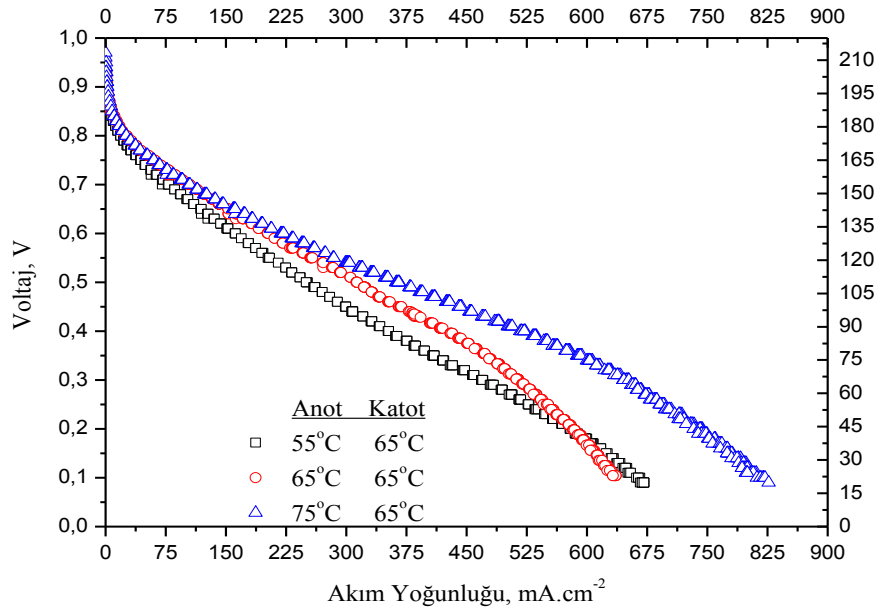


Şekil 4.22: 55°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

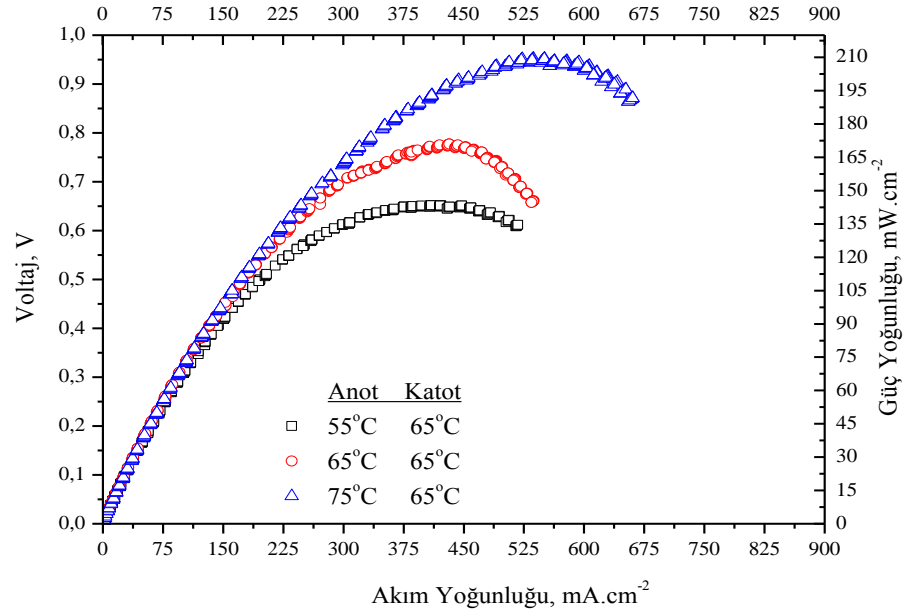


Şekil 4.23: 55°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Katot nemlendirme sıcaklığının 65°C’de sabit tutularak anot nemlendirme sıcaklığının değiştirilerek yapılan performans testlerine ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmaları Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’ te gösterilmiştir.

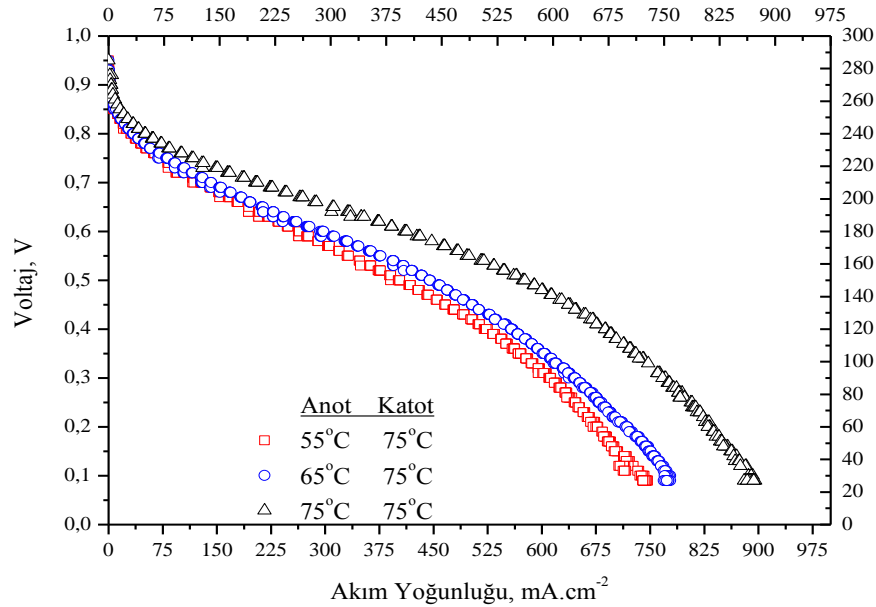


Şekil 4.24: 65°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

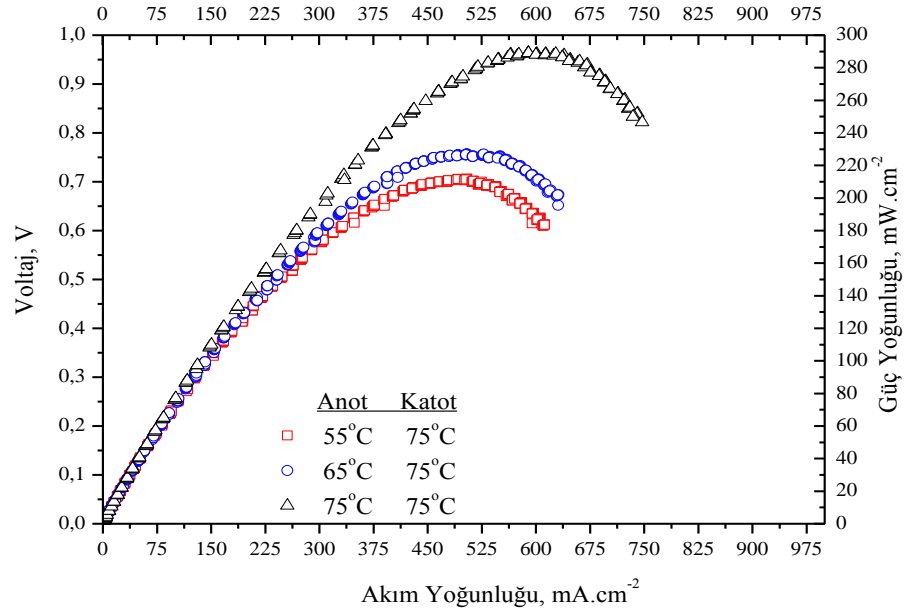


Şekil 4.25: 65°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Katot nemlendirme sıcaklığının 75°C'de sabit tutularak farklı anot nemlendirme sıcaklarının hücre performansı üzerine etkileri Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de gösterilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.26: 75°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması



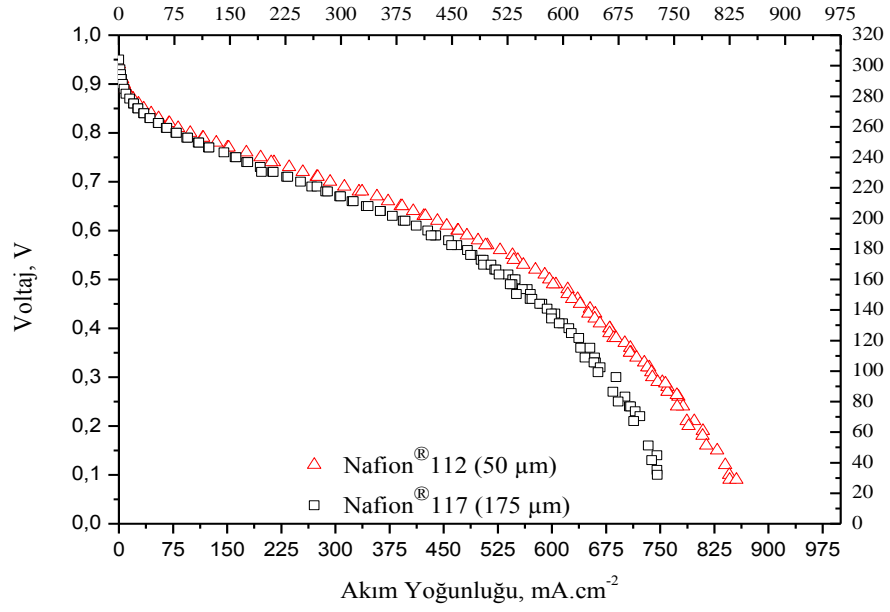
Şekil 4.27: 75°C katot nemlendirme sıcaklığına karşılık farklı anot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Tablo 4.11: Farklı anot ve katot nemlendirmelerinde elde edilen performans sonuçları

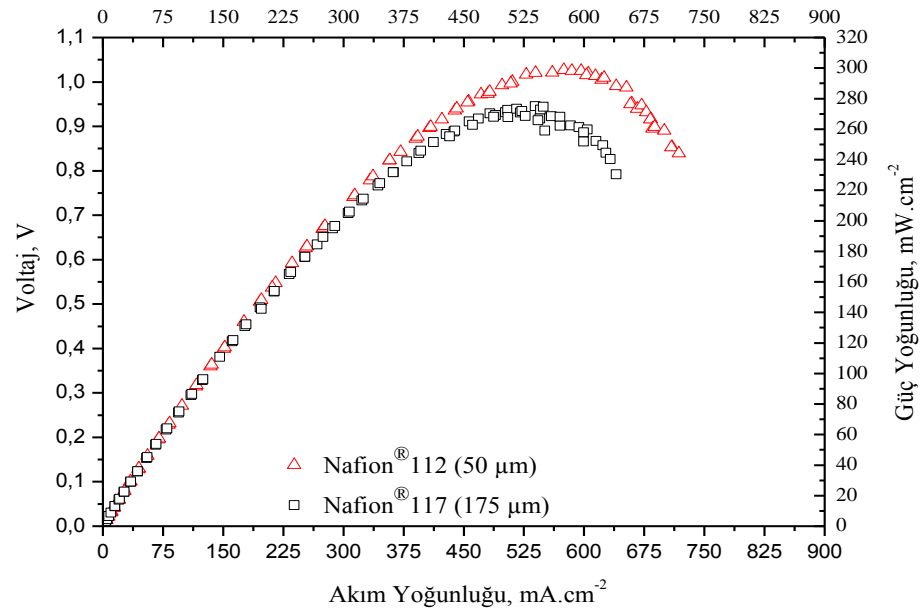
Anot Nemliliği (%)	Katot Nemliliği (%)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)
41	41	95	462
41	65	143	671
41	100	210	742
65	41	145	627
65	65	170	639
65	100	227	777
100	41	167	740
100	65	613	822
100	100	290	893

4.1.3. Elektrolit Membran Kalınlığının Hücre Performansına Etkisi

Optimum sıcak baskı şartları ve Nafion® 112 kullanılarak hazırlanan hücrenin ve MEY-7' nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



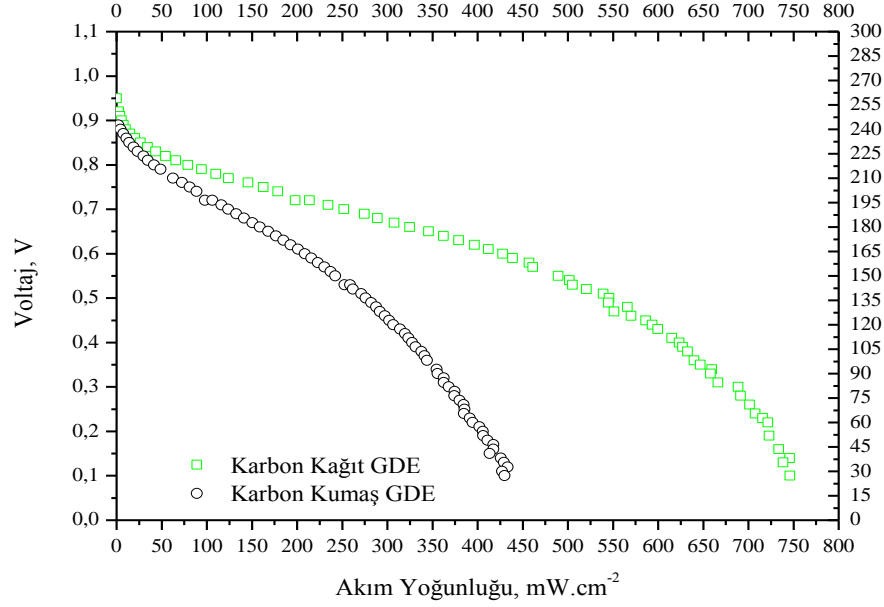
Şekil 4.28: Optimum sıcak baskı şartlarında farklı kalınlıklardaki elektrolitler ile hazırlanmış hücelere ait polarizasyon eğrileri



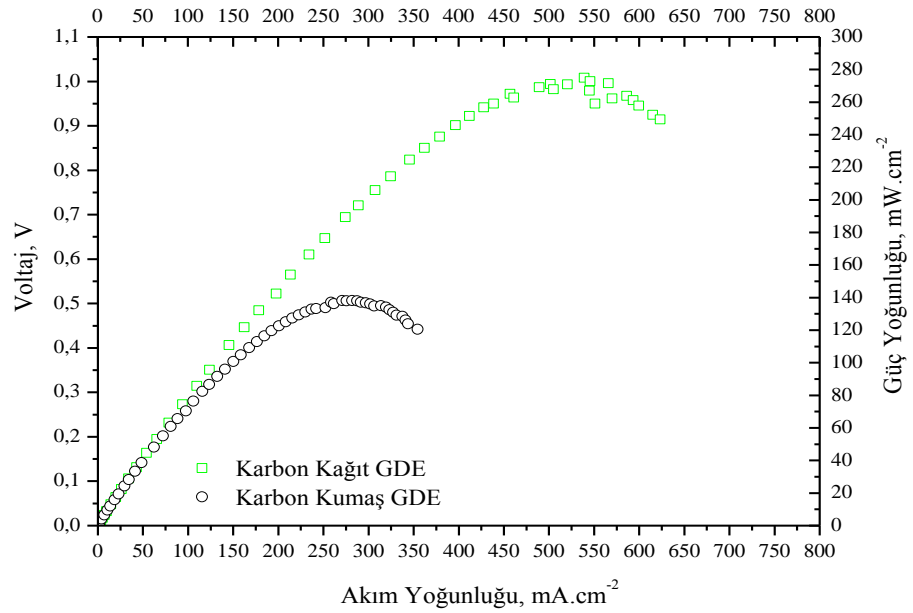
Şekil 4.29: Optimum sıcak baskı şartlarında farklı elektrolitler ile hazırlanmış hücelere ait güç yoğunluğu eğrileri

