



**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN HİDROFOBİK  
YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ**

**Hande UNGAN**

**Doktora Tezi**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı  
Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN  
2019  
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN HİDROFOBİK YÜZEY  
GELİŞTİRİLMESİ**

**Hande UNGAN**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2019**

**Her Hakkı Saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN HİDROFOBİK YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, Hande UNGAN tarafından hazırlanan bu çalışma 20/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 16.../ 01.../ 2020... tarih ve 03.../ 61... nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARAKAN**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Doktora Tezi

### PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN HİDROFOBİK YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ

Hande UNGAN

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Yakıt pilleri, gelecekte ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bölümünü karşılaması düşünülen enerji çevrim araçlarıdır. Yakıt pilleri içerisinde özellikle polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pillerinin korozyona dayanıklı oluşu, düşük çalışma sıcaklığı, taşınabilir oluşu ve hareketli uygulamalar için uygunluğu nedeniyle büyük ilgi görmektedir. PEM yakıt pillerinin performansını arttırmada su yönetimi önemli bir rol oynamaktadır. PEM yakıt pillerinde etkin su yönetimi hem membranın yeterince nemli olup iyonların geçişine olanak sağlanması hem de gaz geçiş yollarının aşırı su miktarı yüzünden tıkanmasının önüne geçilmesi için çok önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada PEM yakıt pillerinde kullanılmak üzere hidrofobik polimer olan polidimetilsiloksan (PDMS) ve (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) polimerleri kullanılarak su taşmalarının önüne geçecek ve kesintiye uğramadan reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayacak bir katalizör tabakası çözeltisi hazırlanarak hidrofobik gaz difüzyon tabakaları (GDL) yüzeyleri elde edilmiştir. İki farklı GDL yüzeyine (GDL 34 BC ve GDL 25 BC) bu polimerlerin farklı oranlarda (%5, %10, %20) yüklenmesiyle membran elektrot yapıları (MEA) elde edilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji yayımlı X-ışını analizi (EDX), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve temas ölçüm analizleri yapılmıştır. Ayrıca her bir katalizör çözeltisinin elektrokimyasal karakterizasyonu yapılarak elde edilen grafikler yorumlanmıştır. Kullanılan iki farklı GDL yüzeyinden GDL 34 BC'nin PEM yakıt pilleri için kullanımının daha uygun olduğu ve çok daha iyi performans sergilediği gözlenmiştir. PDMS polimeri için %10, APTES polimeri için %5 oranlarını içeren yakıt pilleri en yüksek pil performansını göstermiştir.

**2019, 213 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** PEM yakıt pili, su yönetimi, hidrofobik yüzey, polidimetilsiloksan, (3-Aminopropyl)triethoxysilane

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC SURFACE FOR PEM FUEL CELLS

Hande UNGAN

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemical Engineering  
Process and Reactor Design

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Fuel cells are energy conversion devices that are thought to meet the majority of the energy needed in the future. Especially, polymer electrolytic membrane (PEM) fuel cells are of great interest because of their corrosion resistance, low operating temperature, transportability and suitability for mobile applications. Water management plays an important role in improving the performance of PEM fuel cells. Efficient water management in PEM fuel cells is crucial both the membrane is sufficiently humid to allow the transition of ions and the prevention of clogging of the gas passageways due to excessive water. Therefore, in this study, for use in PEM fuel cells, hydrophobic GDL surfaces were obtained by preparing a catalyst layer solution to prevent water flooding and allow the reaction to take place without interruption by using polydimethylsiloxane (PDMS) and (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) polymers, which are hydrophobic polymers. Membrane electrode assembly (MEA) structures were obtained by loading these polymers in different ratios (5%, 10%, 20%) on two different gas diffusion layer (GDL) surfaces (GDL 34 BC and GDL 25 BC). Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and contact measurement analyses were performed on the prepared surfaces. In addition, the graphs obtained by electrochemical characterization of each catalyst solution were interpreted. Of the two different GDL surfaces used, it was observed that GDL 34 BC was more suitable to use for PEM fuel cells and performed much better. Fuel cells with ratios of 10% for PDMS polymer and 5% for APTES polymer showed the highest fuel cell performance.

**2019, 213 sayfa**

**Keywords:** PEM fuel cell, water management, hydrophobic surface, polydimethylsiloxane, (3-Aminopropyl)triethoxysilane

## TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın hazırlanmasında her zaman bana araştırma ve geliştirme konusunda yol gösterici ve öğretici olan engin bilgi, birikim ve tecrübelerini esirgemeyen, beraber çalışmaktan gurur duyduğum ve çok şey öğrendiğim, değerli hocam, danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a anlayışı ve desteklerinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımnda desteklerini hep hissettiğim, her karşılaştığım zorlukta yardımına koşan, bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım çok kıymetli arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. M. Selim ÇÖGENLİ, Sayın Arş. Gör. Ayşenur ÖZTÜRK, Sayın Arş. Gör. Dr. Elif DAŞ, Sayın Uzman Dr. Gamze BOZKURT, Sayın Arş. Gör. Niyazi ÖZÇELİK, Emine ÖNER, Raşit ÖNER, Meryem SAMANCI, Nurşah AYDIN, Sayın Arş. Gör. Serdar ARAL ve Sayın Arş. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a dostlukları için çok teşekkür ederim.

Ve her zaman yanımda olup, bana varlığını daima hissettiren abim Ömer Faruk YILMAZ'a yaşamım boyunca tecrübesiyle yol aldığım abim Ahmet Eşref YILMAZ'a desteği ve yardımları için ablam Yıldız YILMAZ'a ilgi ve şefkatleriyle büyüdüğüm, dualarını ve desteklerini her an hissettiğim anneme ve babama, koşulsuz gösterdikleri sevgi için

Ve en çok bu hayatın iki kişinin beraber yürüyeceği bir yol olduğunu bana öğrettiği için, anlayış, sabır ve ilgisiyle en büyük destekçim, canım eşim Elyas UNGAN'a üzerimdeki emeği ve özverisi için

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

**Hande UNGAN**

**Aralık, 2019**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>10</b>
2.1. Yakıt Pilleri .....	10
2.1.1. Yakıt pili çeşitleri .....	14
2.1.1.a. Doğrudan sıvı beslemeli yakıt pilleri.....	15
2.1.1.b. Alkali yakıt pilleri .....	16
2.1.1.c. Fosforik asit yakıt pilleri.....	17
2.1.1.d. Erimiş karbonat yakıt pilleri.....	17
2.1.1.e. Katı oksit yakıt pilleri .....	18
2.2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri.....	21
2.3. PEM Yakıt Pili Bileşenleri .....	25
2.3.1. Membran .....	27
2.3.2. Gaz difüzyon tabakası (GDL) .....	30
2.4. Su Yönetimine Genel Bakış .....	35
2.4.1. PEM yakıt pilinde su hareketi .....	40
2.4.2. Optimum işletim koşulları ile su yönetimi .....	43
2.4.3. Yakıt pili sistemi tasarımı ile su yönetimi.....	44
2.4.3.a. Gaz nemlendirme sistemi ile su yönetimi.....	44
2.4.3.b. Akış alan tasarımı ile su yönetimi .....	45
2.4.3.c. Diğer optimum hücre sistemi tasarımları ile su yönetimi.....	49
2.4.4. MEA malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi .....	49
2.4.4.a. Elektrolit membran malzeme tasarımı ile su yönetimi.....	49
2.4.4.b. GDL malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi .....	50

2.4.4.c. MPL malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi .....	53
2.4.4.d. Katalizör tabakası malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi .....	55
2.5. Su Yönetiminin Yakıt Pili Performansı ve Ömrü Üzerindeki Etkisi .....	56
2.5.1. Membran dehidrasyonu .....	57
2.5.2. Yakıt pili taşması.....	58
2.5.3. Katot taşması .....	59
2.5.4. Anot taşması .....	62
2.5.5. Akış kanalları taşması .....	63
2.6. Hidrofobiklik .....	63
2.6.1. Polidimetilsiloksan (PDMS) polimeri .....	67
2.6.2. (3-Aminopropil) trietoksisilan (APTES) polimeri .....	68
2.6.3. PEM yakıt pilinde kullanılan hidrofobik malzemeler .....	70
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>74</b>
3.1. Deneysel Yöntem .....	75
3.1.1. Kullanılan kimyasallar .....	75
3.1.2. Katalizör çözeltilerinin hazırlanması.....	76
3.1.3. Membran elektrot yapılarının (MEA) hazırlanması .....	78
3.2. Gaz Difüzyon Tabakalarının Fiziksel Karakterizasyonu .....	80
3.2.1. SEM analizi .....	80
3.2.2. FTIR analizi.....	81
3.2.3. Temas açısı ölçümü .....	81
3.3. Gaz Difüzyon Tabakalarının Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	82
3.3.1. Çevrimsel voltametri analizi .....	82
3.3.2. Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR) analizi.....	87
3.3.3. Elektriksel direnç (empedans) analizi .....	89
3.3.4. Yaşlandırma (Aging).....	95
3.3.5. Yakıt pili performans analizi .....	96
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>99</b>
4.1. Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları.....	99
4.1.1. Gaz difüzyon tabakalarının FTIR analiz sonuçları.....	99
4.1.2. Gaz difüzyon tabakalarının SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları .....	103
4.1.3. Gaz difüzyon tabakalarının temas açısı ölçüm sonuçları .....	128



4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları .....	148
4.2.1. Çevrimsel voltametri analizi sonuçları.....	148
4.2.2. Oksijen redüksiyon reaksiyonları (ORR) analizi sonuçları.....	157
4.2.3. Elektriksel direnç (Empedans) analizi sonuçları .....	167
4.2.4. Yakıt pili performans analiz sonuçları .....	175
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>197</b>
KAYNAKLAR .....	201
ÖZGEÇMİŞ .....	214



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

°C	Santigrat Derece
A	Amper
cm	Santimetre
dak	Dakika
I	Akım
k	Kilo
L	Litre
M	Mega
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
V	Voltaj
W	Güç
$\theta$	Temas açısı

### Kısaltmalar

AFC	Alkali Yakıt Pili
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilane
CL	Katalizör Tabakası
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
CV	Çevrimsel Voltametri
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
ECSA	Elektrokimyasal Yüzey Alan
ETFE	Ethylen-Tetrafluoroethylen
FEP	Florlanmış Etilen Propilen

FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik Asit
HOR	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
MCFC	Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili
MEA	Membran Elektrot Atacı
MPL	Mikro Gözenekli Tabaka
MS	Kütle Spektrometresi
NAFION	Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OCV	Açık Devre Voltajı
ORR	Oksijen Redüksiyon Reaksiyonu
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
Pd	Paladyum
PDMS	Poli Dimetil Siloksan
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
PFSA	Perfloro Sülfonik Asit
PRR	Proton Redüksiyon Reaksiyonu
PS	Poli Stiren
Pt	Platin
PTFE	Poli Tetra Floro Etilen
PVDF	Poliviniliden Florid
PVF	Poli (vinylferrocenium)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fosil yakıt rezervleri ve kalan ömürleri.....	1
Şekil 1.2. Yakıt pili diyagramı.....	6
Şekil 1.3. Yüksek hacimli üretimi yansıtan 80 kWnet gücünde PEM yakıt pili sisteminin modellenen maliyeti.....	7
Şekil 2.1. Yakıt pilinin çalışma prensibi.....	11
Şekil 2.2. Yakıt pili çeşitleri.....	15
Şekil 2.3. PEM yakıt pili şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.4. Yakıt pili için membran elektrot yapısı.....	23
Şekil 2.5. Tek bir yakıt pili hücresinin bileşenleri.....	24
Şekil 2.6. Temel bir PEM yakıt hücresi sisteminin bileşenleri.....	25
Şekil 2.7. Nafionun kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.8. Mikrogözenek ve makrogözenek tabakalarından oluşan çift katmanlı bir GDL kesiti.....	31
Şekil 2.9. Gaz difüzyon ortamlarının SEM görüntüleri.....	32
Şekil 2.10. PEM yakıt pilinde su taşınımı.....	36
Şekil 2.11. PEM yakıt hücresindeki ana su taşıma mekanizmaları.....	41
Şekil 2.12. PEM yakıt pillerinin akış kanalları için geleneksel paralel akış alanı tasarımı.....	46
Şekil 2.13. PEM yakıt pillerinin akış kanalları için kıvrımlı akış alanı tasarımı.....	47
Şekil 2.14. PEM yakıt pillerinin akış kanalları için iç içe geçmiş akış alanı tasarımı....	48
Şekil 2.15. Sabit hücre voltajında (0.6 V) çalıştırılan bir PEM yakıt pilindeki tipik su taşması modeli.....	58
Şekil 2.16. Katot taşmasının PEM yakıt pili performansına etkisi.....	60
Şekil 2.17. PEM yakıt pilinde voltaj ters etkisi (VRE) oluşumu.....	62
Şekil 2.18. Yüzey ıslanma şekilleri.....	64
Şekil 2.19. Yüzey temas açısı ve ıslanabilirlik.....	65
Şekil 2.20. Hidrofobik ajan içeren ve içermeyen katalizör katmanında mikro-mezo ve mezo-makro kanallar.....	67
Şekil 2.21. PDMS polimerinin kimyasal yapısı.....	68

<b>Şekil 2.22.</b> APTES polimerinin kimyasal yapısı .....	69
<b>Şekil 3.1.</b> Katalizör çözeltisi hazırlanmasının deneysel gösterimi .....	77
<b>Şekil 3.2.</b> Spreyleme yöntemiyle gaz difüzyon elektrotlarının hazırlanması .....	79
<b>Şekil 3.3.</b> MEA yapısı ve elde edilmiş basamaklarının şematik gösterimi.....	80
<b>Şekil 3.4.</b> Bir CV dalga formunun şematik gösterimi ve akım cevabı .....	83
<b>Şekil 3.5.</b> Standart bir üç elektrot hücresi .....	84
<b>Şekil 3.6.</b> Platinin 0.1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında standart voltamogramı (wikipedia) .....	85
<b>Şekil 3.7.</b> Bir PEM yakıt pili elektrodun empedans davranışını açıklayan sonlu iletim hattı eşdeğer devresi .....	89
<b>Şekil 3.8.</b> Tamamen kapasitif kaplama için modellenen devre .....	90
<b>Şekil 3.9.</b> Mükemmel bir kaplama için tipik Nyquist grafiği .....	91
<b>Şekil 3.10.</b> Randles hücresi için modellenen devre .....	91
<b>Şekil 3.11.</b> 1 mm/yıl korozyon hızı için modellenen randels hücresin Nyquist grafiği .....	92
<b>Şekil 3.12.</b> Karışık kinetik ve difüzyon kontrolü için modellenen devre .....	93
<b>Şekil 3.13.</b> Karışık kinetik ve difüzyon kontrolü için Nyquist grafiği.....	93
<b>Şekil 3.14.</b> Kaplamalı metaller için modellenen devre .....	94
<b>Şekil 3.15.</b> Kaplamalı modeller için Nyquist diyagramı .....	94
<b>Şekil 3.16.</b> Üç elektrotlu bir çevrimsel voltammetri ve elektrotu.....	95
<b>Şekil 3.17.</b> Yakıt pili test hücresi .....	96
<b>Şekil 3.18.</b> Deneysel kullanılabilecek yakıt pili test istasyonu ve otomasyon sistemi .....	98
<b>Şekil 4.1.</b> PDMS içermeyen (Tanaka) ve farklı oranlarda PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin FTIR analizleri .....	100
<b>Şekil 4.2.</b> Tanaka ve farklı oranlarda PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin FTIR analizleri.....	101
<b>Şekil 4.3.</b> Tanaka ve farklı oranlarda APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin FTIR analizleri.....	101
<b>Şekil 4.4.</b> Tanaka ve farklı oranlarda APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin FTIR analizleri.....	102

<b>Şekil 4.5.</b> PDMS içermeyen Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 250 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	104
<b>Şekil 4.6.</b> Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi .....	104
<b>Şekil 4.7.</b> %5 PDMS polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 200 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	105
<b>Şekil 4.8.</b> %5 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi.....	106
<b>Şekil 4.9.</b> %10 PDMS polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 250 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	107
<b>Şekil 4.10.</b> %10 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi.....	107
<b>Şekil 4.11.</b> %20 PDMS polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 250 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	108
<b>Şekil 4.12.</b> %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi.....	109
<b>Şekil 4.13.</b> PDMS içermeyen Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 100 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	110
<b>Şekil 4.14.</b> Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi .....	111
<b>Şekil 4.15.</b> %5 PDMS polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 50 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	112
<b>Şekil 4.16.</b> %5 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi.....	112
<b>Şekil 4.17.</b> %10 PDMS polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 50 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	113
<b>Şekil 4.18.</b> %10 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi.....	114
<b>Şekil 4.19.</b> %20 PDMS polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 50 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	115
<b>Şekil 4.20.</b> %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi.....	115

<b>Şekil 4.21.</b> APTES içermeyen Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 60000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	117
<b>Şekil 4.22.</b> Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi .....	117
<b>Şekil 4.23.</b> %5 APTES polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 80000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	118
<b>Şekil 4.24.</b> %5 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi.....	119
<b>Şekil 4.25.</b> %10 APTES polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 80000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	120
<b>Şekil 4.26.</b> %10 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi .....	120
<b>Şekil 4.27.</b> %20 APTES polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 80000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	121
<b>Şekil 4.28.</b> %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi .....	122
<b>Şekil 4.29.</b> APTES içermeyen Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	123
<b>Şekil 4.30.</b> Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi .....	123
<b>Şekil 4.31.</b> %5 APTES polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	124
<b>Şekil 4.32.</b> %5 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi.....	125
<b>Şekil 4.33.</b> %10 APTES polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	126
<b>Şekil 4.34.</b> %10 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi .....	126
<b>Şekil 4.35.</b> %20 APTES polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	127
<b>Şekil 4.36.</b> %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi .....	128

<b>Şekil 4.37.</b> a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında ki temas açısı ölçümleri .....	130
<b>Şekil 4.38.</b> a) PDMS içermeyen %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 50°C'deki temas açısı ölçümleri .....	131
<b>Şekil 4.39.</b> a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 60°C deki temas açısı ölçümleri .....	132
<b>Şekil 4.40.</b> a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 70°C deki temas açısı ölçümleri .....	133
<b>Şekil 4.41.</b> a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümleri .....	134
<b>Şekil 4.42.</b> a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 50°C deki temas açısı ölçümleri .....	135
<b>Şekil 4.43.</b> a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 60°C'deki temas açısı ölçümleri .....	136
<b>Şekil 4.44.</b> a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 70°C deki temas açısı ölçümleri .....	137
<b>Şekil 4.45.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında ki temas açısı ölçümleri .....	139
<b>Şekil 4.46.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 50°C deki temas açısı ölçümleri .....	140



<b>Şekil 4.47.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 60°C deki temas açısı ölçümleri .....	141
<b>Şekil 4.48.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 70°C'deki temas açısı ölçümleri .....	142
<b>Şekil 4.49.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında ki temas açısı ölçümleri .....	144
<b>Şekil 4.50.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 50°C'deki temas açısı ölçümleri .....	145
<b>Şekil 4.51.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 60°C'deki temas açısı ölçümleri .....	146
<b>Şekil 4.52.</b> a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 70°C'deki temas açısı ölçümleri .....	147
<b>Şekil 4.53.</b> PDMS içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	149
<b>Şekil 4.54.</b> %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	150
<b>Şekil 4.55.</b> %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	151
<b>Şekil 4.56.</b> %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	152
<b>Şekil 4.57.</b> APTES içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	154
<b>Şekil 4.58.</b> %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	155
<b>Şekil 4.59.</b> %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	156

<b>Şekil 4.60.</b> %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı.....	156
<b>Şekil 4.61.</b> PDMS ve APTES içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram .....	158
<b>Şekil 4.62.</b> %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram .....	158
<b>Şekil 4.63.</b> %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram .....	159
<b>Şekil 4.64.</b> %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram .....	159
<b>Şekil 4.65.</b> PDMS ve APTES içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasına ait hidrodinamik voltamogram .....	160
<b>Şekil 4.66.</b> %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasına ait hidrodinamik voltamogram .....	161
<b>Şekil 4.67.</b> %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasına ait hidrodinamik voltamogram .....	161
<b>Şekil 4.68.</b> %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasına ait hidrodinamik voltamogram .....	162
<b>Şekil 4.69.</b> %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi için hidrodinamik voltamogram .....	163
<b>Şekil 4.70.</b> %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi için hidrodinamik voltamogram .....	163
<b>Şekil 4.71.</b> %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi için hidrodinamik voltamogram .....	164
<b>Şekil 4.72.</b> %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrası için hidrodinamik voltamogram .....	165
<b>Şekil 4.73.</b> %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrası için hidrodinamik voltamogram .....	165
<b>Şekil 4.74.</b> %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrası için hidrodinamik voltamogram .....	166
<b>Şekil 4.75.</b> PDMS polimeri içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	167