4.1.4. Elektrot Hazırlama Şartlarının Hücre Performansı Üzerine Etkisi

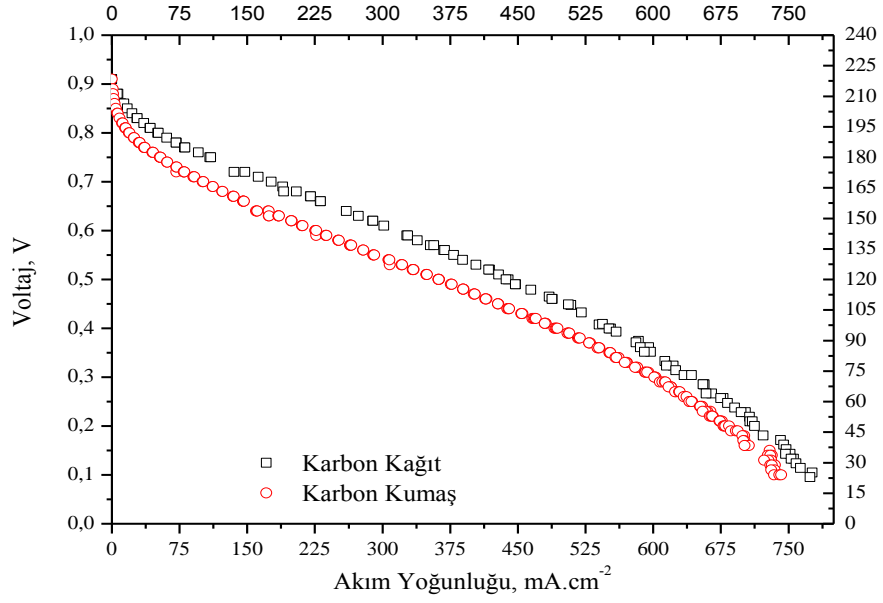
4.1.4.1. Gaz Difüzyon Tabakası Tipinin Performans Üzerine Etkisi



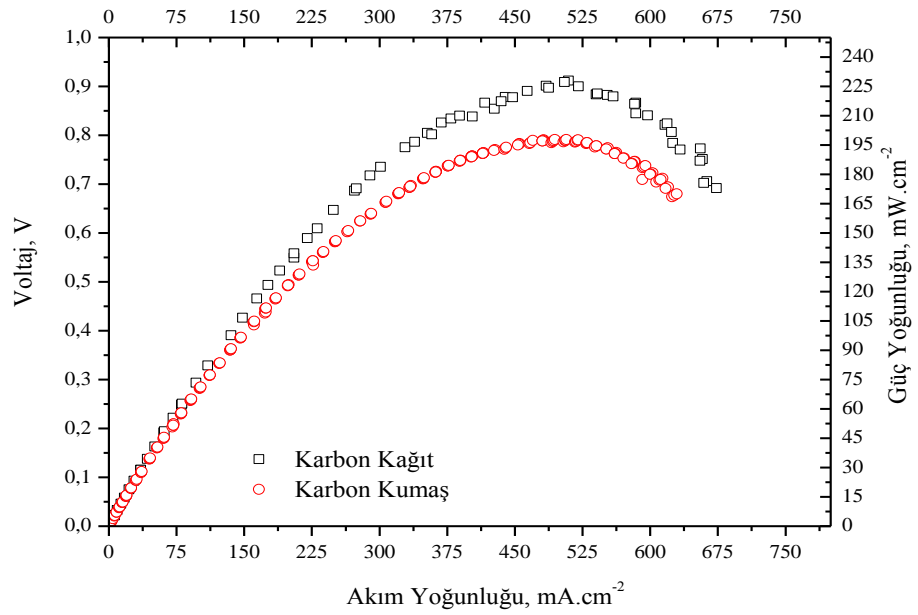
Şekil 4.30: Ticari karbon kumaş ve karbon kağıt gaz difüzyon elektrotları ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.31: Ticari karbon kumaş ve karbon kağıt gaz difüzyon elektrotları ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

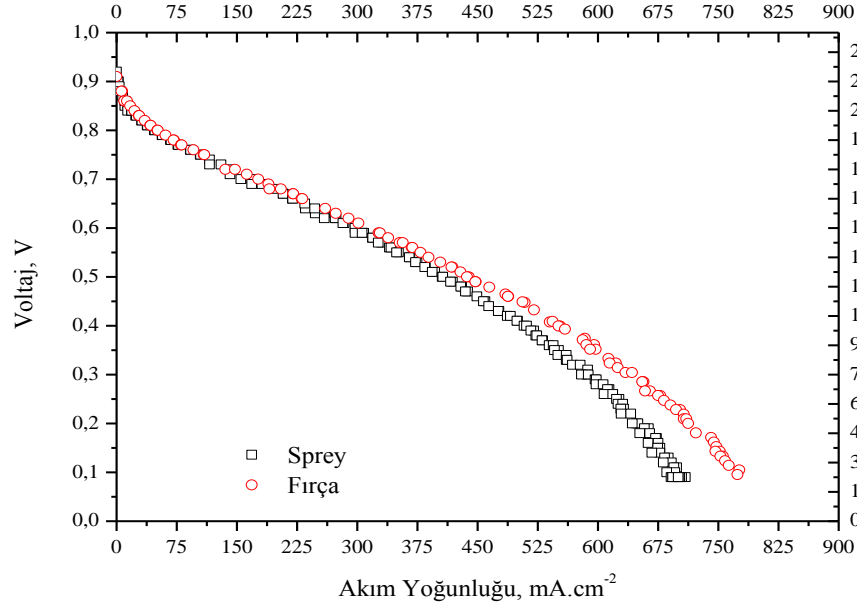


Şekil 4.32: Karbon kağıt ve karbon kumaş gaz difüzyon tabakaları kullanılarak el yapımı elektrotlarla hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

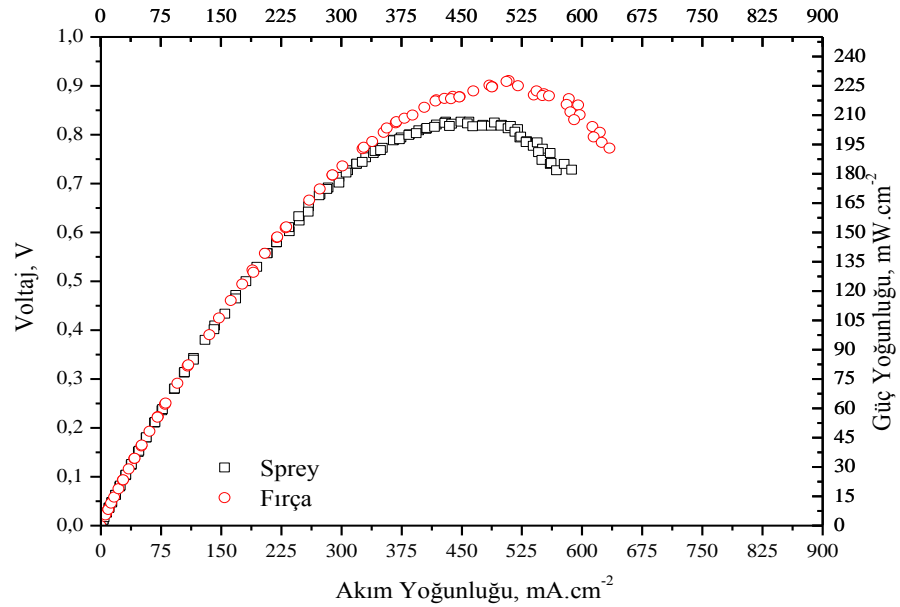


Şekil 4.33: Karbon kağıt ve karbon kumaş gaz difüzyon tabakaları kullanılarak el yapımı elektrotlarla hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

4.1.4.2. Katalizör Mürekkebinin Gaz Difüzyon Tabakasına Uygulama Şeklinin Performans Üzerine Etkisi

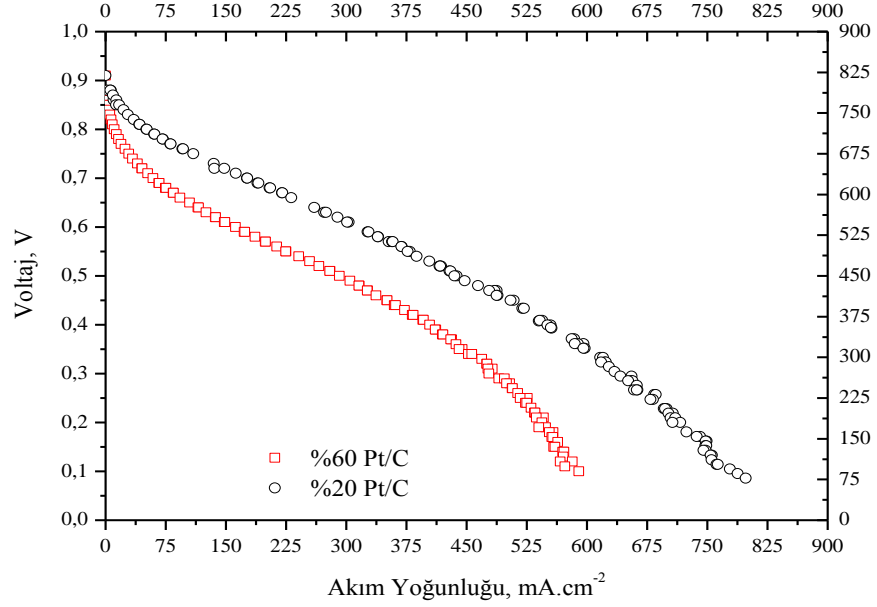


Şekil 4.34: Sprey ve fırça ile katalizör uygulaması ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

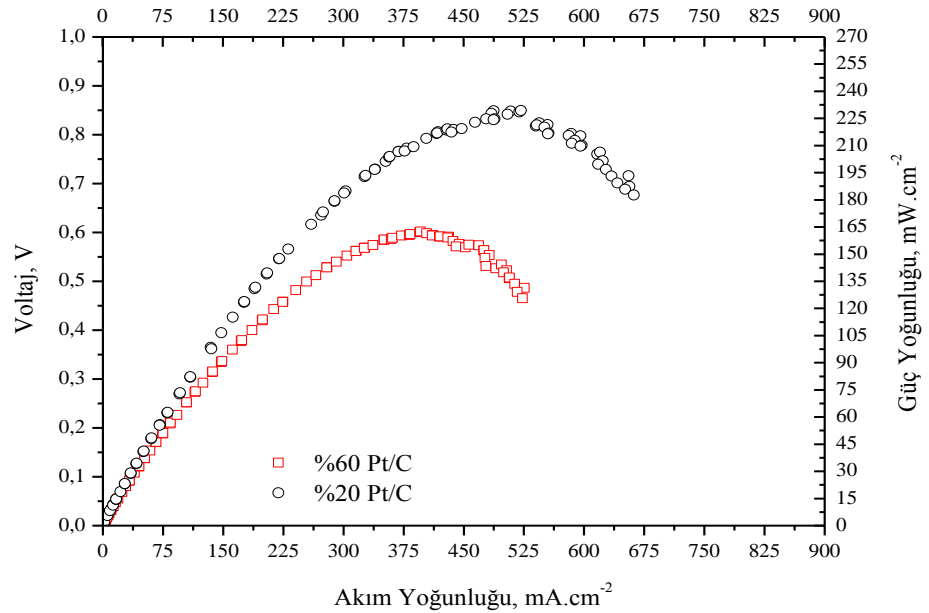


Şekil 4.35: Sprey ve fırça ile katalizör uygulaması ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

4.1.4.3. Karbon Destek Üzerine Pt Yükleme Miktarının Performansa Etkisi

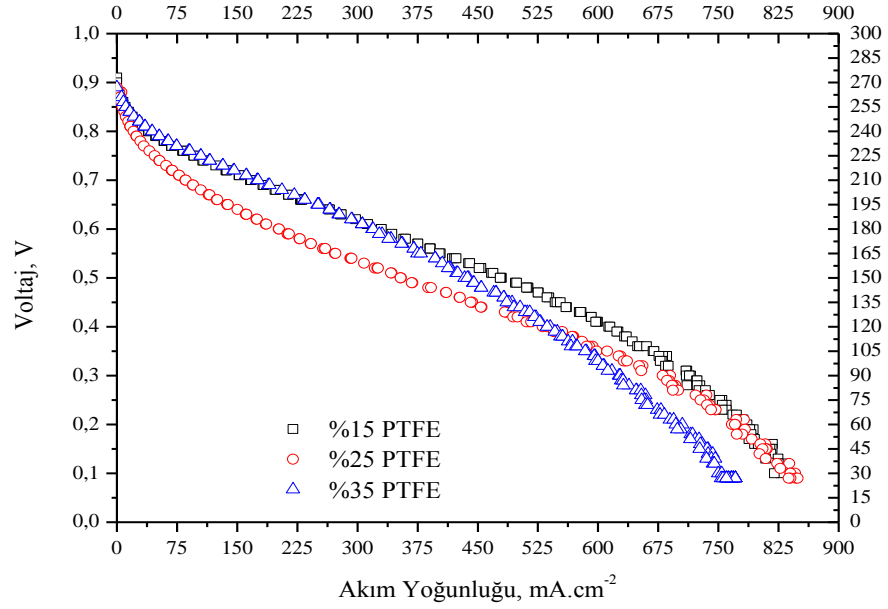


Şekil 4.36: Karbon destek üzerine farklı yüzdelerde platin yüklenmiş katalizörler ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

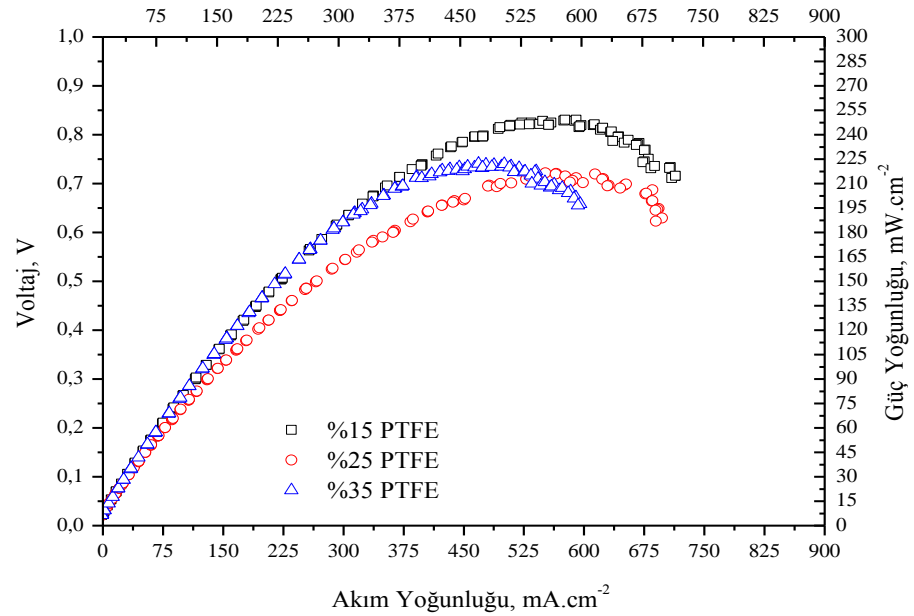


Şekil 4.37: Karbon destek üzerine farklı yüzdelerde platin yüklenmiş katalizörler ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