<b>Şekil 4.76.</b> %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	168
<b>Şekil 4.77.</b> %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	169
<b>Şekil 4.78.</b> %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	170
<b>Şekil 4.79.</b> APTES polimeri içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	172
<b>Şekil 4.80.</b> %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	172
<b>Şekil 4.81.</b> %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	173
<b>Şekil 4.82.</b> %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı .....	174
<b>Şekil 4.83.</b> PDMS polimeri kullanılmadan GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	176
<b>Şekil 4.84.</b> %5 PDMS polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	177
<b>Şekil 4.85.</b> %10 PDMS polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	178
<b>Şekil 4.86.</b> %20 PDMS polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	179
<b>Şekil 4.87.</b> GDL 34 BC yüzeyine yüklenen PDMS kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları .....	180
<b>Şekil 4.88.</b> PDMS polimeri içermeyen GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	181

<b>Şekil 4.89.</b> %5 PDMS polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	182
<b>Şekil 4.90.</b> %10 PDMS polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	183
<b>Şekil 4.91.</b> %20 PDMS polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	184
<b>Şekil 4.92.</b> GDL 25 BC yüzeyine yüklenen PDMS kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları.....	185
<b>Şekil 4.93.</b> APTES polimeri kullanılmadan GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	186
<b>Şekil 4.94.</b> %5 APTES polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	187
<b>Şekil 4.95.</b> %10 APTES polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	188
<b>Şekil 4.96.</b> %20 APTES polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	189
<b>Şekil 4.97.</b> GDL 34 BC yüzeyine yüklenen APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları.....	190
<b>Şekil 4.98.</b> APTES polimeri kullanılmadan GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	191

<b>Şekil 4.99.</b> %5 APTES polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları .....	192
<b>Şekil 4.100.</b> %10 APTES polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları.....	193
<b>Şekil 4.101.</b> %20 APTES polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları.....	194
<b>Şekil 4.102.</b> GDL 25 BC yüzeyine yüklenen APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları .....	194

## ÇİZELGELER DİZİNİ

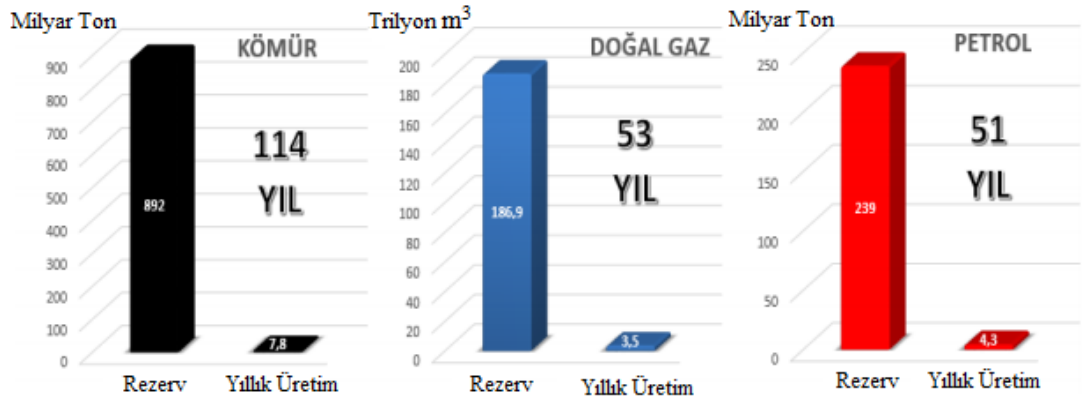
<b>Çizelge 2.1.</b> Sigracet GDL yüzeylerinin özellikleri.....	33
<b>Çizelge 3.1.</b> PDMS ve APTES kullanılarak hazırlanan katot elektrotu katalizör çözeltileri .....	78
<b>Çizelge 4.1.</b> Farklı sıcaklıklarda PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları .....	134
<b>Çizelge 4.2.</b> Farklı sıcaklıklarda PDMS yüklenmeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları .....	138
<b>Çizelge 4.3.</b> Farklı sıcaklıklarda APTES yüklenmeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları .....	143
<b>Çizelge 4.4.</b> Farklı sıcaklıklarda APTES yüklenmeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları .....	147
<b>Çizelge 4.5.</b> Farklı PDMS oranlarına sahip katalizör çözeltilerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları .....	153
<b>Çizelge 4.7.</b> Farklı PDMS oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası transfer edilen elektron sayıları.....	162
<b>Çizelge 4.8.</b> Farklı APTES oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası transfer edilen elektron sayıları.....	166
<b>Çizelge 4.9.</b> Farklı PDMS oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrolit direnci ( $R_s$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri .....	171
<b>Çizelge 4.10.</b> Farklı APTES oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrolit direnci ( $R_s$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri .....	175
<b>Çizelge 4.11.</b> PDMS içermeyen ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları .....	181
<b>Çizelge 4.12.</b> PDMS içermeyen ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları .....	186

<b>Çizelge 4.13.</b> APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları .....	191
<b>Çizelge 4.14.</b> APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları .....	195



## 1. GİRİŞ

Enerji, günümüz toplumunun ve ekonomisinin can damarıdır. Çalışmalarımız, boş zamanımız, ekonomik, sosyal ve fiziksel refahımızın tümü yeterli, kesintisiz enerji kaynağına bağlıdır. Dünya genelinde enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün büyüyerek artmaktadır. Teknolojinin kullanımı ve geliştirilmesi, yaşamın her alanında enerji tüketiminde büyük bir artışa neden olmaktadır. Fosil yakıt bazlı enerji kaynakları en yaygın enerji kaynaklarıdır ancak bunun yanında insanlar için en ciddi tehditlerden biridir. Fosil yakıtlardan elde edilen enerjinin, fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi ve çevresel kaygılar nedeniyle gelecekte kullanımının zorlaşacağı bilinmektedir (Miah *et al.* 2012). Fosil yakıtların çevreye ve sağlığa olumsuz etkileri de bu enerji kaynağının kullanımını sınırlamaktadır. Daha fazla enerji ihtiyacı, mevcut kaynakların azalması ve çevre sorunlarına olan farkındalığın artması, araştırmacıları alternatif enerji kaynakları geliştirme yönünde çalışmaya sevk etmiştir. Geleneksel yakıt tüketiminde başı çeken petrol kaynağı rezervleri kısıtlıdır. Şekil 1.1'e göre dünya petrol rezervi 1,7 trilyon varil olup, bu ancak yaklaşık 51 yıl kullanım için uygundur.



**Şekil 1.1.** Fosil yakıt rezervleri ve kalan ömürleri

Toplam doğal gaz rezervi ise 53 yıllık tüketimi karşılamaya yetecek kadar olup 187 trilyon m<sup>3</sup> ile en kritik seviyede olan fosil rezervidir. 114 yıl boyunca dünya kömür ihtiyacını karşılayabilecek kömür rezervi ise en yüksek üretim oranına sahiptir. Bu



veriler doğrultusunda en fazla rezerve sahip olan ülke Amerikadır, onu Rusya ve Çin takip etmektedir (Anonim 2019).

Avrupa “Dünya Enerji Teknolojisi ve İklim Politikası Örgütü” (WETO), dünya genelinde birincil enerji ihtiyacı için 2000-2030 döneminde yıllık ortalama %1,8'lik bir büyüme öngörüyor. Artan talep, büyük ölçüde hem sera gazlarının hem de diğer kirletici maddelerin yayılmasına neden olan fosil yakıt rezervleri ile karşılanamayacaktır. Fosil kaynak rezervleri günden güne azalmakta ve bunun bir sonucu olarak da maliyeti giderek artmaktadır. Özellikle sanayileşme seviyesi düşük, gelişme aşamasındaki ülkelerde CO<sub>2</sub> emisyonu, gelişmiş ülkelerdeki %20 daha fazladır. Bu oran bu ülkelerin sanayileşme sürecinde giderek artacaktır. 2030 yılında bu ülkelerde ki CO<sub>2</sub> emisyonu tüm dünya genelindeki emisyonun %50'sinden daha fazla olacağı öngörülmektedir.

Dünya enerji ihtiyacını karşılamak için ülkelerin yatırımları her yıl artış göstermektedir. Uluslararası enerji ajansı (UEA) verilerine göre enerji sektörüne 2016 ile 2040 yılları arasında küresel ölçekte toplam 66,5 trilyon dolar yatırım yapılacağı tahmin edilmektedir (Anonim 2019).

Küresel iklim değişikliğinin olumsuz etkilerinden, fosil yakıt rezervlerinin hızla azalmasından, fiyat dalgalanmalarından ve günümüzün enerji sistemleriyle bağlantılı hava kirliliğinden kaçınmak ve bunları daha sürdürülebilir hale getirmek için çaba gösterilmelidir. Avrupa Komisyonu'nun enerji politikası, iklim değişikliği ile ilişkili emisyonları azaltırken enerji arzını güvence altına almayı savunmaktadır. Özellikle ulaştırma sektöründe kullanılmak üzere sera gazı etkisini en düşük seviyede tutacak, enerji talebini karşılayacak, temiz, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek ve verimli enerji elde etmek acil eylem planları arasındadır.

Geleneksel fosil yakıt tüketiminin başını petrol almaktadır, petrol rezervi ise belirli bölgelerle sınırlıdır. Bu rezervlere ulaşmak sadece sanayi gelişmişlik gerektirmez, ülkelerin politik, ekonomik durumları, ekolojik ve jeopolitik konumları da önemlidir. Enerji stratejileri geliştirilirken, enerji talebi ve rezervleri, bu rezervlerden elde edilecek

enerjinin üretimi, dönüşümü, dağıtımı dahil olmak üzere tüm sirkülasyonu ve tüketicilere yansması göz önünde bulundurulmalıdır. Bu strateji kısa vadede çözüm olmaktan çok uzun vadede sorunları ortadan kaldırmaya yönelik olmalıdır. Bu nedenle içerisinde alternatif enerji kaynaklarının bulunmadığı, bu kaynaklardan elde edilecek verimin nasıl arttırılabileceğinin tartışılmadığı bir strateji planı düşünülemez. Bu sebepten özellikle gelişmekte olan ülkeler gelecekle ilgili enerji stratejilerini öncelikle belirlemeli ve karşılaşılabilecek zorluklara, artan talebi karşılamaya yönelik çözüm bulmaya odaklanmalıdır.

İyi planlanmış bir enerji stratejisi aşağıdaki ihtiyaçları göz önünde bulundurmalıdır:

- İklim değişikliğinin önüne geçmek,
- Zehirli kirleticileri azaltmak,
- Petrol rezervlerinin azaldığı gerçeğini planlamak,
- Elde ediliş maliyetini düşürmek,

Bu sıralanan sorunların çözülmemesi beraberinde aşağıda sıralanan konular üzerinde daha büyük olumsuz etkilere neden olacaktır:

- Ekonomi
- Çevre
- Halk Sağlığı

Bu nedenle, aşağıdaki önlemlerin alınması çok önemlidir:

- Enerjinin daha verimli kullanılması,
- Karbon içermeyen enerji kaynaklarının kullanılması.

İklim değişikliğinin potansiyel etkileri çok ciddi ve hepsinden önemlisi, geri döndürülemez etkiler bırakmasıdır. Sürdürülebilir enerjiye dayalı, emisyonuz bir gelecek için ideal olan hedeflenmelidir (Anonim 2019).

Yenilenebilir enerji kaynakları yıllık ortalama %9,8 büyüme payları ile en hızlı büyüme oranına sahip enerji kaynaklarıdır. Nükleer enerji yıllık ortalama %2,3 ve hidroelektrik yıllık ortalama %1,8 büyüme oranına sahiptir (Anonim 2019).

Birçok elde ediliş yöntemi bulunan hidrojen bilinen en iyi enerji taşıyıcılarından biridir. Yakıt pilleri ise enerji dönüşümünü yüksek verimle sağlayan cihazlardır. Bu nedenle teknoloji ve bilim dünyası bu iki konuyla yakından ilgilenmektedir. Bu teknoloji hidrojenin temiz enerjisini yakıt pilinin mükemmel kullanım özellikleriyle birleştirerek enerji konusundaki endişelere son vermede umut vadetmektedir.

Hidrojen, evrende en çok bulunan bir proton ve bir elektrondan oluşan en basit elementtir. Sadeliği ve bolluğuna rağmen hidrojen, dünya üzerinde serbest halde bulunmaz daima diğer elementlerle birlikte bulunur. Örneğin, su ( $H_2O$ ), hidrojen ve oksijenden oluşan bir kombinasyondur.

Özellikle yakıt olarak kullanılan benzin, doğal gaz, metanol ve propan gibi hidrokarbonlarda var olan hidrojen oldukça önemlidir. Hidrojen, reforming adı verilen ısı işleme dayalı bir metot ile bu hidrokarbonlardan ayrılabilir. Günümüzde hidrojenin doğal gazdan bu yöntem ile üretimi sağlanmaktadır. Ayrıca bazı bakteri ve yosunlar güneş ışığından yararlanarak hidrojen üretmektedir. Hidrojen enerjisi oldukça yüksektir, saf hidrojeni yakan bir motor neredeyse hiç kirlilik yaratmaz. NASA, 1970'lerden bu yana uzay mekiği ve diğer roketleri yörüngeye itmek için sıvı hidrojen kullanmaktadır. Hidrojen yakıt pilleri, mekiğin elektrik sistemlerini besleyerek mürettebatın içtiği temiz bir yan ürün olan saf suyu üretir (Bents *et al.* 2006).

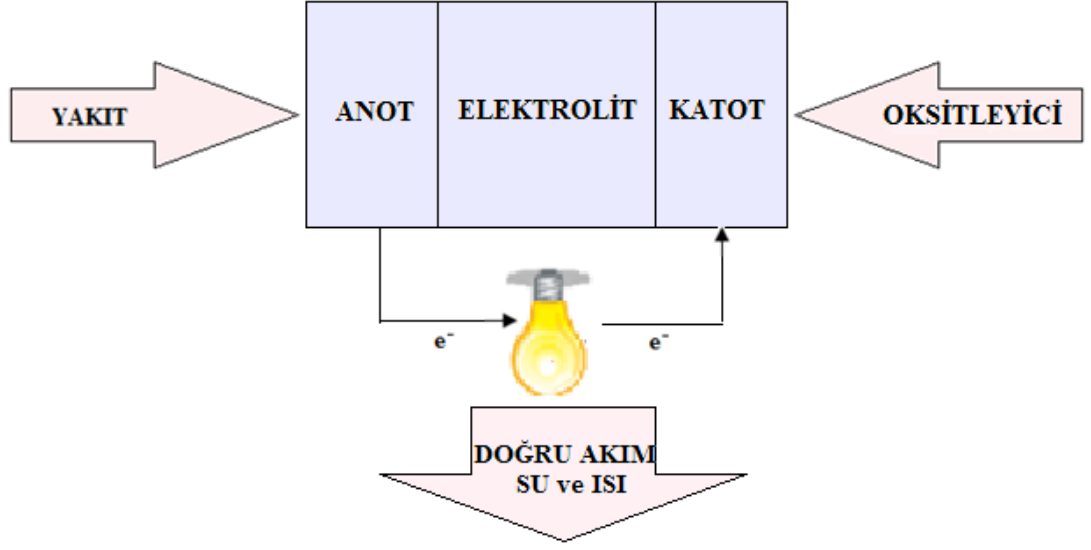
Yakıt pili kullanım alanları cep telefonu veya dizüstü bilgisayarları için üretilen çok küçük yakıt pillerinden, gemi, tren, otomobil gibi hareketli uygulamalarda, ev, işyeri,

sanayi sektöründe ki sabit uygulamalar için üretilen jeneratörlerde kullanılan çok büyük yakıt pillerine kadar farklılık gösterir. Hidrojen ve yakıt pillerinin birçok avantajı vardır. Yakıt pili sistemlerinde hidrojen kullanımı sırasında sıfır ya da çok düşük karbon emisyonu vardır ve azotdioksit, kükürtdioksit veya karbonmonoksit gibi zararlı emisyonlar yoktur. Sessiz ve yüksek güç kalitesinden dolayı, yakıt pili sistemleri hastanelerde veya mobil uygulamalarda kullanım için idealdir.

Kısacası yakıt pilleri, hidrojen ve elektrik ile birlikte sürdürülebilir enerjiyi gerçekleştirmenin en umut verici yollarından birini temsil ederken, hidrojeni ve muhtemelen diğer yakıtları elektriğe dönüştürmek için en verimli dönüşüm cihazlarından biridir.

Yakıt pillerinden verimli ve temiz enerji elde edebilmek için yakıt olarak genellikle hidrojenin kimyasal enerjisinden yararlanır. Yakıt olarak hidrojen kullanılırsa ürün olarak sadece su ve ısı elde edilerek enerji üretilir. Yakıt hücrelerinden elde edilen enerji bir elektrik santrali işletimi kadar büyük olabileceği gibi bir cep telefonunu şarj edebilecek kadar küçük olabilir. Bu nedenle pratikteki uygulamaları benzersizdir. Günümüzde enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan en yaygın teknik, yanmalı motor teknolojilerdir. Yakıt pilleri, yanma esasına dayanan bu teknolojilerden daha verimlidir çünkü yüksek verimle çalıştıkları için yakıt enerjisinden %60'ın üzerinde verim sağlayarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine direkt dönüştürür. Ayrıca daha düşük emisyonla sahiptirler. Hidrojen yakıt pillerinden reaksiyon sonucu yan ürün olarak su çıkar, bu nedenle karbondioksit salınımı ve çalışma alanlarında sağlık sorunlarına neden olan hava kirletici maddeler yoktur. Ayrıca, yakıt pilleri daha az hareketli parçaya sahip olduklarından işlem sırasında sessizdir (Mehta and Cooper 2003).

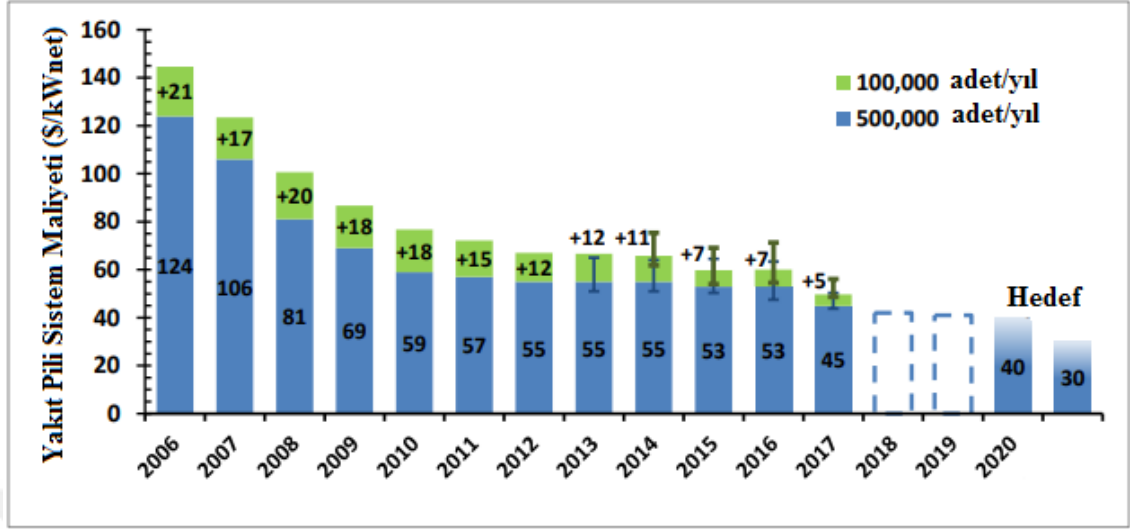
Yakıt pilleri, piller gibi çalışır ancak bitmezler veya şarj edilmeleri gerekmez. Yakıt verildiği sürece elektrik ve ısı üretirler. Şekil 1.2'de bir yakıt pili diyagramı gösterilmektedir.



**Şekil 1.2.** Yakıt pili diyagramı

Yakıt pili, bir elektrolitin iki yanına sıralanan elektrotlardan oluşur. Anot elektrotuna yakıt olarak genellikle hidrojen beslenir. Katot elektrotuna ise hava ya da oksijen gönderilir. Anot elektrotunda bulunan katalizör, hidrojeni proton ve elektronuna ayırır. Elektronlar bir dış devre yardımıyla elektrik üretir. Protonlar ise oksijen ile birleşip su ve ısı üretmek üzere elektrolit boyunca katot elektrotuna doğru yol alır.

Yakıt pillerindeki gelişmeler yakıt pili üretim maliyetinde bir takım iyileştirmeleri beraberinde getirmiştir. Şekil 1.3’de ABD enerji bakanlığı (DOE) verileriyle çizilen bir PEM yakıt pili maliyet grafiği gösterilmektedir.