4.1.4.4. Mikro Gözenekli Tabakanın Teflon İçeriğinin Performans Üzerine Etkisi

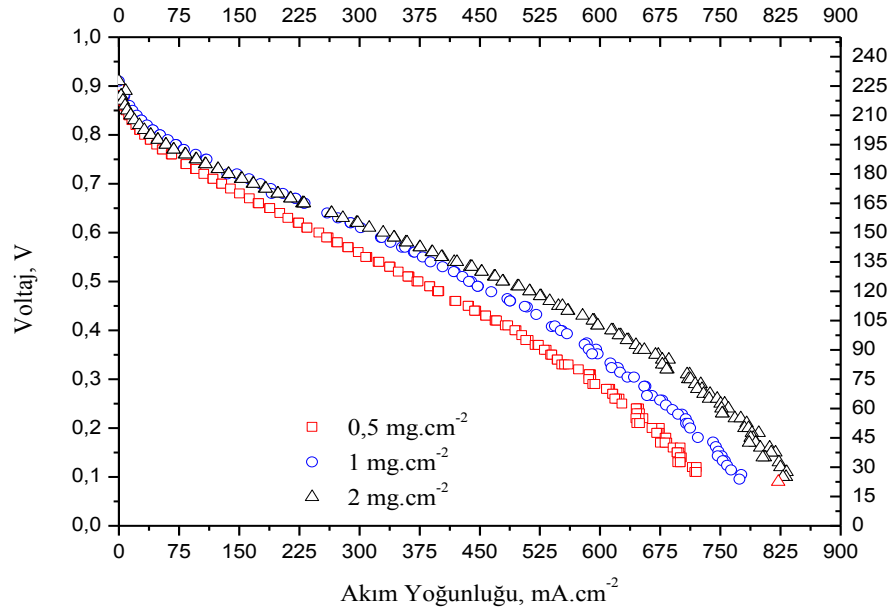


Şekil 4.38: Farklı Teflon içeriklerine sahip mikro gözenekli tabakalar ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

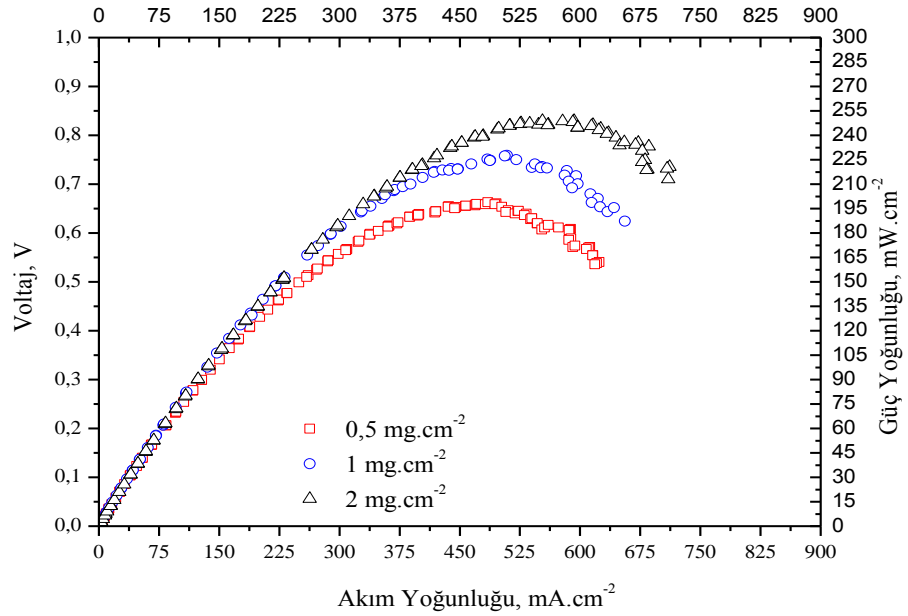


Şekil 4.39: Farklı Teflon içeriklerine sahip mikro gözenekli tabakalar ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

4.1.4.5 Mikro Gözenekli Tabakanın Karbon İçeriğinin Performans Üzerine Etkisi

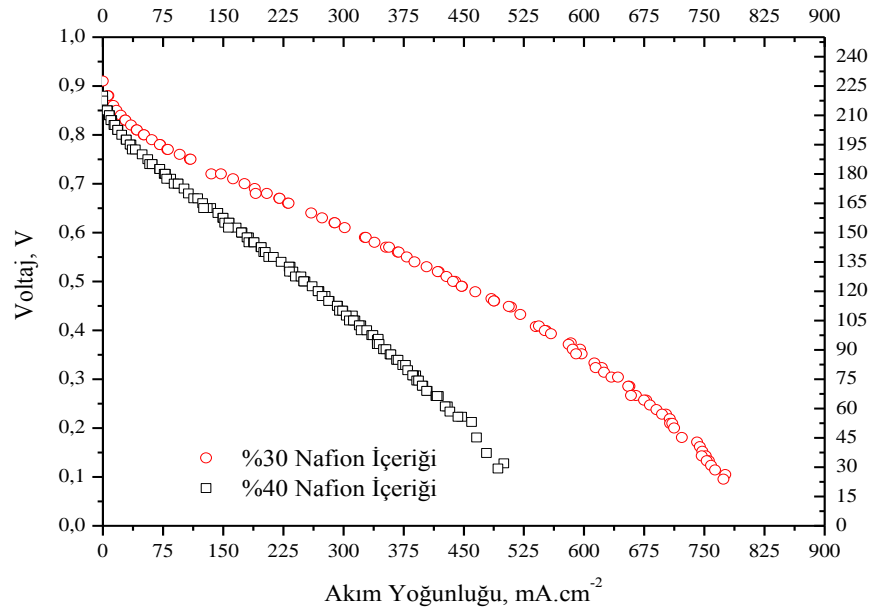


Şekil 4.40: Farklı karbon miktarlarını içeren mikro gözenekli tabakalara sahip elektrotlar ile hazırlanan MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

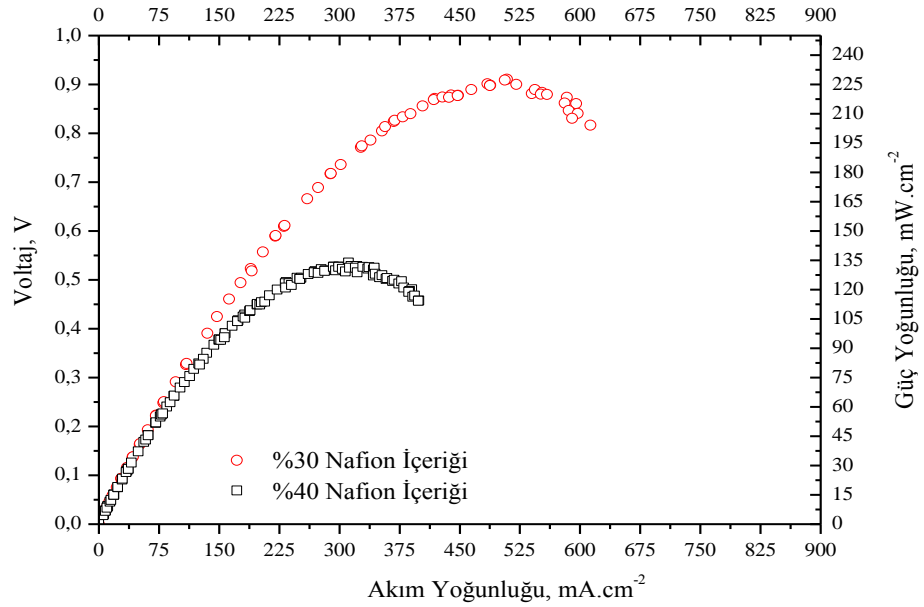


Şekil 4.41: Farklı karbon miktarlarını içeren mikro gözenekli tabakalara sahip elektrotlar ile hazırlanan MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

4.1.4.6. Katalizör Tabakasındaki Nafion Yüklemesinin Hücre Performansına Etkisi



Şekil 4.42: Farklı Nafion miktarları ile hazırlanan katalizör tabakasını içeren MEY'lere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması



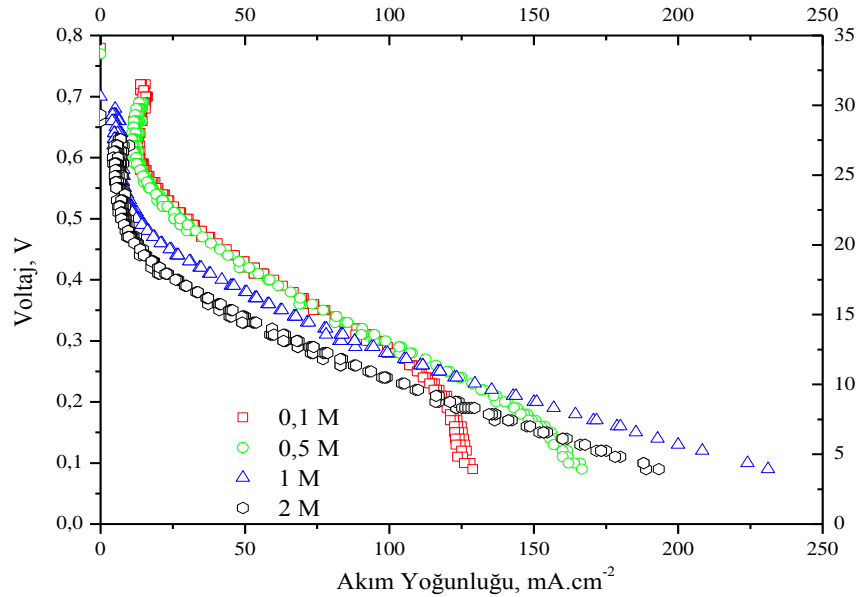
Şekil 4.43: Farklı Nafion miktarları ile hazırlanan katalizör tabakasını içeren MEY'lere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Tablo 4.12: El yapımı elektrotlardan hazırlanan MEY'lerin elektrotların hazırlanma koşullarında bağlı olarak performans sonuçları

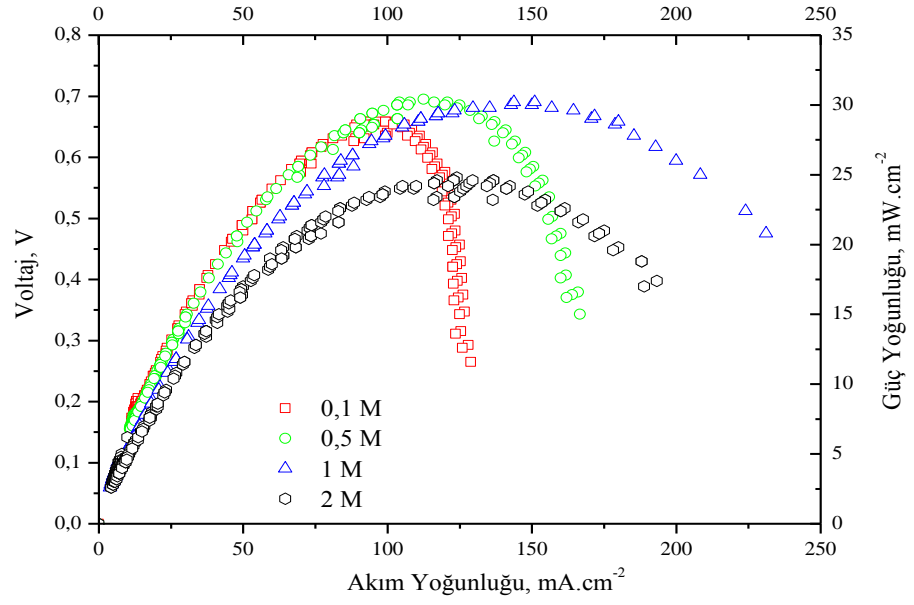
MGT'deki PTFE Yüzdesi (%)	MGT'deki Karbon Miktarı (mg.cm ⁻²)	Katalizör Tabakasında Kullanılan Katalizörün Platin İçeriği (%)	Katalizör Tabakasındaki Nafion İçeriği (%)	Katalizör Uygulama Şekli	Kullanılan Gaz Difüzyon Katmanı	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	Limit Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)
15	1	60	30	Fırça	Karbon Kağıt	163	591
15	1	20	30	Fırça	Karbon Kağıt	230	797
25	2	20	30	Fırça	Karbon Kağıt	216	837
35	2	20	30	Fırça	Karbon Kağıt	222	760
15	2	20	30	Fırça	Karbon Kağıt	250	822
15	0,5	20	30	Fırça	Karbon Kağıt	198	720
15	2	20	40	Fırça	Karbon Kağıt	133	520
15	1	20	30	Sprey	Karbon Kağıt	207	704
15	1	20	30	Fırça	Karbon Kumaş	197	744

4.1.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Denemeleri

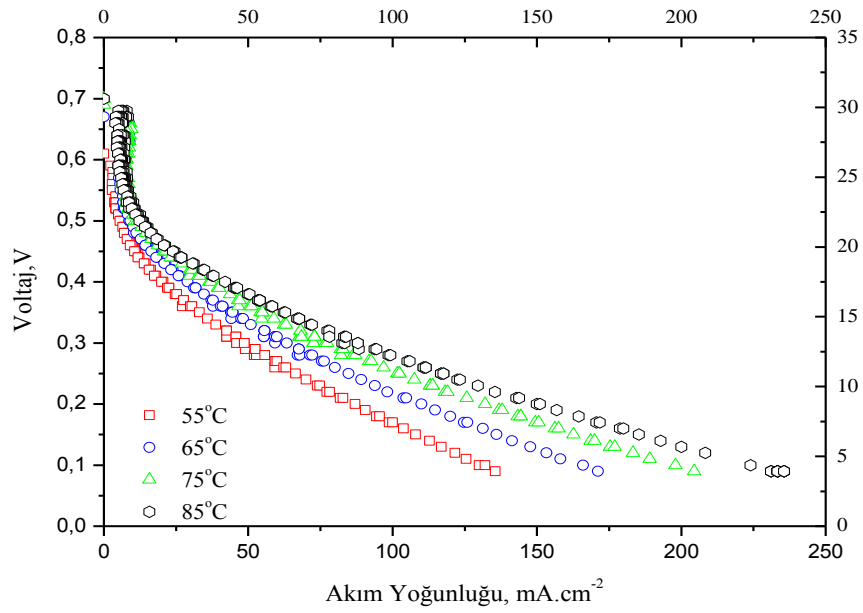
Doğrudan metanol yakıt hücresi sisteminin devreye alma amaçlı yapılan ön denemede farklı metanol yakıt besleme debisinde ve farklı hücre sıcaklığında yapılan denemelere ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.44, Şekil 4.45, Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de sunulmuştur.