**Şekil 1.3.** Yüksek hacimli üretimi yansıtan 80 kWnet gücünde PEM yakıt pili sisteminin modellenen maliyeti (100.000 ve 500.000 adet/yıl) (Anonim 2019)

ABD enerji bakanlığı (DOE) destekli araştırmalar, ulaştırma alanında kullanılan yakıt pillerinin maliyetinin 2006'dan bu yana % 60 azaldığını göstermektedir. Bu maliyet düşüşü, katalizörlerin ve dayanıklı membran elektrot yapılarının (MEA) araştırma ve geliştirilmesinden ve ayrıca elektrot performansının artmasından kaynaklanmaktadır. Yakıt pillerinin dayanıklılığının da 2006'dan bu yana 4 kat arttığı rapor edilmektedir (Anonymous 2017).

ABD Enerji Bakanlığı (DOE), yakıt pili gelişimindeki kritik teknik engellerin üstesinden gelmek için ulusal laboratuvarlar, üniversiteler ve endüstri ortaklarıyla yakın olarak çalışmaktadır. Maliyet, performans ve dayanıklılık, yakıt pili endüstrisinde hala önemli zorluklardır.

**Maliyet** - Platin, bir yakıt pilinin en büyük maliyet bileşenlerinden birini temsil eder, Ar-Ge'nin çoğu, mevcut platin grubu metal (PGM) ve PGM alaşımlı katalizörlerin yanı sıra PGM olmayan katalizörlerin aktivitesini ve kullanımını artıracak yaklaşımlara odaklanır.

**Performans** - Yakıt pili performansını artırmak için, Ar-Ge, düşük maliyetle artırılmış verimlilik ve dayanıklılığa sahip iyon değişimi membran elektrolitleri geliştirmeye odaklanır; modern MEA bileşenlerinin entegrasyonu yoluyla membran elektrot yapılarının geliştirilmesi, MEA bozunma mekanizmalarının belirlenmesi ve etkilerini hafifletmek için yaklaşımlar geliştirilmesi ve özellikle sabit ve taşınabilir güç uygulamaları için uyarlanmış bileşenler, alt sistemler ve sistemler üzerine çekirdek faaliyetlerin sürdürülmesine odaklanır.

**Dayanıklılık** – En önemli performans faktörüdür, uygulama beklentilerini karşılayacak bir yakıt pili sistemi ömrü açısından dayanıklı olmalıdır. Sabit ve taşınabilir yakıt pilleri için DOE dayanıklılık hedefleri, gerçekçi çalışma koşullarında sırasıyla 40.000 saat ve 5.000 saattir. Yakıt pili sistemi malzemelerinin ve bileşenlerinin kimyasal ve mekanik stabilitesi üzerinde strese neden olan nem ve yük döngülerini içerir. Ar-Ge, yakıt pili bozulma mekanizmalarını anlamaya ve onları hafifletecek malzeme ve stratejiler geliştirmeye odaklanır (Anonymous 2017).

Yakıt pili çeşitlerinden PEM yakıt pillerinden maksimum performans ve dayanıklılık elde etmek için su yönetimi hayati öneme sahiptir. Bir yandan, iyi bir proton iletkenliği elde etmek için membranın tamamen nemli kalması gerekir. Bunun için giriş gazlarının bağıl nemi, büyük bir değerde tutulur. Öte yandan, katalizör tabakasının ve gaz difüzyon tabakasının (GDL) gözenekleri sıklıkla aşırı sıvı ile dolar, bunun sonucunda katot ya da elektrot taşması denilen olay gözlemlenir bu ise daha yüksek bir kütle taşıma direncine neden olur. Bu nedenle yakıt pillerinde su yönetiminin temel sorunu olan yüksek pil performans değerini korumak ve yakıt pilinin bozulmasını önlemek için, membran nemliliği ile su taşması arasında ince bir denge sağlanmalıdır.

Bu çalışma PEM yakıt pillerinde su yönetimine katkıda bulunacak yeni yaklaşımlar sunmaktadır. Özellikle katot elektrotunda meydana gelen su taşmalarının önüne geçip, yakıt pili performansını arttırmak için katalizör tabakasında daha önce PEM yakıt pillerinde denenmemiş iki polimer kullanıldı. Hidrofobik karakterleriyle dikkat çeken ve literatürde son dönemlerde hidrofobik yüzey elde etmek için oldukça sık kullanılan

PDMS ve APTES polimerleri PEM yakıt pili katalizör tabakasında farklı oranlarda kullanıldı. Elde edilen katalizör çözeltilerinin hem fiziksel hem de elektrokimyasal analizleri yapıldı. Sonuçlar ümit vadetmektedir çünkü katalizör tabakasında önerilen polimerlerin kullanımı ile hem dayanıklılık hem de performans açısından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.





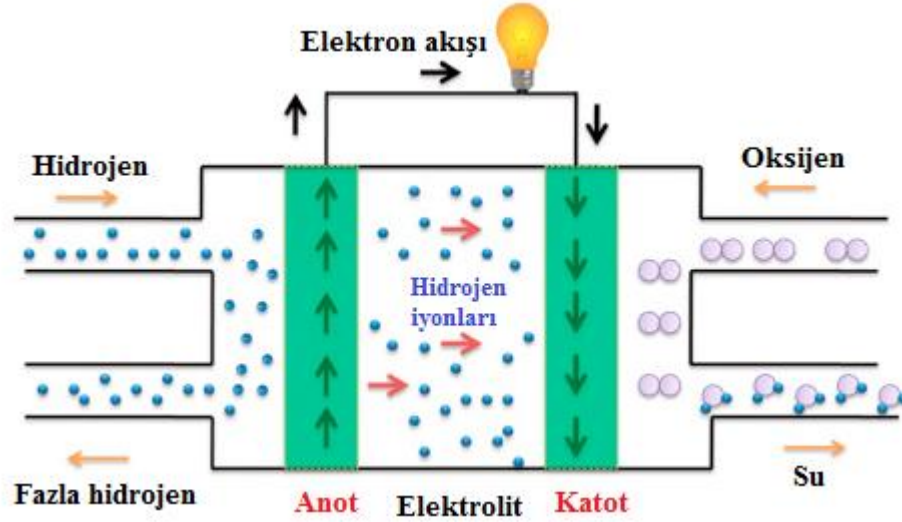
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, geleneksel enerji jeneratörlerinde meydana gelen enerji dönüşüm adımlarını ortadan kaldırarak, bir yakıtın, özellikle de hidrojenin kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştüren elektrokimyasal reaktörlerdir ve bu prensip, yakıt pillerini termodinamik olarak diğer güç üreten sistemlerden daha verimli hale getirir.

Bilindiği gibi ısı makinaları da kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Yanma reaksiyonları sonucu elde edilen kimyasal enerji ilk olarak termal enerjiye çevrilir. Bu enerji ısı makinaları yardımıyla mekanik enerjiye ve daha sonra bir elektrik üretici yardımıyla elektrik enerjisi üretilir. Birçok basamağın bulunduğu bu proseslerde hareketli parçaların zamanla yıpranması da ayrı bir maliyeti beraberinde getirir. Ayrıca ısı makinalarından elde edilen verim çok düşüktür ve Carnot Yasasına bağlıdır (Spiegel 2007). Yakıt pillerinde ise verim Carnot Yasası ile sınırlı değildir.

Bir yakıt pili sırasıyla negatif ve pozitif kısım olan anot ve katot olarak iki elektrot içerir. Bu elektrotlar birbirlerinden bir elektrolit ile ayrılır. Elektrik, bu elektrotlar üzerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlarla üretilir. Elektrokatalizatörlerin yardımıyla, Şekil 2.1’de gösterildiği gibi elektrik üretmek için yakıt ve oksitleyici birleştirilir. Elektrik, bu elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlarla üretilir, anottaki yakıt (genellikle hidrojen) yükseltgenir ve katottaki oksidan (çoğunlukla oksijen) indirgenir, ayrıca su ve ısı yan ürünler olarak elde edilir (Mehta and Cooper 2003).



**Şekil 2.1.** Yakıt pilinin çalışma prensibi

Yakıt pilleri, 1 Watt'tan yüzlerce kiloWatt'a kadar güç üretebilir. Bu yüzden hemen hemen elektrik üretimine ihtiyaç duyulan her alanda kullanılabilir. Yakıt pili uygulamaları, mobil veya sabit uygulamalar olarak sınıflandırılabilir. Mobil uygulamalar olarak otobüs, tren, uçak, scooter, forklift, hatta bisiklet için güç sağlarlar. Yakıt pili birincil sabit uygulaması, binalar, endüstriyel tesisler ve jeneratörler için elektrik ve ısı üretimidir. Otomobillerde yakıt pillerinin kullanımı ve gelişimi genellikle daha fazla dikkat çekse de, sabit güç üretimi için uygulamalar daha da fazla pazar payına sahiptir. Her iki pazar sektörünün hedefleri benzerdir: daha yüksek verimlilik ve daha düşük emisyon. Her iki uygulama için sistem tasarımı da prensipte benzerlik gösterir. Ancak, yakıt seçimi, elde edilen güç (W) şartları ve reaksiyon sonucu ısının salınımı ile birbirlerinden ayrılırlar (Barbir 2003).

Yakıt pillerinde reaktan ve oksitleyici hücrenin dışında depolanır ve sadece elektrik gerektiğinde elektrotlara beslenir. Kapasite sadece yakıt depolarının büyüklüğü ile sınırlıdır. Yakıt bittiğinde, bir yakıt pili boş bir benzin deposuna sahip olan ve hızlı bir şekilde yakıt ikmali yapılabilen bir otomobile benzer (Li 2005). Yakıtın sürekli beslenmesiyle sürekli elektrik üretimi sağlanabilir.

Yakıt pili ve çalışma prensipleri 1839'da keşfedildi ve 1950'lere kadar teoride kaldı. Bu teknoloji gelişimi bugün hala devam etmektedir (Barbir 2005). Yakıt pilleri üzerine yapılan bu araştırmaların amacı, daha yüksek verimli, düşük veya sıfır emisyonlu çalışma sunan, modüler, kolaylıkla ölçeklenebilen, uzun ömürlü ve düşük maliyetli yakıt pilleri üretmek içindir. Yakıt pili uygulamaları ile ilgili bahsedilen bu avantajlara ulaşmak için yakıt pili bileşenlerinin geliştirilmesi, iyileştirilmesi hakkında yoğun araştırmalar devam etmektedir.

Yakıt pili sistemlerinin tasarımı karmaşıktır ve yakıt pili tipine ve uygulamasına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Bununla birlikte, birçok yakıt bileşeni, birçok yakıt pili sistemi bulunur (Wu *et al.* 2008).