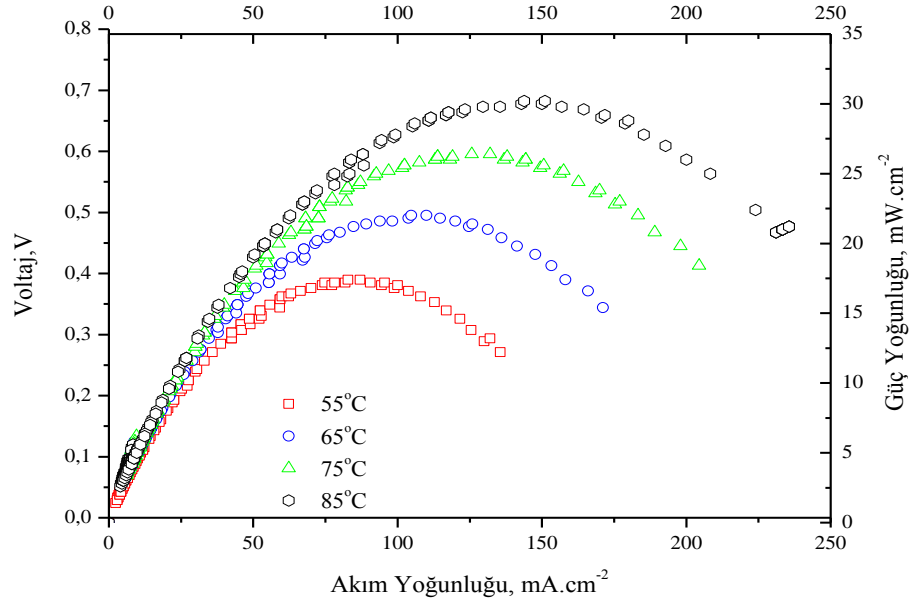
Şekil 4.44: Farklı metanol çözeltisi konsantrasyonuna ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.45: Farklı metanol çözeltisi konsantrasyonuna ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması



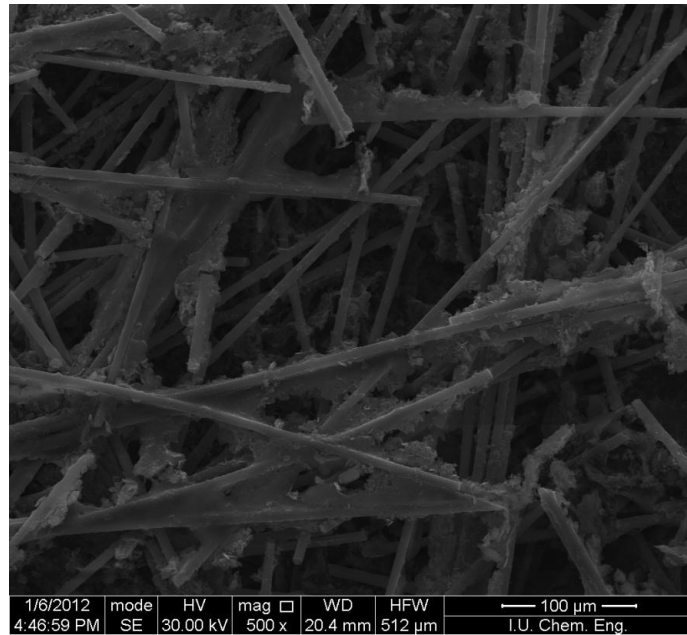
Şekil 4.46: Farklı hücre sıcaklıkları altında yapılan denemelere ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması



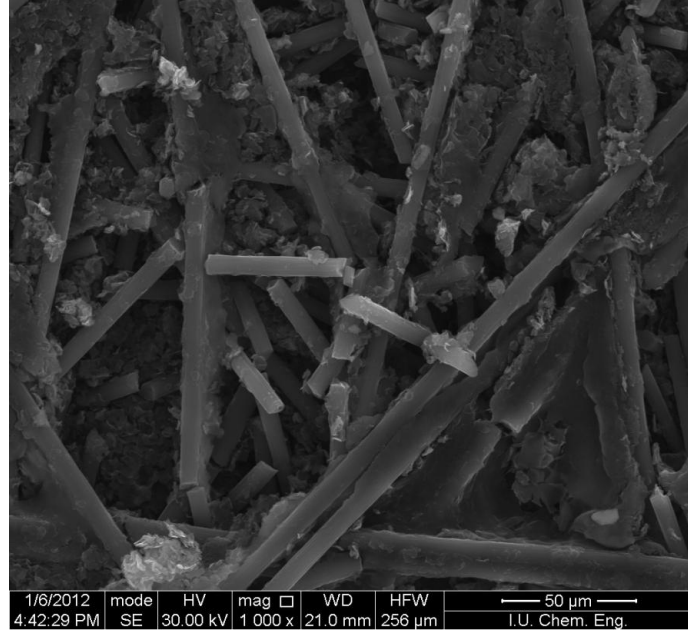
Şekil 4.47: Farklı hücre sıcaklıkları altında yapılan denemelere ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

4.2. HAZIRLANAN MEY VE ELEKTROTLARIN SEM FOTOĞRAFLARI

Hazırlanan MEY'lerin ve el yapımı elektrotların morfolojik yapılarının tek hücre performanslarına etkilerini gözlemek ve tartışmaları yapısal yönden de irdelemek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da sunulmuştur.

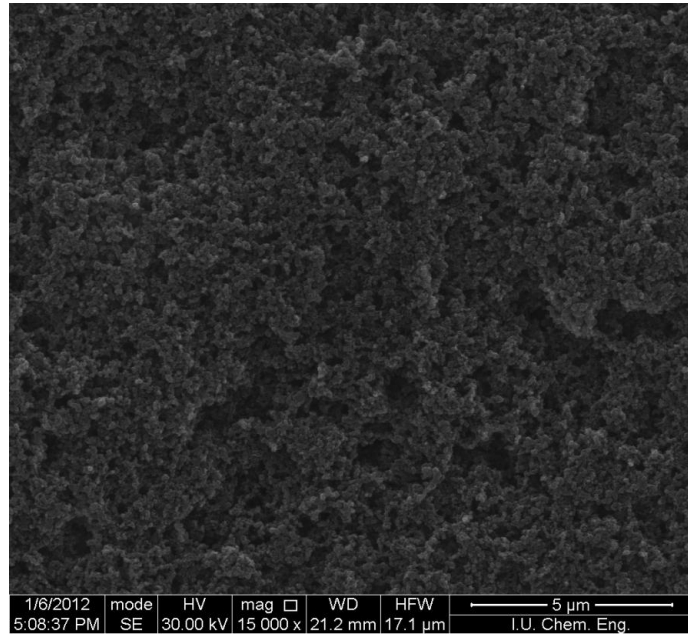


Şekil 4.48: 250 psi basınç ile hazırlanmış MEY'e ait yüzey SEM fotoğrafı

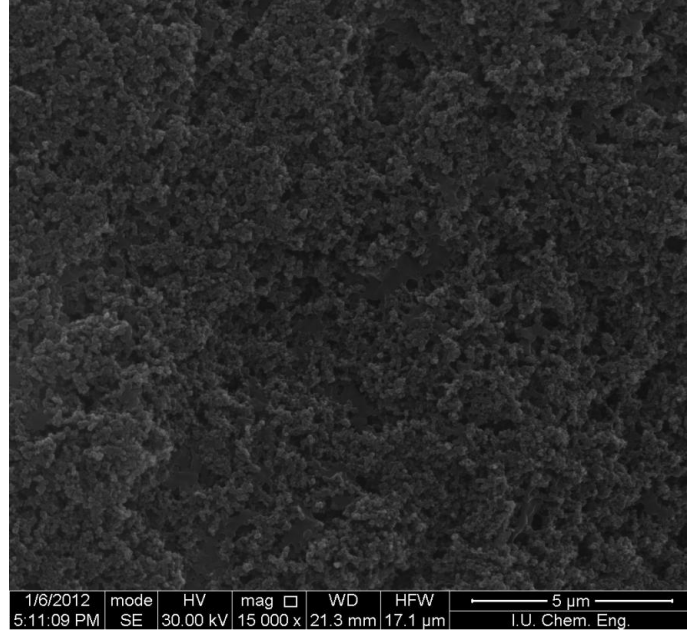


Şekil 4.49: 550 psi basınç ile hazırlanmış MEY'e ait yüzey SEM fotoğrafı

Hazırlanan el yapımı elektrotların yapısında yer alan mikro gözenekli tabakanın hazırlanmasında kullanılan PTFE'nin hücre performansına etkisini incelemek ve yüzeysel özelliklerinin değişimini araştırmak amacıyla SEM fotoğrafları çekilerek Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de sunulmuştur.

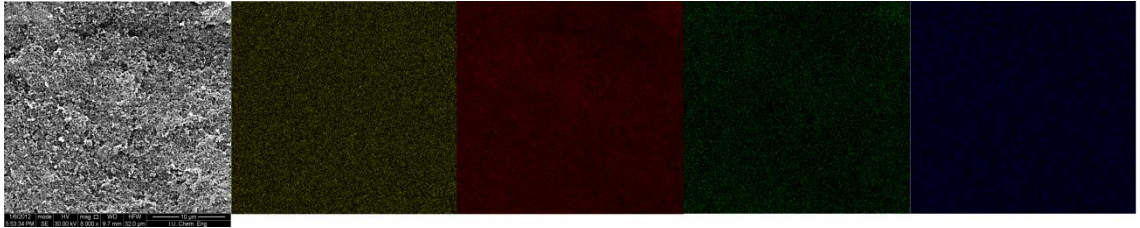


Şekil 4.50: %15 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait yüzey SEM fotoğrafı

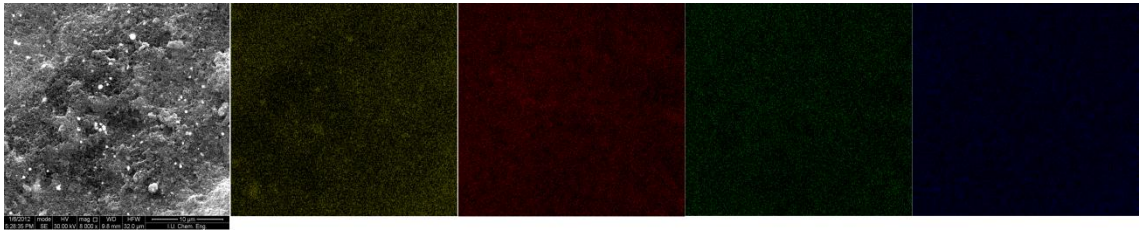


Şekil 4.51: %35 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait yüzey SEM fotoğrafı

Birim alan başına eşit miktarda platin metali yüklenecek şekilde ticari %20 Pt/C ve %60 Pt/C ürünleri kullanılarak elektrokatalizör tabakası hazırlanmış ve platin dağılımını incelemek amacıyla hem yüzeyden SEM fotoğrafları alınmış hem de EDX analizleri gerçekleştirilerek yüzeydeki elementlerin kompozisyonları belirlenmiştir. İlgili fotoğraflar Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de verilmiştir. Şekillerde sırasıyla SEM fotoğrafı, Pt analizi, karbon analizi, flor analizi ve kükürt analizi verilmiştir.

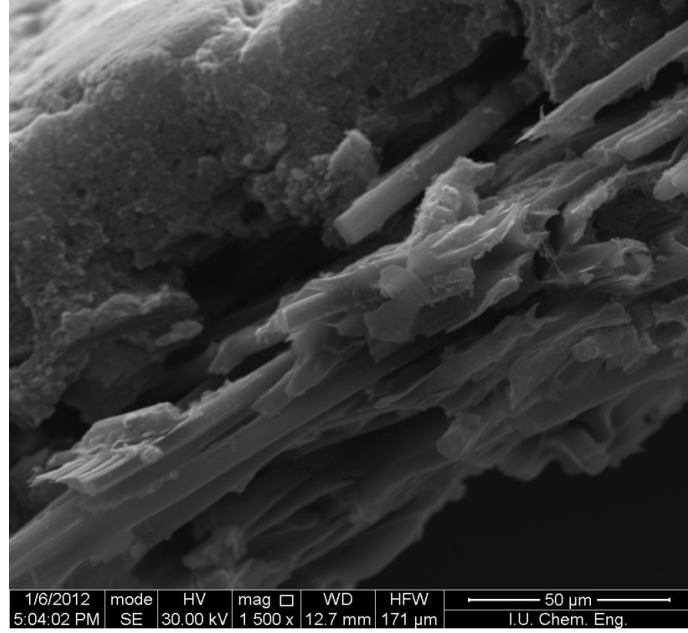


Şekil 4.52: %20’lik Pt/C katalizörü için EDS analizi fotoğrafları

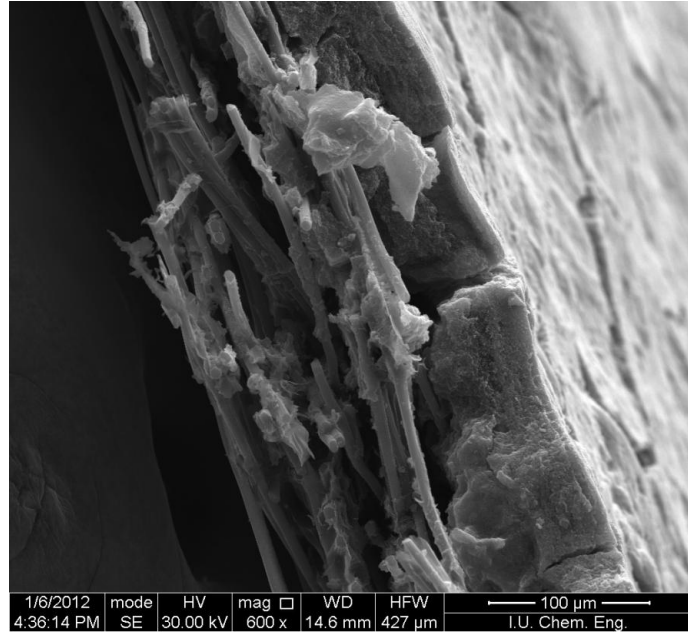


Şekil 4.53: %60’lık Pt/C katalizörünün EDS analizi fotoğrafları

Elektrokatalizör tabakasının hazırlanmasında kullanılan Vulcan XC (toz karbon) yüklemesine bağlı olarak kesit alandan gerçekleştirilen SEM analizi ile mikro gözenekli tabaka ve elektrokatalizör tabakasının uyumu incelenmiştir.



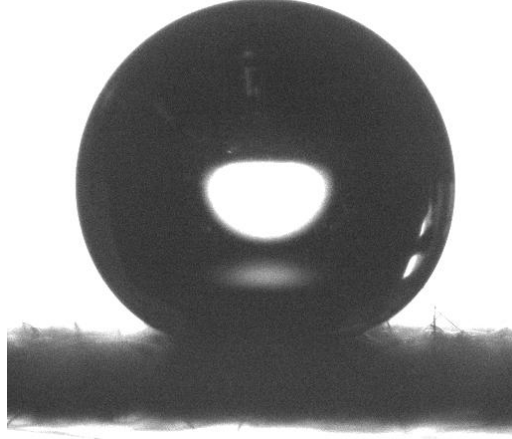
Şekil 4.54: 2 mg.cm⁻² karbon içeriğine sahip mikro gözenekli tabaka uygulanmış gaz difüzyon tabakasına ait kesit SEM fotoğrafı



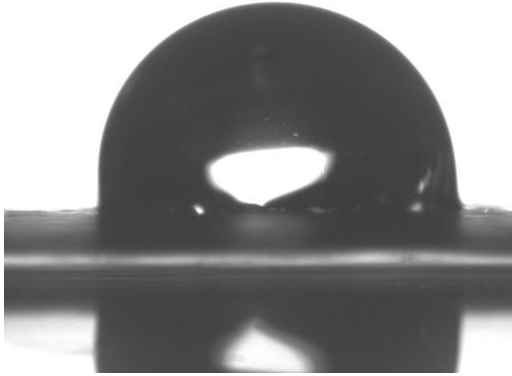
Şekil 4.55: 2 mg.cm⁻² karbon ve %15 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabaka üzerine uygulanmış %20'lik Pt/C içeren gaz difüzyon tabakasına ait kesit SEM fotoğrafı

4.3. GAZ DİFÜZYON TABAKALARININ TEMAS AÇISI ANALİZLERİ

MEY yapısını oluşturan bileşenlerden biri olan gaz difüzyon tabakalarının hidrofobitesini incelemek amacıyla temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle karbon kumaş ve karbon kağıt esaslı gaz difüzyon tabakalarının yüzey temas açıları ölçülerek Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de sunulmuştur.

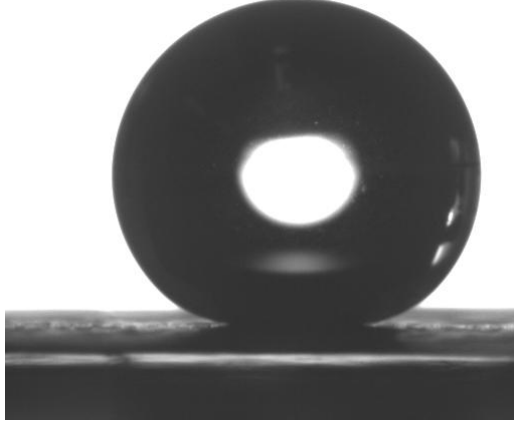


Şekil 4.56: Karbon kumaş temas açısı fotoğrafı

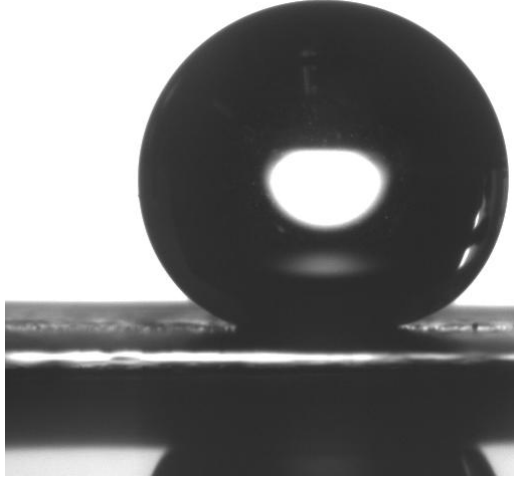


Şekil 4.57: Karbon kağıt temas açısı fotoğrafı

El yapımı elektrokatalizör tabakası yapımında önemli bir yer tutan mikro gözenekli tabakanın oluşturulmasında kullanılan teflonun hazırlanan tabakanın yüzey hidrofobitesine etkileri incelenerek ilgili fotoğraflar Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’te verilmiştir.



Şekil 4.58: %15 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait temas açısı fotoğrafı



Şekil 4.59: %35 PTFE içeriğine sahip mikro gözenekli tabakaya ait temas açısı fotoğrafı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN İÇİN PERFORMANS TESTİ SONUÇLARI

5.1.1. Sıcak Baskı Koşullarının Optimizasyonu

Tez kapsamında farklı elektrolit esaslı ve çeşitli yöntemlerle hazırlanan MEY'lerin hem basınç, sıcaklık, süre gibi hazırlama koşulları hem de tek hücre performans değerlerine etki eden parametrelerin optimizasyonu çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle MEY hazırlama koşullarının hazırlanan MEY'in hücre performans değerlerine etkileri irdelenerek takip eden çalışmalarda uygulanacak koşullar saptanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmaların ilk kısmında MEY hazırlama koşullarından sıcak baskı basınç değerinin hücre performansına etkisi incelenmiş ve Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sunulmuştur. Yine sıcak baskının basınç değerine bağlı olarak elde edilen MEY'in hücre performans test sonuçları Tablo 4.2'de sunulmuştur. Sıcak baskı parametrelerinin hücre performansı üzerine etkilerinin incelendiği bu çalışmada hidrojen ve hava besleme debileri 1/3 oranı korunarak sırasıyla 50 ml.dk⁻¹ ve 150 ml.dk⁻¹, anot ve katot nemlendirme oranları %100 ve hücre baskısı 5 bar olarak belirlenmiş anot ve katot geri basınçları atmosfer basıncında tutularak çalışılmıştır. Buna göre 250, 400 ve 550 psi basınç altında hazırlanan Nafion[®]117 esaslı MEY'lerin voltaj-akım yoğunluğu-güç yoğunluğu eğrileri (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) görüleceği üzere sıcak baskıda uygulanan basınç değerinin düşük olmasına bağlı olarak hem akım yoğunluğunun hem de güç yoğunluğunun özellikle 550 psi basınç altında hazırlanan MEY'e göre belirgin olarak daha yüksek olduğu saptanmıştır. Basıncın 250 psi olarak uygulandığı MEY'de (MEY-1) basıncın 400 psi olarak uygulandığı MEY'e göre (MEY-2) güç yoğunluğunda yaklaşık 12 mW.cm⁻²'lik bir artış olduğu gözlenmiştir. Özellikle düşük basınç uygulamasında hazırlanan MEY'in daha yüksek performans değerine neden olarak ohmik polarizasyon ve konsantrasyon (kütle) polarizasyonu etkilerinin daha düşük olması gösterilebilir. Bu durum olarak yüksek basınçta hazırlanan MEY'in elektrot kısmındaki karbon ve platinin yaklaşık 125-155°C aralığında Nafion'un camsı geçiş sıcaklığının üzerinde basılması sonucu bu partiküllerin elektrolitin gözenekleri içerisine belli oranda difüzleneceği ve gerek proton iletimini gerekse de gazların difüzyonuna engel olacağı için ohmik ve konsantrasyon polarizasyona sebep olması şeklinde

açıklanabilir. Bir başka neden de olarakta bipolar tabaka ile MEY arasındaki temas etkileşiminin düşük basınçlar altında hazırlanan MEY durumunda daha yüksek olması ve bunun da daha düşük ohmik polarizasyona neden olması şeklinde açıklanabilir.

MEY hazırlarken diğer bir önemli parametre olan uygulanan sıcaklığın hücre performansı üzerine etkileri de üç farklı sıcaklık için (125°C , 140°C ve 155°C) incelenmiş ve hazırlanan MEY'lerin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Yine elde edilen limit akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri uygulanan sıcaklığa bağlı olarak Tablo 4.3'te sunulmuştur. Şekil 4.3 ve 4.4'ten görüleceği üzere 140°C 'de elektrolit ve elektrodun baskılanmasıyla hazırlanan MEY'in (MEY-4) diğer sıcaklıklarda hazırlanan MEY'lere göre gerek limit akım yoğunluğu ($658 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) gerekse de güç yoğunluğu ($228 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) bakımından belirgin bir biçimde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sıcak baskı sıcaklığına bağlı olarak hazırlanan MEY'ler içerisinde en düşük sonucu 155°C 'de hazırlanan MEY'in (MEY-5) verdiği gözlenmiştir. Bu durum 125°C 'de basılan MEY'in yeterli elektrot elektrolit etkileşimini sağlayamaması 155°C 'de hazırlanan örnekte membranın yumuşamasına bağlı olarak elektrottaki karbon ve platin gibi taneciklerin yukarıda ifade edildiği gibi mikro gözenekleri tıkaşından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple takip eden tüm çalışmalarımızda MEY hazırlama koşullarında sıcaklık olarak 140°C 'de baskılama işlemi tercih edilmiştir.

MEY hazırlanırken diğer bir önemli parametre olan baskı süresinin de hücre performansına etkileri incelenerek polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.5 ve 4.6'da sunulmuştur. Yine elde edilen limit akım yoğunluğu ve güç değerleri baskılama süresine bağlı olarak Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Buna göre bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda baskılama süresi olarak 1, 3 ve 5 dakika denenmiştir. Şekil 4.5 ve 4.6'dan görüleceği üzere 140°C ve 250 psi basınç altında hazırlanan MEY'ler arasında baskılama süresinin artışına bağlı olarak hücre performans (akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu) değerlerinin belirgin şekilde arttığı tespit edilmiştir. Buna göre 140°C , 250 psi basınç altında bir dakika süresince basılan örnek hazırlanan MEY'in limit akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla $616 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve $206 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak tespit edilirken baskı süresinin beş dakikaya çıkarılmasıyla birlikte limit akım yoğunluğu $750 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve güç yoğunluğu $274 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Hücre

performanslarında belirgin şekilde gözlenen bu artış elektrot ve elektrolitin temas etkinliğinin artması ve iyi yapışması şeklinde açıklanabilir.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda tek hücrede maksimum performans veren MEY hazırlama koşulları şu şekilde belirlenmiştir. Sıcak baskı basıncı, sıcaklığı ve süresi sırasıyla 250 psi, 140°C ve 5 dk olarak belirlenmiştir.

5.1.2. Hücre İşletim Parametrelerinin Hücre Performans Üzerine Etkileri

Laboratuvarımızdaki HENATECH marka PEM tek hücre sisteminde hazırlanan MEY'lerin farklı koşullar altında çalıştırılması gerçekleştirilerek hücre işletim koşullarının MEY'in performans değerleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, gerçekleştirilen çalışmalarda öncelikle MEY-3 ile testler gerçekleştirilerek denenen MEY'in hücrede dengeye gelme süresi irdelenmiş ve sonuç Şekil 4.7'de gösterilmiştir. MEY-3'ün hücre içerisinde işletim koşulları değiştirilmeksizin 12 saat boyunca çalıştırılarak her saat başında ölçüm alınmış ve elde edilen sonuçların süre ile değişimi takip edilmiştir. Şekil 4.7'deki güç yoğunluğu-süre grafiğinde hücrenin performans değerinin yaklaşık 3 saatten sonra ciddi bir farklanma olmaksızın devam ettiği görülmüştür. Bu sebeple gerçekleştirilen tüm çalışmalarda kullanılan hücrenin dengeye gelmesi ve tüm performans testleri açısından bir standart oluşturması için işletilen MEY'in performans değerleri 6 saat sonunda alınmaya başlanmıştır.

5.1.2.1. Hücre Baskısının Performans Üzerine Etkisi

Hücre işletim parametreleri içerisinde pek çok değişkenin araştırılarak maksimum performans (limit akım yoğunluğu, maksimum güç yoğunluğu) değerlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle ilk olarak yakıt hücresinde MEY-bipolar plaka ve elektrik toplayıcıları bir arada tutan hücredeki sıkıştırma faktörünün etkisi incelenmiştir. Hücreye uygulanan sıkıştırma basıncının gerek kolay ayarlanması gerekse de farklı basınçlar için kontrol edilebilmesi nedeniyle özel bir ekipman olan ve sisteme akuple test fixture kullanılmıştır (Şekil 3.1). Test sabitleyicinin uyguladığı basıncın hücre performansına etkisini incelemek için literatür araştırmalarımızdan ortaya çıkan hücre koşulları olan 50 ml.dk⁻¹ ve 150 ml.dk⁻¹ kuru hava beslemesi yapılarak anot ve katot için %100 nemlendirme koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Farklı hücre baskıları altında elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da sunulmuştur. Yine Tablo 4.5'te de farklı hücre baskısı değerlerinde

yapılan testlerin performans sonuçları verilmiştir. Bir seri olarak gerçekleştirilen bu çalışmalarda 4 farklı basınç (1, 3, 5 ve 7 bar) uygulanmıştır. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan görüleceği üzere gerek polarizasyon gerekse de güç yoğunlukları eğrilerinden hücre baskısının 3 bar olarak işletildiği hücrenin en yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Örneğin hücre baskısı 3 bar olan örneğin limit akım yoğunluğu 759 mA.cm^{-2} güç yoğunluğu ise 271 mW.cm^{-2} olmasına karşın hücre baskısının 1 bar olduğu örnekte bu değerler sırasıyla 491 mA.cm^{-2} ve 145 mW.cm^{-2} olarak bulunmuştur. Tablo 4.5'den görüleceği üzere hücre baskısının 1 bar olduğu koşullarda hücrenin performansı en düşükken hücre baskısının 3 bara çıkarılmasıyla birlikte hücre performans değerlerinin belirgin bir biçimde arttığı takiben 5 bar hücre baskısında performansın nispeten azaldığı ve son olarak baskının 7 bara çıkarılmasıyla hücre performansının net biçimde düştüğü saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar hücre içerisinde MEY'e uygulanacak baskının optimize 3 bar olduğunu göstermektedir. Hücre baskısının 1 bar olduğu koşulda performans değerlerinin en düşük seviyede kalması hem elektrot-elektrolit hem de elektrot-çift kutuplu plaka etkileşiminin iyi olmamasından kaynaklanan ohmik polarizasyon kaybının (Şekil 4.8) yüksek olmasından ileri gelmektedir. Basıncın artmasına bağlı olarak söz konusu etkileşimlerin daha iyi hale gelmesine bağlı olarak performans değerleri artmış ancak belli bir basıncın ötesinde (7 bar) performans değerleri düşmüştür. Bu durumun kütle transferinin daha zor olmasından kaynaklandığı Şekil 4.8' den görülmektedir. Buna neden olarak elektrot tabakasındaki katalizör tabakasının daha yoğun hale gelmesi ve hem su dengesinin bozulması hem de gazların geçişine bariyer etki göstermesinin neden olduğu düşünülmektedir.

5.1.2.2. Hücre Sıcaklığının Performans Üzerine Etkisi

Hücre işletim koşulları içerisinde performansı belirleyen en önemli parametrelerden biri olan hücre sıcaklığının performans üzerine etkisi incelenerek polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de sunulmuştur. Ayrıca yine Tablo 4.6'da da performans test sonuçları verilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda hücre sıcaklıkları olarak kaynaklarda da sıkça kullanılan 55, 65 ve 75°C 'ler tercih edilmiştir. Hücre sıcaklığının performans üzerine etkisini incelemek için gerçekleştirilen çalışmalarda optimize edilen hücre baskısı 3 bar ve hacimce 1'e 3 hidrojen ve kuru hava beslemesi ve %100 anot ve katot nemlendirme koşullarında yapılmıştır. Şekil 4.10 ve 4.11'den görüleceği üzere hücre sıcaklığının artmasına bağlı olarak aktivasyon polarizasyon ve güç yoğunluğu değerleri belli oranda

artmıştır. Hücre sıcaklığının 75°C olduğu koşulda limit akım yoğunluğu ve maksimum güç yoğunluğu sırasıyla 760 mA.cm⁻² ve 273 mW.cm⁻² olarak tespit edilirken hücre sıcaklığının 65°C olduğu durumda ilgili değerler 695 mA.cm⁻² ve 236 mW.cm⁻² olarak bulunmuştur. Hücre sıcaklığının artışına bağlı olarak hücre performansının artışı ohmik polarizasyon kayıplarının düşmesiyle açıklanabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda proton ileten membranın iletiminin daha yüksek olması beklenmekle birlikte bu durum gerçekleştirilen performans testlerinde de doğrulanmış ve takip edilen tüm çalışmalarda hücre sıcaklığı 75°C olarak uygulanmıştır.