Yakıt Pili Yığılı; bir yakıt pili güç sisteminin kalbidir. Yakıt pillerinde meydana gelen elektro-kimyasal reaksiyonlardan doğru akım (DC) şeklinde elektrik üretir. Tek bir yakıt pili 1 V'den daha az potansiyel ortaya koyar ve bu çoğu uygulama için yetersizdir. Bu nedenle, bireysel yakıt pilleri tipik olarak seri halde bir yakıt pili istifinde birleştirilir. Tipik bir yakıt pili yığılı, yüzlerce yakıt pilinden oluşabilir. Bir yakıt pili tarafından üretilen güç miktarı, yakıt pili tipi, hücre boyutu, çalıştığı sıcaklık ve hücreye verilen gazların basıncı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Dai *et al.* 2009).

Yakıt İşlemcisi; yakıtı, yakıt pili tarafından kullanılabilen bir forma dönüştürür. Yakıt piline ve yakıt pilinin tipine bağlı olarak, yakıt işlemcisi safsızlıkları gidermek için basit bir emici yatak veya çok sayıda reaktör ve emici madde kombinasyonlarından oluşabilir (Li 2005).

Sistem, metanol, benzin, dizel veya gazlaştırılmış kömür gibi hidrojen yönünden zengin, geleneksel bir yakıtla çalışıyorsa, hidrokarbonları, hidrojen ve karbon bileşiklerini gaz karışımına dönüştürmek için 'reformat' olarak adlandırılan tipik bir dönüştürücü kullanılır.

Çoğu durumda, reformat, karbon monoksitin karbon dioksite dönüştürülmesi için kullanılır ve yakıt pili yığına gönderilmeden önce kalan eser miktarda karbon monoksitin çıkarılması için bir dizi reaktöre gönderilir. Kükürt bileşikleri gibi diğer yabancı maddeleri uzaklaştırmak içinse bir sorbent yatağı kullanılır. Bu işlemler, gazdaki yabancı maddelerin yakıt pili katalizörleri ile bağlanmasını önler. Bu bağlanma işlemine "zehirlenme" de denir, zehirlenme yakıt pilinin verimini ve ömrünü azaltır.

Güç Dönüştürücüleri; Güç koşullandırma, uygulamanın gereksinimlerini karşılamak için kontrol akımı (amper), voltaj, frekans ve elektrik akımının diğer özelliklerini içerir. Yakıt pilleri, doğru akım (DC) formunda elektrik üretir. Bir DC devresinde elektronlar yalnızca bir yönde akar. Evinizdeki ve iş yerinizdeki elektrik, alternatif çevrimlerde her iki yönde de akan alternatif akım (AC) şeklindedir. Yakıt pili AC kullanan ekipmana güç sağlamak için kullanılıyorsa, doğru akımın alternatif akıma dönüştürülmesi gerekir (Mehta and Cooper 2003).

Akım inverterleri elektrik akımını, ister basit bir elektrik motoru isterse karmaşık bir yardımcı elektrik şebekesi olsun, uygulamanın elektrik gereksinimlerine uyacak şekilde yakıt pilinden uyarlarlar. Dönüşüm ve şartlandırma, sistem verimliliğini yalnızca %2-6 civarında azaltır (Wu *et al.* 2008).

Hava Kompresörleri; Yakıt pili performansı, reaktif gazların basıncı arttıkça artar. Bu nedenle birçok yakıt pili sistemi, giriş havasının basıncını ortam atmosfer basıncının 2-4 katına yükselten bir hava kompresörü içerir. Taşıma uygulamaları için, hava kompresörleri en az %75 verime sahip olmalıdır. Bazı durumlarda, yüksek basınçlı egzoz gazlarından gelen gücü geri kazanmak için bir genişletici de sisteme dahil edilebilir. Genişletici verimi en az %80 olmalıdır (Gouws 2012).

Nemlendiriciler; Bir PEM yakıt pilinin kalbindeki polimer elektrolit membran kuru olduğunda iyi çalışmaz, bu nedenle birçok yakıt pili sistemi giriş havası için bir nemlendirici içerir. Nemlendiriciler genellikle PEM ile aynı malzemedir yapılabilecek ince bir zardan oluşur. Nemlendiricinin bir tarafındaki kuru giriş havası ve diğer

tarafındaki ıslak egzoz havası akıtılarak, PEM'in iyi nemlenmesi sağlanır ayrıca yakıt pili tarafından üretilen su geri döngüyle sisteme kazandırılabilir (Wu *et al.* 2008).

### 2.1.1. Yakıt pili çeşitleri

Yakıt pilleri esas olarak kullandıkları elektrolit türüne göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, hücrede meydana gelen elektro-kimyasal reaksiyonların türünü, gereken katalizörlerin türünü, hücrenin çalıştığı sıcaklık aralığını, yakıt pilinin çalışma prensipleri ve koşullarını, gereken yakıtı ve diğer faktörleri belirler. Bu özellikler, sırayla, bu hücrelerin en uygun olduğu uygulamaları etkiler. Halen geliştirilmekte olan ve her biri kendi avantajları, kısıtlamaları ve potansiyel uygulamaları olan birkaç tür yakıt pili vardır. Bazı yakıt pili çeşitleri;

Doğrudan sıvı beslemeli yakıt pilleri

Alkali yakıt pilleri (AFC)

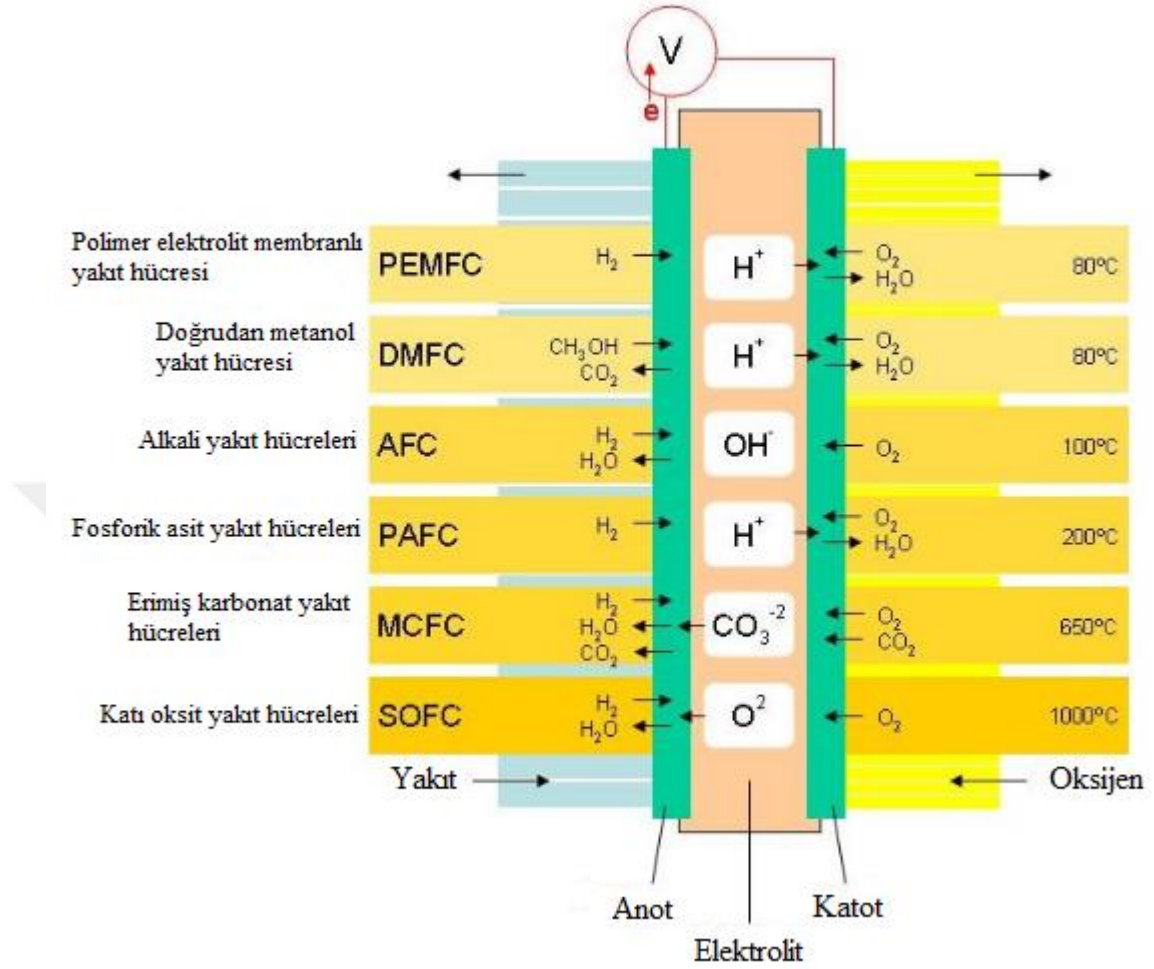
Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC)

Erimiş karbonat yakıt pilleri (MCFC)

Katı oksit yakıt pilleri (SOFC)

Polimer elektrolit membran yakıt pilleri (PEM)'dir.

Şekil 2.2, yakıt pili çeşitleri ve pillerdeki iyon değişimlerini göstermektedir.



**Şekil 2.2.** Yakıt pili çeşitleri

Yakıt pilleri; otomobiller, küçük ölçekli güç jeneratörleri, yedek güç sistemleri, uzay programları, sabit elektrik jeneratörleri ve taşınabilir güç jeneratörleri gibi mikro güçten MWs'ye kadar geniş bir güç skalasına sahip birçok alanda uygulanabilir (Barbir 2005). Her bir yakıt pili türü, çalışma sıcaklığı, hücre malzemesi ve elektrokimyasal reaksiyonlarda yer alan reaktifler nedeniyle belirli bir uygulama alanı için tercih edilebilir.

### 2.1.1.a. Doğrudan sıvı beslemeli yakıt pilleri

Yakıt pillerinin çoğu, doğrudan yakıt pili sistemine beslenebilen veya yakıt pili sistemi içinde metanol, etanol ve hidrokarbon yakıtları gibi hidrojen bakımından zengin

yakıtların yeniden yapılandırılmasıyla üretilen hidrojen ile çalışırlar. Bununla birlikte doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC'ler), genellikle suyla karıştırılan ve doğrudan yakıt pili anotuna beslenen saf metanol ile güçlendirilir.