5.1.2.3. Reaktan Gazların Besleme Debilerinin Performans Üzerine Etkisi

Reaktan gazların besleme debilerini 1:3 oranında sabit tutarak 4 farklı debi için hücre performans sonuçları incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen denemelerde optimum hücre baskısı 3 bar, hücre sıcaklığı 75°C ve %100 anot ve katot nemliliğinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrileri ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir. Yine Tablo 4.7 farklı besleme miktarlarının performans testi sonuçları detaylı olarak sunulmuştur. Bu çalışmalarda hidrojen/hava debileri 50/150, 100/300, 150/450, 200/600 ml.dk⁻¹ olacak şekilde 4 farklı test gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'ten görüleceği üzere hidrojen besleme debisinin 50 ml.dk⁻¹'den 100 ml.dk⁻¹'e havanın da 100 ml.dk⁻¹'den 300 ml.dk⁻¹'e çıkarılması ile özellikle kütle polarizasyon kayıplarının belli oranda düştüğü ve güç yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. Takiben hidrojen ve hava besleme debilerinin daha da arttırılarak hücre performansı incelenmiş ve maksimum güç yoğunluğunun 285-290 mW.cm⁻², limit akım yoğunluğunun ise 886-893 mA.cm⁻² aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Özellikle besleme debisinin en düşük olduğu koşulda kütle polarizasyonunun daha yüksek olması ortamdaki reaktif gazların ve reaksiyon sonucunda oluşan türlerin uzaklaştırılmasının daha yavaş olduğu anlamına gelmektedir. Besleme debisinin hidrojen için 100 ml.dk⁻¹ ve kuru hava debisinin 300 ml.dk⁻¹ olduğu koşulda hücre performansının en üstün seviyeye ulaştığı ve oluşan reaksiyon ürünlerinin ve reaktan gazlarının MEY boyunca daha kolay uzaklaştırmak için yeterli olduğu görülmüştür. Bu sebeple takip eden çalışmalarda hidrojen/hava oranı 100 ml.dk⁻¹ hidrojen ve 300 ml.dk⁻¹ kuru hava ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bir başka seri çalışmada literatürde en çok tercih edilen hidrojen/kuru hava oranının (1/3) etkisini incelemek amacıyla 1/3-1/12 aralığında 4 farklı akış debisi için denemeler

yapılmış ve ölçümlere ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.14 ve 4.15'te sunulmuştur. Yine Tablo 4.8'de de farklı oranlarda hidrojen ve kuru hava besleme debilerinin performans testi sonuçları gösterilmiştir. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'ten görüleceği üzere hidrojen/hava besleme debilerinin 50 ml.dk^{-1} ve 150 ml.dk^{-1} olduğu koşulda görece olarak daha düşük güç yoğunluğu (268 mW.cm^{-2}) ve limit akım yoğunluğu (761 mA.cm^{-2}) elde edilmiştir. Hava debisinin arttırılmasına bağlı olarak güç yoğunluğu ve limit akım yoğunluğu değerleri oranın $1/3$ 'ten $1/6$ 'ya çıkarılmasıyla belli oranda artmış buna karşın oranın $1/6$ 'dan $1/12$ 'e çıkarılmasıyla hemen hemen hiç değişmemiştir. Burada önemli nokta kullanılan gazların dönüşüm yüzdeleri ve verimliliklerinin tespitidir. Bu amaçla performans belli oranda yükselmiş dahi olsa reaktanların büyük bir kısmı reaksiyona girmeden uzaklaşıyorsa tercih nedeni olmamaktadır. Bu amaçla Faraday Kanunu'nu uygulayarak yakıtların farklı besleme debilerindeki dönüşüm yüzdeleri ve verimlilikleri hesaplanarak Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da ayrıntılı olarak sunulmuştur. Tablo 4.9'da hidrojen/kuru hava oranı $1/3$ tutularak gerçekleştirilen hücre çalışmalarında hidrojen dönüşüm oranının $\%11$ ile $\%39,5$ aralığında oksijen dönüşüm oranının ise $\%9$ - $\%32,9$ olduğu saptanmıştır. Hidrojen ve kuru hava debilerinin mevcut koşullar altında en kararlı ve kontrol edilebilir minimum değerler olan 50 ml.dk^{-1} hidrojen ve 150 ml.dk^{-1} kuru hava beslemelesinde çalışan hücre için yakıt dönüşümlerinin en yüksek olduğu, hidrojen ve oksijen için sırasıyla $\%39,5$ ve $\%32,9$ olduğu hesaplanmıştır. Hidrojen/kuru hava oranını sabit tutularak hidrojen miktarını 200 ml.dk kuru hava oranını da 600 ml.dk^{-1} e yükselttiğimizde maksimum güç yoğunluğunda 276 mW.cm^{-2} 'den 285 mW.cm^{-2} 'ye düşük bir artış gözlenirken hidrojen dönüşüm oranının $\%32,5$ dan $\%11$ 'e düştüğü gözlenmektedir. Benzer şekilde besleme debisinin oksijen dönüşüm oranında $\%32,9$ 'dan $\%9$ 'a gerilemektedir. Hücre koşullarımız için bu durum besleme debilerinin $1/3$ 'lük oran korunarak arttırılmasıyla güç yoğunluğu az miktarda gelişirken yakıtların dönüşüm oranını diğer bir ifadeyle verimliliklerini önemli ölçüde düşürdüğü için yüksek debilerde çalışmanın pratikte önemli bir faydasının olmayacağı düşünülmektedir. Ancak yakıtların geri döndürülerek tekrar hücrede kullanılmasına uygun sistemlerde bu tür bir yaklaşımın tekrar incelenmesi ve denenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Tablo 4.10'da hidrojen besleme debisi 50 ml.dk^{-1} 'de sabit tutularak farklı hidrojen/kuru hava oranlarında ($1/3$ - $1/12$) kuru hava debisi arttırılmış ve yakıtların dönüşüm oranları maksimum güç yoğunluğu ve limit akım yoğunluğuna bağlı olarak sunulmuştur.

Tablodan görüleceği üzere yakıt kuru hava besleme debisinin ($1/3$ 'ten $1/6$ olarak şekilde) arttırılmasına bağlı olarak arttırılmasıyla hidrojenin dönüşüm oranı %39,5'tan %47'ye yükselmekte takiben besleme debi oranının $1/12$ oranına çıkılmasına rağmen bu değer değişmemektedir. Buna karşın kuru hava oranının artması ile oksijen dönüşüm oranlarının belirgin oranda düştüğü görülmektedir. Bilindiği üzere yakıt hücresi uygulamalarında oksijenin indirgenme reaksiyonu (ORR) önemli sınırlayıcı adımlardan biri olup kuru hava miktarının artması oksijenin dönüşüm oranını arttırmazken hidrojenin dönüşüm oranını %47 seviyesine yükseltmektedir. Kazim A. ve diğ. [48], katot operasyon koşullarını inceledikleri çalışmada katot besleme gazı olarak hava yerine oksijen kullanılması durumunda artan oksijen miktarından dolayı katot aktivitesinin artması ve dolayısıyla hücre performansının yükseldiğini belirtmişlerdir. Benzer olarak tez çalışması kapsamında da artan katot besleme debisiyle hücre performansının belirli bir seviyeye kadar yükseldiği gözlenmiştir. Bu duruma neden olarak katot tarafındaki artan oksijen konsantrasyonu ve kütle transfer polarizasyonuna neden olabilecek aşırı suyun uzaklaştırılması düşünülmüştür[49].

5.1.2.4 Anot ve Katot Nemliliklerinin Performans Üzerine Etkisi

Düşük sıcaklık PEM yakıt hücrelerinin performansını etkileyen pek çok parametre içerisinde en önemlilerinden birisi de hiç kuşkusuz anot ve katottaki nemliliklerdir. Gerek anot gerekse katot kısmındaki nemliliklerin hücre performansına etkisini görmek üzere ilk aşamada anot nemlendirme sıcaklığı 55°C 'de sabit tutularak katot nemlendirme sıcaklığı için 3 farklı sıcaklık ($55, 65, 75^{\circ}\text{C}$) denenmiştir. Bu çalışmalarda amacımız su buharının beraberinde sıvı formda (kondense) su bulunmaması olduğu için maksimum 75°C seçilmiş ve buna uygun olarak daha önce de ifade edildiği üzere hücre sıcaklığı da 75°C olarak tercih edilmiştir. Anot ve katotun nemlendirme sıcaklıklarına bağlı olarak yüzde nem miktarları yakıt hücresi üzerinde çalışan Scribner Associates şirketinin resmi internet sitesi üzerinden verilen hesaplamalar ile belirlenmiştir. Buna göre anot nemlendirme sıcaklığı 55°C 'de sabit tutularak yüzde nem miktarı %41 olarak sabitlenmiş katot nemlendirme sıcaklığı ise $55, 65, 75^{\circ}\text{C}$ 'ye karşılık gelen %41, %65, %100 katot nemliliklerinde hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de ilgili denemelere ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri sunulmuştur. Şekillerden açıkça görüleceği üzere anot nemlendirme sıcaklığı sabit kalırken katot nemlendirme sıcaklığının 55°C 'den 75°C ye çıkarılması diğer bir ifade ile katottaki yüzde nem miktarının %41'den %100'e çıkarılmasıyla hücre performansı belirgin bir

şekilde artmakta ve maksimum güç yoğunluğu yaklaşık 80 mW.cm^{-2} 'den 210 mW.cm^{-2} 'ye yükselmiştir. Bu durum polarizasyon eğrisinde görüleceği üzere anot ve katotun her ikisinde düşük nemliliklerde ohmik polarizasyonunun nem oranının %100 olduğu koşula göre çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum özellikle Nafion türü su/su buharı varlığında yüksek proton ileten malzemeler kullanılması durumunda beklenen bir sonuç olup nemlilik miktarının artmasıyla söz konusu polimer elektrolitteki proton taşınımının daha kolay olduğuna işaret etmektedir.

Devam eden çalışmada anot nemlendirme sıcaklığı 65°C 'ye çıkarılmış ve sabit tutulmuş, katot nemlendirme sıcaklıkları ise 55 , 65 ve 75°C 'lerde testler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da 65°C 'de anot nemlendirme sıcaklığına karşılık gelen farklı katot nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar anot nemlendirme sıcaklığının 55°C olarak sabit tutulduğu çalışmalardaki sonuçlara oldukça benzemektedir. Fark olarak anot nemlendirme sıcaklığının 55°C 'den 65°C 'ye çıkarılması ile katot sıcaklığına bağlı olmaksızın hücre performans sonuçlarının geliştiği görülmektedir. Örneğin anot nemlendirme sıcaklığının 65°C (nem miktarı %65) ve katot nemlendirme sıcaklığının 75°C (nem miktarı %100) olduğu koşullarda hücre performansının artarak yaklaşık 225 mW.cm^{-2} 'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde anot sıcaklığı biraz daha arttırılarak 75°C 'ye çıkarılmış ve buna karşılık katot sıcaklıkları $55,65, 75^\circ\text{C}$ olarak testler gerçekleştirilmiştir. Bu seri çalışmalardaki sonuçlara benzer şekilde nemlendirme sıcaklıklarının hücre performansı üzerinde büyük etkisi olduğu ve gerek anot gerekse katotun %100 nemli olduğu koşullarda hücre performansının en yüksek değer ulaştığı (285 mW.cm^{-2}) tespit edilmiştir.

Anot ve katot nemlendirme sıcaklığının 75°C olarak ayarlandığında en iyi performans sonucu elde edilebileceği tespit edildikten sonra katot nemlendirme sıcaklığının hücre performansı üzerine etkilerini incelemek amacıyla katot sıcaklıkları sabit tutulup anot sıcaklıkları değiştirilmiş ve bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. İlgili koşullara ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.22-Şekil 4.27'de sunulmuş ve ayrıntılı sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda katot nemlendirme sıcaklığının 55°C iken anot nemlendirme sıcaklığının 55°C 'den 75°C 'ye çıkarılmasıyla hücre performansının belirgin bir şekilde arttığı ve yaklaşık 170 mW.cm^{-2}

² değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durum nemlendirme sıcaklığına bağlı olarak aktivasyon polarizasyonlarında büyük bir değişiklik gözlenmezken kütle transfer ve ohmik polarizasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şöyle ki anot nemlendirme sıcaklığının artması hem protonların elektrolit boyunca kolay taşınımını sağlamakta hem de gazların gerek elektrolit boyunca gerekse de elektrolit-elektrot arayüzeyinde kolay taşınımına neden olmaktadır. İlginç olarak katot nemlendirme sıcaklığının 65°C’de sabit olduğu ancak anot sıcaklıklarının 55 ve 65°C olduğu işletim koşullarında kütle polarizasyonunun hücre performansı üzerine oldukça büyük etkisi olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.24’ten görüleceği üzere anot ve katot nemlendirme sıcaklığının 65°C olduğu koşulda kütle polarizasyonunun daha fazla olmasına rağmen maksimum güç yoğunluğunun daha yüksek olduğu Şekil 4.25’ten görülmektedir. Bu durum hücrenin maksimum güç yoğunluğu üzerine elektrolidin ohmik kayıp etkilerinin kütle transfer kayıplarından daha etkin olduğunu göstermektedir. Katot nemlendirme sıcaklığının 75°C’ye çıkarılmasıyla hücre performansları belirgin oranda gelişmiş ve özellikle hem anot hem de katodun 75°C’de olduğu koşullarda hücre performansının oldukça düşük ohmik polarizasyon kayıpları nedeniyle yükseldiği tespit edilmiştir. Gerek anot gerek katot nemlendirme sıcaklıklarının hücre performansına net etkileri bu çalışmalarla birlikte gözlenmiş ve elde edilen sonuçlardan anot, katot ve hücre sıcaklığının 75°C’de sabit tutulması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

5.1.3. Elektrot Optimizasyonu

Tez kapsamında hazırlanan membran elektrot yığınlarının hücre performanslarını önemli ölçüde etkileyen ve ekonomik olarak da platin içeren elektro-katalizör tabakasının varlığından dolayı maliyetli olan elektrot (anot, katot) optimizasyonuna yönelik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, kumaş ve kağıt esaslı gaz difüzyon tabakaları, fırça ve spreyleme ile gaz difüzyon tabakası üzerine elektro-katalizör uygulaması, kullanılan katalizörde karbon destek üzerine platin yükleme yüzdesi, mikro gözenekli tabaka içinde farklı oranlarda teflon ve karbon yüklemeleri ve katalizör tabakasındaki Nafion miktarının performans üzerine etkileri incelenmiştir.