Doğrudan metanol yakıt pilleri, bazı yakıt pili sistemlerine özgü yakıt depolama sorunlarının çoğuna sahip değildir, çünkü metanol, benzin veya dizel yakıttan daha az olsa da hidrojenden daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Metanolün taşınması ve tedarik edilmesi de daha kolaydır, çünkü benzin gibi bir sıvıdır. DMFC'ler genellikle cep telefonları veya dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir yakıt pili uygulamaları için güç sağlamak amacıyla kullanılır (Pivavor *et al.* 1999).

#### **2.1.1.b. Alkali yakıt pilleri**

Alkali yakıt pilleri (AFC'ler) geliştirilen ilk yakıt pili teknolojilerinden biridir ve bunlar ABD uzay programında elektrik üretmek için yaygın olarak kullanılan ilk tiptir. Bu yakıt pillerinde, elektrolit olarak su içinde potasyum hidroksit çözeltisi kullanılır. Anot ve katotta katalizör olarak çeşitli değerli olmayan metaller kullanılabilir. Son yıllarda, elektrolit olarak bir polimer membran kullanan yeni AFC'ler geliştirilmiştir. Bu yakıt pilleri, bir asit membran yerine bir alkali membran kullanmaları dışında, geleneksel PEM yakıt pilleri ile yakından ilgilidir. AFC'lerin yüksek performansı, hücrede elektro-kimyasal reaksiyonların meydana gelme hızından kaynaklanmaktadır. Ayrıca uzay uygulamalarında %60'ın üzerinde verimlilik göstermişlerdir.

Bu yakıt pili tipi için önemli bir zorluk, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ile zehirlenmeye duyarlı olmasıdır. Aslında, havadaki az miktarda CO<sub>2</sub> bile, karbonat oluşumundan dolayı pil performansını ve dayanıklılığını önemli ölçüde etkileyebilir. Sıvı elektrolitli alkali hücreler, elektrolitte karbonat oluşumunun etkilerini azaltmak için devridaim modunda çalıştırılabilir. Sıvı elektrolit sistemleri ayrıca ıslanabilirlik, artan korozyon ve diferansiyel basınçları işlemedeki zorlukları da beraberinde getirir. Alkali membran yakıt pilleri (AMFC'ler) bu endişeleri giderir ve sıvı elektrolit AFC'lerden daha düşük CO<sub>2</sub> zehirlenmesi gösterir. Ancak, CO<sub>2</sub> hala performansı etkiler ve AMFC'lerin

performansı ve dayanıklılığı halen PEMFC'lerin gerisinde kalmaktadır. AMFC'ler W ila kW ölçeğindeki uygulamalar için düşünülmektedir. AMFC'ler için zorluklar arasında karbondioksit toleransı, membran iletkenliği ve dayanıklılığı, daha yüksek sıcaklıkta çalışma, su yönetimi, güç yoğunluğu ve anot elektrokataliz sayılabilir (Matsuoka *et al.* 2005).

### **2.1.1.c. Fosforik asit yakıt pilleri**

Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC'ler) elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanır; asit bir Teflon bağlı silisyum karbür matrisinde bulunur ve platin katalizör içeren gözenekli karbon elektrotlar kullanılır. PAFC, modern yakıt pillerinin "ilk nesli" olarak kabul edilir. En olgun hücre tiplerinden biridir ve ticari olarak kullanılan ilk yakıt pili çeşididir. Bu tip yakıt pili tipik olarak sabit güç üretimi için kullanılır, ancak bazı PAFC'ler şehir içi otobüsler gibi büyük araçlara güç vermek için kullanılmıştır (Sammes *et al.* 2004).

PAFC'ler, karbon monoksit tarafından kolayca "zehirlenen" hücrelere göre hidrojene dönüştürülen fosil yakıtlardaki kirliliklere karşı daha toleranslıdır. Zehirlenme diye adlandırılan olayda karbon monoksit, anottaki platin katalizöre bağlanır ve yakıt pilinin verimini azaltır. PAFC'ler, elektrik ve ısı üretimi için kullanıldığında %85'ten daha fazla verimlidir, ancak yalnızca elektrik üretiminde daha az verimlidirler (%37-%42). PAFC verimi, tipik olarak yaklaşık %33 verimle çalışan yanmaya dayalı enerji santrallerinden sadece biraz daha fazladır. PAFC'ler aynı ağırlık ve hacimlerde verilen diğer yakıt pillerine göre daha az güçlüdür. Sonuç olarak, bu yakıt pilleri tipik olarak büyük ve ağırdır. PAFC'lerin ayrıca maliyeti yüksektir. Çünkü yakıt pillerinin diğer türlerine göre çok daha fazla platin katalizörü yüklenmelerine ihtiyaç duyar (Sammes *et al.* 2004).

### **2.1.1.d. Erimiş karbonat yakıt pilleri**

Erimiş karbonat yakıt pilleri (MCFC'ler) şu anda elektrik, endüstriyel ve askeri uygulamalar için doğal gaz ve kömür bazlı enerji santralleri için geliştirilmektedir.



MCFC'ler, gözenekli, kimyasal olarak inert bir seramik lityum alüminyum oksit matrisinde süspansiyon edilmiş bir erimiş karbonat tuzu karışımından oluşan bir elektrolit kullanan yüksek sıcaklık yakıt pilleridir. 650°C'lik (yaklaşık 1200°F) yüksek sıcaklıklarda çalışmaları için, değerli olmayan metaller anot ve katotta katalizör olarak kullanılabilir ve maliyetleri düşürür (Cavallaro *et al.* 2001).

Gelişmiş verimlilik, MCFC'lerin fosforik asit yakıt pillerine göre daha az maliyet sunmasının bir başka nedenidir. Erimiş karbonat yakıt pilleri, bir türbin ile birleştiğinde, bir fosforik asit yakıt pilinin %37 ile %42 veriminden oldukça yüksek olan %65'e varan bir verime ulaşabilir. Atık ısı geri kullanıldığında, genel yakıt verimliliği %85'in üzerinde olabilir (Cavallaro *et al.* 2001).

Alkali, fosforik asit ve PEM yakıt pillerinin aksine, MCFC'ler, doğal gaz ve biyogaz gibi yakıtları hidrojene dönüştürmek için harici bir reformer kullanmaz. MCFC'lerin çalıştığı yüksek sıcaklıklarda, bu yakıtlardaki metan ve diğer hafif hidrokarbonlar, aynı zamanda maliyeti düşüren, iç reforming adı verilen bir işlemle yakıt pilinin içinde hidrojene dönüştürülür (Cavallaro *et al.* 2001).

Mevcut MCFC teknolojisinin birincil dezavantajı dayanıklılıktır. Bu hücrelerin çalıştığı yüksek sıcaklıklar ve kullanılan aşındırıcı elektrolit, bileşenlerin parçalanmasını ve aşınmasını hızlandırarak hücre ömrünü azaltır. Bilim adamları, şu anda 40.000 saatten (~ 5 yıl) performansını düşürmeden, hücre ömrünü iki katına çıkaran yakıt pili tasarımlarının yanı sıra, bileşenler için korozyona dayanıklı malzemeleri araştırıyorlar (Cavallaro *et al.* 2001).

### **2.1.1.e. Katı oksit yakıt pilleri**

Katı oksit yakıt pilleri (SOFC'ler), elektrolit olarak sert, gözenekli olmayan bir seramik bileşik kullanır. SOFC'ler, yakıtı elektriğe dönüştürmede %60 civarında verimlidir. Sistemin atık ısısını (kojenerasyon) yakalamak ve kullanmak için tasarlanan uygulamalarda, toplam yakıt kullanım verimi %85'e ulaşabilir (Singhal 2000).

SOFC'ler çok yüksek sıcaklıklarda çalışır (1000°C (1830°F) kadar yüksek). Yüksek sıcaklıkta çalışması, değerli metal katalizörlerine olan ihtiyacı ortadan kaldırarak maliyeti düşürür. Ayrıca SOFC'lerin yakıtları dahili olarak reform etmelerine izin verir, bu da çeşitli yakıtların kullanılmasını sağlar ve sisteme bir reformer eklemekle ilişkili maliyeti azaltır (Singhal 2000).

SOFC'ler ayrıca kükürte en dirençli yakıt pili türüdür; diğer hücre tiplerinden daha fazla kükürt derecesine dayanabilirler. Ek olarak, yakıt olarak bile kullanılabilen karbon monoksit tarafından zehirlenmezler. Bu özellik SOFC'lerin doğal gaz, biyogaz ve kömürden yapılmış gazları kullanmalarını sağlar. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın dezavantajları vardır. Isıyı korumak için kayda değer bir termal yalıtım gerektirir. Yüksek çalışma sıcaklıkları aynı zamanda malzemelere kuvvetli dayanıklılık gereksinimleri getirir. Hücre çalışma sıcaklıklarında yüksek dayanıklılığa sahip düşük maliyetli malzemelerin geliştirilmesi, bu teknolojinin karşılaştığı en önemli teknik zorluktur. Bilim adamları şu anda daha az dayanıklılık sorunları olan ve daha az maliyetli olan 700°C veya altında çalışan düşük sıcaklık SOFC'leri geliştirme potansiyelini araştırıyorlar (Singhal 2000).

Bu yakıt pili çeşitleri içerisinde özellikle PEM yakıt pilleri, korozyona dayanıklı oluşu, düşük çalışma sıcaklığı, otomobillere, küçük ölçekli sabit güç jeneratörlerine ve portatif jeneratörlere uygulanabileceği için oldukça dikkat çekmektedir. Adından da anlaşılacağı gibi PEM yakıt pilleri elektrolit olarak genellikle perflorosülfonatlı bir polimer membran içerir. Bu elektrolit protonların geçişine izin verirken, elektronların geçişini engeller. PEM yakıt pillerinin diğer bileşenleri elektrokatalizörler, gaz difüzyon tabakaları (GDL) ve bipolar plakalardır, bunların hepsi sırasıyla membranın iki tarafına sıralanır ve tek bir yakıt pilini oluştururlar. İstenilen yüksek elektrik gücüne sahip olmak için, tekli yakıt pilleri seri olarak bağlanıp yığını oluşturur (Wang *et al.* 2011).

Tipik bir tek hücreli polimer elektrolit membran yakıt pilinin, beş önemli bileşeni vardır. Yakıt pilinin katı matrisi, bipolar plaka, gaz difüzyon tabakası, mikro gözenekli tabaka ve katalizör tabakasından oluşur. Öte yandan, ince bir katı polimer membran

olan elektrolit, hücrenin ortasına yerleştirilir ve iyonik faz olarak görev yapar. Her bir bileşenin, PEM yakıt pilinin optimum çalışmasına yardımcı olmak için farklı bir rolü vardır. Başlangıç olarak, yakıt ve oksitleyici, belirli bir kanal mimarisine sahip bipolar plakaya gönderilir. Genellikle, bipolar plaka malzemesi olarak grafit kullanılır. Bu plakalar mekanik kararlılık, elektriksel iletkenlik sağlarlar. Bu plakalar içinde gaz akışı pürüzsüz ve sızdırmaz olarak kabul edilebilir.