Bu seride gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ticari olarak bulunan karbon kumaş ve karbon kağıt destek üzerine 0,5 mg.cm⁻² platin yüklemeli elektrot kullanılmıştır. Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de polarizasyon ve maksimum güç yoğunluğu eğrileri sunulmuştur.

Şekillerden görüleceği üzere elektrot tabakasının karbon kağıt esaslı olması durumunda hücrenin performans değerinin karbon kumaş esaslı membran elektrot yığınının performansına göre net biçimde yaklaşık %100 civarında artarak yaklaşık 270 mW.cm^{-2} değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durum karbon kağıt esaslı elektrot kullanılan membran elektrot yığınının belirli oranda aktivasyon kayıplarının, net biçimde ohmik kayıplarının ve nispeten kütle transfer kayıplarından daha düşük gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Aktivasyon polarizasyonunun karbon kağıt esaslı elektrot kullanımında düşük olmasına neden olarak MEY hazırlama koşullarında çok daha iyi elektrot-elektrolit arasında çok daha iyi temas eden bir ara yüzey oluşturulmasının neden olduğu düşünülmektedir. Yine karbon kağıt esaslı elektrodun daha ince yapıda olmasının da ohmik polarizasyonun düşük kalmasına ve hücre performansını belirgin şekilde artmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Takiben ticari gaz difüzyon elektrodu muadil elektrot tabakaları hazırlamak ve kendi imkanlarımız ile kontrol edilebilir, geliştirilebilir elektrot tabakalarının hazırlanmasına çalışılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen ilk çalışmada $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ olacak şekilde platin yüklemeli %30 Nafion içeren, mikro gözenekli tabakasında %15 PTFE ve 1 mg.cm^{-2} karbon içeren mürekkepler fırça ile karbon kağıt ve karbon kumaş üzerine ayrı ayrı tatbik edilmiştir. Hazırlanan el yapımı elektrotların daha önce belirtilen MEY hazırlama koşullarında yığınları hazırlanarak ve takiben yine daha önce belirlenmiş hücre işletim koşullarında performans testleri gerçekleştirilmiştir. Ticari elektrotlarla hazırlanan ürünlere benzer şekilde karbon kağıt esaslı elektrotla hazırlanan ürünün performans değeri, güç yoğunluğu değeri karbon kumaş esaslı MEY'e göre net biçimde yüksek olup yaklaşık 230 mW.cm^{-2} seviyesindedir. El yapımı karbon kağıt esaslı elektrotlardan hazırlanan MEY'lerin özellikle aktivasyon polarizasyonunun ve ohmik polarizasyonunun karbon kumaş esaslı MEY'lere göre daha düşük olduğu Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'ten görülmektedir.

Hazırlanan katalizör mürekkebinin gaz difüzyon tabakasına (karbon kağıt) uygulama şeklinin hazırlanan MEY'in hücre performansına etkisi araştırılarak polarizasyon eğrileri ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Literatürde spreyleme ile elektrot tabakası oluşturulmasının gaz difüzyon tabakasının daha üniform ve homojen dağılması bilinmesine rağmen kullanılan mürekkebin sarfiyatının çok fazla olması ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Buna karşın katalizör

mürekkebinin fırça ile uygulamak daha pratik ve ekonomik olup fırçanın her uygulanmasında ıslak olması dolayısıyla alttaki tabakaların daha düzgün dağılmasını sağladığı bilinmektedir. Gerçekleştirilen hücre performans testleri sonucunda fırça ile uygulanmış elektrot tabakasından hazırlanan MEY'in spreyleme methodu ile hazırlanan MEY'e göre benzer ancak biraz daha üstün sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Fırça uygulaması ile hazırlanan elektrot esaslı MEY'in daha yüksek güç yoğunluğuna erişmesine neden olarak kütle polarizasyonu dolayısıyla gözlenen kaybın daha düşük olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

Bilindiği üzere elektrot tabakasından karbon destek üzerinde belirli yüzdelerde platin içeren ürünler satılmakta ve gerek ticari elektrotların gerekse de el yapımı elektrotların tasarlanmasında kullanılmaktadır. Bu amaçla Vulcan XC karbon destek üzerine %20 ve %60 platin yüklemesine sahip olan elektrokatalizörler ile hazırlanan MEY'lerin hücre performans testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.36 Ve Şekil 4.37'de verilmiştir. Cho Yong-Hun ve diğ. [50] %20, %40 ve %60'luk Pt/C katalizörleri ile yaptıkları çalışmada katalizör gözenekliliğinin partikül boyutundan veya MEY yüzey alanından daha önemli olduğunu ifade etmişlerdir. Tez kapsamında %20 ve %60 platin içeren elektrokatalizör esaslı elektrot tabakasından hazırlanan MEY'lerin performansları değerlendirildiğinde %20 platin içeren elektrokatalizörden hazırlanan MEY'in belirgin şekilde yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu belirtilmiştir. Birim alan başına platin yüklemesi eşit olacak şekilde ancak daha düşük platin yüklü elektrokatalizörden hazırlanan MEY'in yüksek güç yoğunluğunun hücre koşullarında özellikle aktivasyon ve kütle transfer polarizasyonunun düşük olmasından kaynaklandığı saptanmıştır. Literatürde de belirtildiği üzere elektrot yapısının gözenekliliği yüksek platin yüklemeli elektrokatalizörlerde daha düşük olması ve dolayısıyla kütle polarizasyonunun yüksek olması ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra sıcak baskı ortamında Nafion yüzeyine katalizörün gömülmesi de gerçekleşmektedir. %60'luk Pt/C katalizörü daha fazla miktarda platin içermesinden dolayı Nafion yüzeyine gömülen platin miktarı da daha fazla olmaktadır. Bu durumun aktivasyon kaybına neden olduğu düşünülmektedir.

El yapımı elektrot tabakalarının hazırlanması sırasında mikro gözenekli katmanların oluşturulması son derece önemli olup üzerinde sıklıkla çalışılan bir konudur. Mikro

gözenekli katmanın oluşturulmasıyla; hücre içindeki suyun kontrol altında tutulması ve su baskınlarının önlenmesi, mikro gözenekli yapısı nedeniyle yakıt olarak kullanılan gazların üniform olarak katalizör tabakası üzerine yayılması ve katalizör arayüzeyinin artırılarak elektronik temas noktalarının artırılması sağlanır. Bu amaçla öncelikle mikrogözenekli tabakadaki PTFE miktarının kontrol edilerek MEY'in su tutma karakteristiğinin hücre performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da sunulmuştur. Şekillerden görüleceği üzere mikrogözenekli katmanın hazırlanmasında teflon miktarının artmasıyla hücre performansının kötüleştiği ve güç yoğunluk değerinin yaklaşık 240 mW.cm^{-2} 'den 210 mW.cm^{-2} seviyelerine gerilediği saptanmıştır. Teflon miktarının artışına bağlı olarak hücre performansının düşmesi tespit edilmiştir. Giorgi L. ve diğ. [51] çalışmalarında %10'luk teflon yüklemesinin yeterli olacağını belirtmiştir. Fazla miktarda PTFE kullanımının karbon partiküllerinin bağlamasının yanı sıra mikro gözenekli katmanın gözeneklerini tıkadığı düşünülmekte olup kütle polarizasyonunun artan teflon miktarına bağlı olarak yükselmesi bu şekilde açıklanabilir.

Mikro gözenekli tabakanın hazırlanmasında teflonun yanı sıra gerekli elektronik iletkenliği sağlamak amacıyla karbon (Vulcan XC) tozu ilave edilmektedir. Bu amaçla tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda literatürde sıkça bahsedilen $0,5\text{-}2 \text{ mg.cm}^{-2}$ aralığı tercih edilmiştir. Literatürden de görüleceği üzere Park ve diğ. [52], $0,2\text{-}2 \text{ mg.cm}^{-2}$ aralığında mikro gözenekli tabakadaki karbon yüklemelerinin performans üzerine etkilerini incelemişlerdir ve $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ karbon yüklemesinin maksimum performans değerini verdiğini belirtmişlerdir. W.M. Yan ve diğ. [53] gaz difüzyon katmanının hazırlama koşullarının ve malzeme seçiminin performans üzerine etkisini inceledikleri çalışmada $1\text{-}3 \text{ mg.cm}^{-2}$ karbon yüklemelerini incelemişlerdir ve 1 mg.cm^{-2} lik karbon yüklemesinin en yüksek sonucu verdiğini belirtmişlerdir. Qi ve Kaufman [54] ise mikro gözenekli tabaka içerisindeki su yönetimini inceledikleri bir çalışmada 2 mg.cm^{-2} lik karbon yüklemesinin en yüksek performans sonuçlarını verdiğini ifade etmişlerdir. Karimi Shahram [55] doktora tezi çalışmaları dahilinde $0,5\text{-}2 \text{ mg.cm}^{-2}$ karbon yüklemelerinin performans üzerine etkisini incelemiş ve $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ lik karbon yüklemesi ile maksimum güç yoğunluğunu elde etmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda mevcut hücre koşullarımızda mikro gözenekli katman eldesinde 2 mg.cm^{-2} lik karbon yüklemesinin hücre performansını iyileştirdiği literatürdeki sonuçlarla uyumlu olarak

tespit edilmiştir. İlgili polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de gösterilmiştir.

PEM yakıt hücresinin anot ve katot elektrotlarındaki katalizör katmanında platinin karbon desteğe yüklenmesinin yanı sıra bu katman içerisinde Nafion’un homojen olarak dağıtılmasıyla platin yükleme miktarlarında ciddi düşüşler sağlanmıştır[56-58]. Bu nedenle katalizör tabakası içerisinde Nafion kullanımı ve kullanılan bu miktarın optimize edilmesi önemli bir hal almıştır. Bu doğrultuda literatürde katalizör tabakası içerisindeki Nafion miktarı üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda literatürde sıklıkla karşılaşılan %30 ve %40 Nafion yüklemeleri ile hazırlanmış katalizör tabakaları ile MEY performans sonuçları incelenmiştir. İlgili MEY’lere ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.42 Ve Şekil 4.43’te verilmiştir.

5.2. SEM ANALİZİ SONUÇLARI

Sıcak baskı basıncının GDE tabakası üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla MEY-1 ve MEY-3 adlı ürünlerin SEM fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da sunulmuştur. 550 psi basınç altında hazırlanan MEY-3’e ait SEM fotoğrafından (Şekil 4.45) karbon kağıt yapısındaki elyafın kısmen kırılarak deforme olduğu ve yer yer uzunluğunun 50 mikronun altına düştüğü tespit edilmiştir. Buna karşın 250 psi basınç altında hazırlanan MEY-1’in elektrot yapısındaki karbon liflerinin sürekliliğini koruduğu ve daha bütün bir ağ yapısı sağladığı saptanmıştır. Yukarıda özetlenen bu durum özellikle yakıt hücresi elektrodunun asli görevlerinden biri olan elektro iletiminin daha düşük basınçta hazırlanan MEY’de daha kolay ve hızlı olacağı anlamına gelmektedir. Bu sonuç elde edilen limit akım yoğunluğu ve maksimum güç yoğunluğu sonuçlarındanda görülmektedir.

Yakıt hücresi elektrodunda yer alan mikro gözenekli tabakadaki Teflon miktarının hazırlanan elektrodun yüzeysel özelliklerine bağlı olarak hücre performansına etkilerini irdelenmek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiş ve ilgili fotoğraflar Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’de sunulmuştur. PTFE miktarının %15 olduğu mikro gözenekli tabakanın yüzeyden alınan resminde gözeneklerin net biçimde gözlenebilirken bu miktarın %35

olduğu üründe mikro gözeneklerin kısmen PTFE tabakası ile kaplanarak tıkanıdığı saptanmıştır. Bu durum Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da sunulan düşük hücre performansına neden olan kütle polarizasyonunu net biçimde açıklamaktadır. Bu sonuca dayanarak elektrot tabakasında mikro gözenekli katmanın son derece önemli olduğu ancak bu katman içerisinde yer alan PTFE'nin fazlasından kaçınmak gerektiği sonucuna varılmıştır.

El yapımı elektrot hazırlama denemelerinde birim alan başına eşit miktarda platin metali yüklenecek şekilde ticari %20 ve %60 Pt/C ürünleri kullanılarak hazırlanan elektrokatalizör tabakalarının hem yüzey morfolojileri hem de yüzeydeki elementlerin kompozisyonları belirlenerek ilgili fotoğraflar Şekil 4.48 ve Şekil 4.49' sunulmuştur. %60 Pt/C kullanılarak hazırlanan elektrokatalizör tabakasında platin dağılımı %20 Pt/C kullanılan ürüne göre belirgin biçimde daha kötü olduğu ve kısmen platin metalin agregasyon (topaklaşma) olduğu gözlenmiştir. Bu durum Şekil 4.30'da sunulan aktivasyon polarizasyonunun Pt/C yüzdesinin düşük olduğu üründe daha düşük olmasının nedenini açıklamaktadır. Öte yandan kütle polarizasyonunun %20 Pt/C'dan hazırlanan elektrokatalizör tabakalı MEY'de daha düşük olması şu şekilde açıklanabilir: elektrokatalizör tabakasının hazırlanmasında Pt/C ile birlikte kullanılan Nafion çözeltisinin miktarı %60 Pt/C kullanımı durumunda %20 Pt/C kullanıldığı duruma göre yaklaşık 2 kat daha fazladır. Bu durum fazla Nafion'un gerek gözenekli tabakanın bir film ile kapanmasına gerekse de aktif platin merkezlerin Nafion çözeltisi tarafından örtülmesine neden olabileceğinden hem aktivasyon hem de kütle polarizasyonunun daha büyük olmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Elektrokatalizör tabakasının hazırlanmasında kullanılan Vulcan XC (toz karbon) yüklemesine bağlı olarak kesit alandan gerçekleştirilen SEM analizi ile mikro gözenekli tabaka ve elektrokatalizör tabakasının uyumu incelenmiş ve fotoğraflar Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te sunulmuştur. Gerek sadece mikro gözenekli tabakalı gerekse de hem mikro gözenekli tabaka hem de elektrokatalizörü içeren ürünlerin kesit resimlerinde herhangi bir faz ayrımı veya delaminasyon görülmemektedir. Bu durum hücre performansına etki edebilecek ara yüzey etkileşimlerinin iyi olduğu anlamına gelmektedir.

5.3. TEMAS AÇISI ANALİZLERİ SONUÇLARI

Gaz difüzyon tabakalarının yüzey hidrofobitesinin incelenmesi amacıyla temas açısı analizleri gerçekleştirilerek Şekil 4.56-4.59'da sunulmuştur. Karbon kumaş ve karbon kağıt esaslı gaz difüzyon tabakalarının temas açıları sırasıyla ortalama 164 ve 101° olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.56 ve Şekil 4.57). Karbon kumaş esaslı gaz difüzyon elektrodunun karbon kağıt esaslı elektroda göre daha yüksek yüzey hidrofobitesini (su sevmeme özelliği) sahip olması yüzeyin teflon gibi su sevmeyen bir ajanla ön işleme tabi tutulduğunu göstermektedir. Karbon kağıt esaslı gaz difüzyon tabakasında her ne kadar karbonun hidrofobik özelliği olsa da kağıt yapısındaki selüloz dolayısıyla ıslatılabilirliği daha yüksektir. El yapımı elektrotların hazırlanmasında kullanılan mikro gözenekli tabakaların formülasyonunda bulunan teflon miktarının hazırlanacak gözenekli tabakanın yüzey özelliklerine etkileri de incelenmiştir. İlginç olarak %15 veya %35 teflon içeren mürekkepten hazırlanan mikro gözenekli yapının temas açıları 166-168° aralığında saptanmıştır (Şekil 4.58 ve Şekil 4.59). Bu durum teflon kullanılarak yüzeyi modifiye edilmesinde fazla miktarda teflon çözeltisi kullanımının gereksiz olduğunu göstermektedir.

5.4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS SONUÇLARI

Doğrudan metanol yakıt hücresi çalışmaları için ön denemeler gerçekleştirilmiş ve bu denemelerde metanol çözeltisi besleme debisi ve hücre sıcaklığının performans üzerine etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda 3 mg.cm⁻² Pt:Ru/C katalizörü içeren ve 3 mg.cm⁻² Pt/C katalizörü içeren el yapımı anot/katot elektrotları hazırlanmış ve Nafion®117 membran kullanılarak hidrojen sisteminde elde edilen optimum sıcak baskı parametrelerinde MEY hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada metanol çözeltisi besleme debisi 3 ml.dk⁻¹, katot nemlendirme sıcaklığı olarak oda sıcaklığı ve kuru hava besleme debisi olarak 300 ml.dk⁻¹ kullanılmıştır. Çalışmaya ait grafikler Şekil 4.44-Şekil 4.47'de gösterilmiştir. Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'ten görüleceği üzere en yüksek performans sonucu 0,5 M ve 1 M besleme konsantrasyonunda elde edilmiştir. 0,1 M besleme durumunda 0,5 M besleme durumunda alınan ölçümlerde aktivasyon ve ohmik kayıp bölgesinde benzer davranışlar gözlemlenmektedir. Fakat 0,1 M durumunda yüksek akım bölgesinde katalizör tabakası yüzeyinde metanol konsantrasyonunun azalması kütle transfer kayıplarına neden olmuştur. 2 M besleme durumunda ise reaksiyona girmeyen

metanol konsantrasyonu arttığı için anot tarafından katot tarafına geçen metanol miktarı artmakta ve performansı düşürmektedir[41].

Hücre sıcaklığının performans üzerine etkisini göstermek amacıyla yapılan denemeye ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de sunulmuştur. Şekillerden görüleceği üzere 55°C'den 85°C'ye çıkıldıkça performans sonuçları artmaktadır. Bu durumun en muhtemel sebebi olarak yüksek sıcaklık ile artan reaksiyon hızları, azalan hücre dirençleri ve kütle transfer kayıpları düşünülmüştür[41, 59].

Yakıt hücresi uygulamalarının realize edilebilmesi için ve endüstriyel olarak önem taşıması için hücre performans testlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda yakıt hücresi performansını gerek MEY hazırlama gerekse de hücre işletim koşullarının önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Daha yüksek hücre performansına ulaşmak tez kapsamında belirtilen parametrelerin daha da geliştirmek suretiyle mümkün olabilecektir. Bu amaçla ilk etapta mikro gözenekli tabakanın kullanılacak yakıt tipine uygun olarak geliştirilmesi, hazırlanacak elektrolitin elektrokatalizör tabakasıyla son derece iyi uyumlu ve yakıtın geri beslemeli bir şekilde tekrar tekrar hücre ortamına gönderilmesiyle hem hücre verimliliğinin hem de performansının artacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. BARBIR FRANO, 2005, *PEM Fuel cells:Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, USA, ISBN-13:978-0-12-078142-3.
2. ÇETİNER GÖKER, 2008, *Yakıt Pillerinin Enerji Üretim Sistemlerinde Kullanılması ve Mevcut Sistemlerle Mukayese Edilmesi*, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
3. ÇETİNKAYA, M. ve KARAOSMANOĞLU, F., 2002. Yakıt Pilleri ve Uygulamaları, *3e Electrotech Dergisi*, Bilişim Yayıncılık, Fuarçılık ve Tanıtım Hizmetleri A.Ş. Sayı: 100, İstanbul.
4. LI, X., 2006, *Principles of fuel cells*, Taylor & Francis Group, New York, ISBN-10:591690226.
5. ŞENGÜL ERCE, 2007, *Preparation and Performance of Membrane Electrode Assemblies with Nafion and Alternative Polymer Electrolyte Membranes*, Yüksek Lisans, ODTÜ Kimya Mühendisliği.
6. EG&G Services Parsons, Inc., 2000, *Fuel Cell Handbook*, University Press of the Pacific 2000, USA, ISBN-13: 9781410219602.
7. AR, F., 1998, Yakıt hücreleri: tarihsel gelişimi, teknolojisi, çeşitleri ve dünyadaki uygulamaları, *Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*, 1-20.
8. KANG M.S., KIM J.H., MOON S.H., KANG Y.S., 2005, Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 247, 127-135.
9. YAMADA, K., 2000, Energy Resource Issue and Direct Methanol Type Fuel Cell Battery, *SCEJ 33rd Fall Meeting, 12-14 Eylül 2000*, Hamamatsu, Japonya.
10. WILKINSON DAVID P., ZHANG JIUN, HUI ROB, JEFFREY FERGUS, XIANGUO LI, 2009, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, ISBN: 978-1-4398-0664-7.
11. THOMAS SHARON, ZALBOWITZ MARCIA, GILL DENNIS, 2006, *Fuel cells: Green Power*, Los Alamos National Laboratory, USA.
12. ŞAHİN, A., 2007, *Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

13. <http://www.permapure.com/tech-notes/key-concepts/nafiction-physical-and-chemical-properties>, [Ziyaret Tarihi: 9 ağustos 2011].
14. ZHANG HONGWEI, SHEN PEI KANG, 2011, A brief consideration about the structural evolution of perfluorosulfonic-acid ionomer membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*.
15. LUDUENA GUILLERMO A., KUHNE THOMAS D., SEBASTIANI DANIEL, 2011, Mixed grotthuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from ab initio molecular dynamics simulations, *Chemistry of Materials*, 23(6), 1424-1429.
16. HOOGERS, G., 2003, *Fuel cell technology handbook*, CRC Press LLC, New York, 0-8493-0877-1.
17. YILMAZ BUKET, 2006, *Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri için anot üretimi*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
18. YILMAZTÜRK SERPİL, GÜMÜŞOĞLU TOLGA, ARI GÜLŞEN ALBAYRAK, ÖKSÜZÖMER FARUK, DELİGÖZ HÜSEYİN, 2012, Fabrication and performance of catalyst-coated membranes by layer-by-layer deposition of catalyst onto Nafion for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 201, 88-94.
19. KIM C.S., CHUN Y.G., PECK D.G., SHIN D.R., 2001, Method for fabricating membrane and electrode assembly for polymer electrolyte membrane fuel cells, *United States Patent Office*, 6180276, B1.
20. WEIDNER, J.W., SETHURAMAN, V.A., ZEE, J.W., 2003, Engineering a membrane electrode assembly, *The Electrochemical Society Interface*, 12, 40-43.
21. BERNING TORSTEN, 2011, Gas Diffusion Layers, Bipolar Plates and Water Management in PEM Fuel Cells, International Summer School on: PEM Fuel Cells Application and Integration, 11-15 Temmuz 2011 İzmir.
22. MATHIAS M.F., ROTH J., FLEMING J., LEHNERT W., 2003, Diffusion media materials and characterization, In: W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gastegier (Eds.) *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 517-537.

23. VIELSTICH W., LAMM A., GASTEIGER H., 2003, Handbook of Fuel cells, Fundamentals technology and applications, John Wiley & Sons, Ltd., New York, ISBN: 978-0-471-49926-8
24. MIDDELMAN E., KOUT W., VOGELAAR B., LENSSEN J., DE WAAL E., 2003, Bipolar plates for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 118, 44-46.
25. ZHAO JISHI, HE XIANGMING, WANG LI, TIAN JIANHUA, WAN CHUNRONG, JIANG CHANGYIN, 2007, Addition of NH_4HCO_3 as pore-former in membrane electrode assembly for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 380-384.
26. GULZOW E., SCHULZE M., WAGNER N., KAZ T., REISSNER R., STEINHILBER G., SCHNEIDER A., 2000, Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components, *Journal of Power Sources*, 86, 352-362.
27. FIRTINA, İ., 2008, *Doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılacak yeni katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
28. THANASILP SARAWALEE VE HUNSOM MALI, 2010, Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell, *Fuel*, 89, 3847-3852.
29. ZHANG, J., YIN, G., WANG, Z., SHAO, Y., 2006, Effects of MEA preparation on the performance of a DMFC, *Journal of Power Sources*, 160, 1035-10409.
30. VELAYUTHAM G., 2011, Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 14845-14850.
31. WU SHINN-DAR ve CHOU CHANG-PIN, 2011, Design and performance test of the direct methanol fuel cell system, *Journal of Fuel cell Science and Technology*, 8, 025001-1/025001-8.
32. MENCH MATTHEW M., 2008, *Fuel Cell Engines*, John Wiley & Sons, Inc., Kanada, ISBN: 978-0-471-68958-4.
33. DAI WEI, WANG HAIJIANG, YUAN XIAO-ZI, J. MARTIN JONATHAN, YANG DAIJUN, QIAO JINLI, MA JIANXIN, 2009, A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9461-9478.

34. SRIDHAR P., PERUMAL RAMKUMAR, RAJALAKSHMI N., RAJA M., DHATHATHREYAN K.S., 2001, Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 101, 72-78.
35. SHYU JIN-CHERNG, HSUEH KAN-LIN, TSAU FANGHEI, 2011, Performance of proton exchange membrane fuel cells at elevated temperature, *Energy Conversion and Management*, 52, 3415-3424.
36. HOU KUNG-HSU, LIN CHIEN-HUNG, GER MING-DER, SHIAH SHEAU-WEN, CHOU HSI-MING, 2011, Analysis of the characterization of water produced from proton exchange membrane fuel cell (pemfc) under different operating thermal conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Accepted Manuscript.
37. ZHANG JIANLU, TANG YANGHUA, SONG CHAOJIE, XIA ZETAO, LI HUI, WANG HAIJIANG, ZHANG JIUNJUN, 2008, PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures, *Electrochimica Acta*, 53, 5315–5321.
38. AMIRINEJAD MEHDI, ROWSHANZAMIR SOOSAN, EIKANI MOHAMMAD H., 2006, Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 161,872–875.
39. WANG LIN, HUSAR ATTILA, ZHOU TIANHONG, LIU HONGTAN, 2003, A parametric study of PEM fuel cell performances, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1263–1272.
40. YAN QIANGU, TOGHIANI HOSSEIN, WU JUNXIAO, 2006, Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments, *Journal of Power Sources*, 158, 316–325.
41. SEO SANG HERN ve LEE CHANG SIK, 2008, Effect of operating parameters on the direct methanol fuel cell using air or oxygen as an oxidant gas, *Energy & Fuels*, 22, 1212–1219.
42. TASHIMA DAISUKE, SAKAGUCHI YUJIRO, HIDAKA HIROAKI, OTSUBO MASAHISA, 2011, Basic examination of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cell considering heat deterioration, *Chemical Engineering Research and Design*, 89,1088–1093.
43. LIN JING-CHIE, LAI CHIEN-MING, TING FU-PING, CHYOU SAN-DER, HSUEH KAN-LIN, 2009, Influence of hot-pressing temperature on the

- performance of PEMFC and catalytic activity, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 1067–1073.
44. BAYRAKÇEKEN AYŞE, ERKAN SERDAR, TÜRKER LEMİ, EROĞLU İNCİ, 2008, Effects of membrane electrode assembly components on proton exchange membrane fuel cell performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 165–170.
 45. THERDTHIANWONG APICHAİ, MANOMAYIDTHIKARN PHOCHAN, THERDTHIANWONG SUPAPORN, 2007, Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hot-pressing parameters for proton exchange membrane fuel cell, *Energy*, 32, 2401–2411.
 46. MILLINGTON BEN, DU SHANGFENG, POLLET BRUNO G., 2011, The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance, *Journal of Power Sources*, 196, 9013– 9017.
 47. PARK SEHKYU, POPOV BRANKO N., 2011, Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance, *Fuel*, 90, 436–440
 48. KAZIM A., FORGES P. ve LIU H.T., 2003, Effects of cathode operating conditions on performance of a PEM fuel cell with interdigitated flow field, *International Journal of Energy Research*, 27, 401–414.
 49. GÜVELİOĞLU GALİP H. VE STENGER HARVEY G., 2007, Flow rate and humidification effects on a PEM fuel cell performance and operation, *Journal of Power Sources*, 163, 882–891.
 50. CHO YONG-HUN, PARK HYUN-SEO, CHO YOON-HWAN, JUNG DAE-SIK, PARK HEE-YOUNG, SUNG YUNG-EUN, 2007, Effect of platinum amount in carbon supported platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 172, 89–93.
 51. GIORGI L., ANTOLINI E., POZIO A., PASSALACQUA E., 2007, Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 43, 3675–3680.
 52. PARK SEHKYU, LEE JONG-WON, POPOV BRANKO N., 2006, Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 163, 357–363.
 53. YAN WEI-MON, HSUEH CHING-YI, SOONG CHYI-YEOU, CHEN FALIN, CHENG CHIN-HSIANG, MEI SHENG-CHIN, 2007, Effects of fabrication

- processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4452–4458.
54. QI ZHANG VE KAUFMANN ARTHUR, 2002, Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 109, 38-46.
55. KARIMI SHAHRAM, 2011, *A novel process for fabricating membrane-electrode assemblies with low platinum loading for use in proton exchange membrane fuel cells*, Doktora, Toronto University Chemical Engineering and Applied Chemistry.
56. TICIANELLI EDSON A., DEROUIN CHARLES R., SRINIVASAN SUPRAMANIAM, 1988, Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to to attain high power densities in SPE fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 251, 275-295.
57. SRINIVASAN S., TICIANELLI E.A., DEROUIN C.R., REDONDO A., 1988, Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes, *Journal of Power Sources*, 22, 359-375.
58. PAGANIN V.A. , TICIANELLI E.A. ve GONZALEZ E.R., 1996, Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, 297-304.
59. CASALEGNO A. ve MARCHESI R., 2008, DMFC performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation, *Journal of Power Sources*, 185, 318-330.

ÖZGEÇMİŞ

10 Mayıs 1986 tarihinde İstanbul'da doğdum. 2004 yılında Pertevniyal Lisesinden mezun oldum ve İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimime başladım. 2009 yılında lisans eğitimimi tamamlayıp Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde Doç. Dr. Hüseyin Deligöz danışmanlığında yüksek lisans eğitimime başladım. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri ve doğrudan metanol yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalar yaptığım yüksek lisans süresince “Yakıt Hücresi Uygulamaları İçin Katalizör Kaplı Kompozit Membranların Hazırlanmasında Yeni Bir Yöntemin Geliştirilmesi ve Hücre Performans Kriterlerinin Tespiti” adlı Tübitak projesinde bursiyer olarak görev aldım.