Her bir yakıt pili bileşeninin sistemde belirli ve önemli bir rolü vardır ve yakıt pili performansı üzerine doğrudan etki eder. Ancak, membranın yakıt pili sıcaklığı ve nemlendirme seviyesi gibi çalışma koşullarını sınırlayan ve tanımlayan baskın bir bileşen olduğu söylenebilir. Yakıt pili sıcaklığı, membran hidrasyonu, hücredeki reaktif basınçları, bireysel hücre voltajları, sisteme reaktan beslemesi yakıt pilinin düzgün çalışması için önemli konulardır. Bu yakıt pili çalışma koşullarını yerine getirmek için, yakıt pilleri nemlendirme ve soğutma alt sistemleri gibi gerekli yardımcı ekipmanla birleştirilmelidir. Bu yardımcı ekipmanlar, istenen güç, nemlendirme, soğutma gibi sistem gereksinimlerini karşılamalıdır. Yardımcı ekipmanlar ve hücre arasındaki uyum bir kontrol sistemi tarafından gerçekleştirilmelidir. Kontrol sistemi sürekli ve geçici operasyonlarda güvenli ve verimli çalışmayı sağlamalıdır (Mehta and Cooper 2003).

Yakıt pili sistemi tasarımları büyük farklılıklar gösterir. Yakıt besleme modları, soğutma sistemleri, nemlendirme sistemleri, için birçok alternatif vardır. Bu nedenle modelleme yaklaşımları ve kontrol sorunları, her bir yakıt pili sistemine özeldir. Bununla birlikte, kontrol sistemlerinin hepsinde termal yönetim, su yönetimi, güç yönetimi ve reaktan sağlama yönetimi çok önemlidir (Wu *et al.* 2008).

Yakıt pillerinin, yapı malzemelerinde herhangi bir bozulma olmadan iyi bir performans ve yüksek verime sahip olması için termal olarak yönetilmesi gerekir. Hem reaksiyon kinetiği, hem proton iletimi hem de membran yoluyla hidrasyon sıcaklıktan etkilenir, bu nedenle yakıt pillerinin sıcaklığı yüksek verim elde edilecek bir değerde tutulmalıdır. PEM yakıt pilinin çalışma sıcaklığı, membran karakterinden dolayı 60 ila 80°C arasında

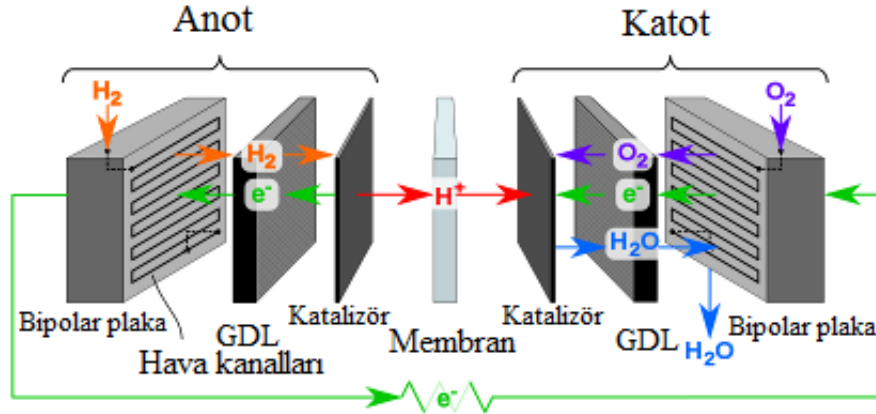
sınırlandırılmıştır ve bu, çeşitli ekipman ve kontrol stratejileriyle tasarlanabilen bir soğutma sistemi ile sağlanabilir (Wang *et al.* 2011).

Sistemde proton iletkenliğinin olması için, polimer membranın (genellikle Nafion®) nemi iyi ayarlanmalıdır. Proton iletimi, belirli bir dereceye kadar nemlenmiş olması gereken membrandaki su molekülleri aracılığıyla gerçekleşir. Öte yandan, fazla su, reaktif akış yollarını kapatarak taşmaya neden olabilir. Doğru su yönetimini sağlamak için, statik olarak veya dinamik kontrol algoritmalarıyla çalıştırılabilen PEM yakıt pili sistemlerinde farklı tiplerde nemlendiriciler kullanılır (Wu *et al.* 2008).

## **2.2. Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) Yakıt Pilleri**

PEM yakıt pilleri, otomotiv endüstrisi ve taşınabilir uygulamalar başta olmak üzere birçok uygulama için umut verici bir güç kaynağı olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle dünya çapında yoğun ilgi görmektedir. Teoride temel ilkelere rağmen, ticarileştirmeyi engelleyen pratikte hala devam eden sorunlar mevcuttur. Örneğin; maliyet, yakıt depolama, performans kayıpları ve dayanıklılıktaki zorluklar, PEM yakıt pillerinin ticarileşmesini engellemektedir. Bu yüzden bileşen geliştirme çalışmaları bu teknolojinin geleceği için çok önemlidir. Bir yakıt pili kontrol sistemi inşa etmek için, sistemin çalışma prensipleri, malzeme özellikleri ve karakteristiği net bir şekilde analiz edilmeli ve anlaşılmalıdır. Daha yüksek performans ve dayanıklılık için, PEM yakıt pilinin her bir bileşeninde verimli su ve termal yönetim sağlanması önemlidir. PEM yakıt pili performansını etkileyen iki ana faktör vardır. Bunlardan biri kinetik sınırlamalara yol açan yavaş ilerleyen indirgenme reaksiyonudur. Diğer, özellikle katot tarafındaki yüksek akım yoğunluklarında, kütle transferi sınırlamalarına yol açan su taşmasıdır. Yakıt pilinin her bir bileşeni için çeşitli su yönetimi stratejileri geliştirilmiştir.

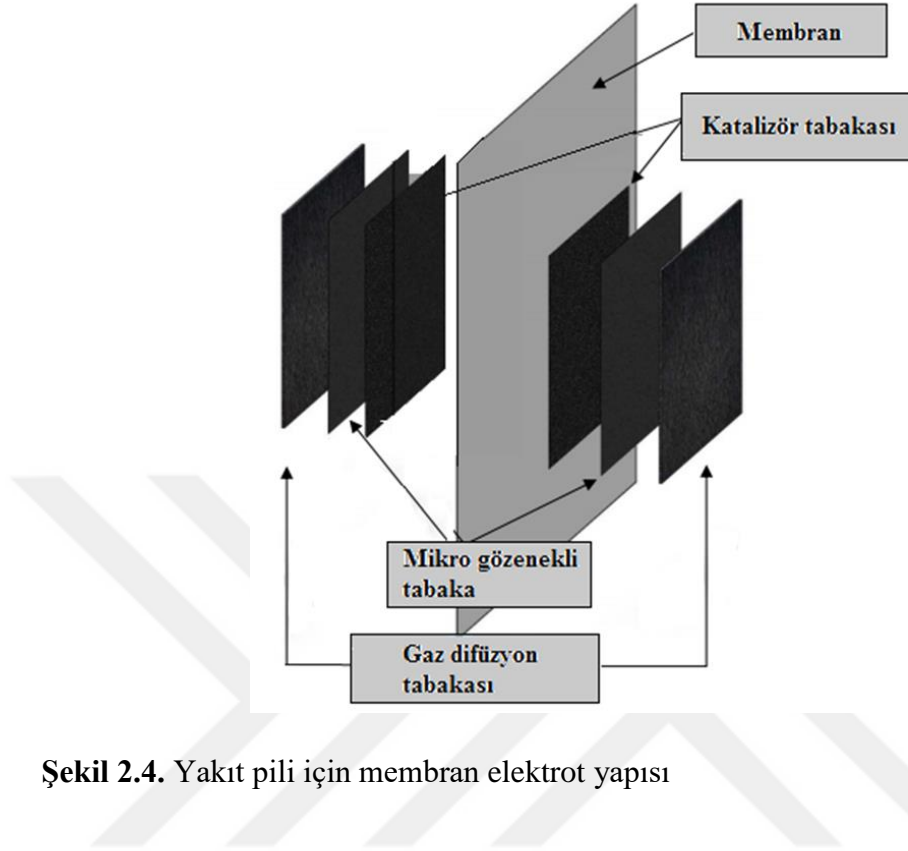
PEM yakıt pilleri, sürekli yakıt beslemesi ile yakıtlarda depolanan kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Şekil 2.3'de PEM yakıt pilinin şematik gösterimi verilmektedir.



**Şekil 2.3.** PEM yakıt pili şematik gösterimi

PEM yakıt pilinde elektrolit olarak gazların karşı elektrota geçişine izin vermeyen fakat protonları ileten bir polimer membran kullanılır. Membranın her iki tarafında elektriksel olarak iletken, anot ve katot dediğimiz iki elektrot vardır. Bu elektrotların zara doğru bakan tarafları katalizör çözeltisiyle kaplıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolit ve membran arasındaki bu arayüzde yer alan katalizörün yüzeyinde meydana gelir. Hücrenin anot tarafına beslenen hidrojen, bir elektron ve bir protondan oluşur. Protonlar iyonomer membran boyunca ilerlerken, elektronlar akım toplayıcılar vasıtasıyla bir dış devre boyunca hareket eder. Protonlar membrandan geçer, elektronlar dış devreden geçer ve katot tarafında beslenen oksijen ile birleşerek su ve ısı üretir. Daha sonra ısının yanı sıra, elektrokimyasal reaksiyonun bir ürünü olarak üretilen su, hücrenin katot tarafındaki aşırı gaz akışı ile dışarı atılır (Wang *et al.* 2011).

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin ana parçası, protonun su molekülleri aracılığıyla iletilmesini sağlayan membrandır. Membranın her iki tarafında GDL yüzeylerine Pt yüklenmesiyle elde edilen gözenekli elektrotlar vardır. Literatürde, bu iki elektrot arasına membranın sıkıştırılmasıyla elde edilen yapı, membran elektrot yapısı (MEA) olarak adlandırılmaktadır. Birçok araştırmacı membran elektrot yapılarını yakıt pillerinin kalbi diye adlandırır. Şekil 2.4'de bir membran elektrot yapısı gösterilmektedir.

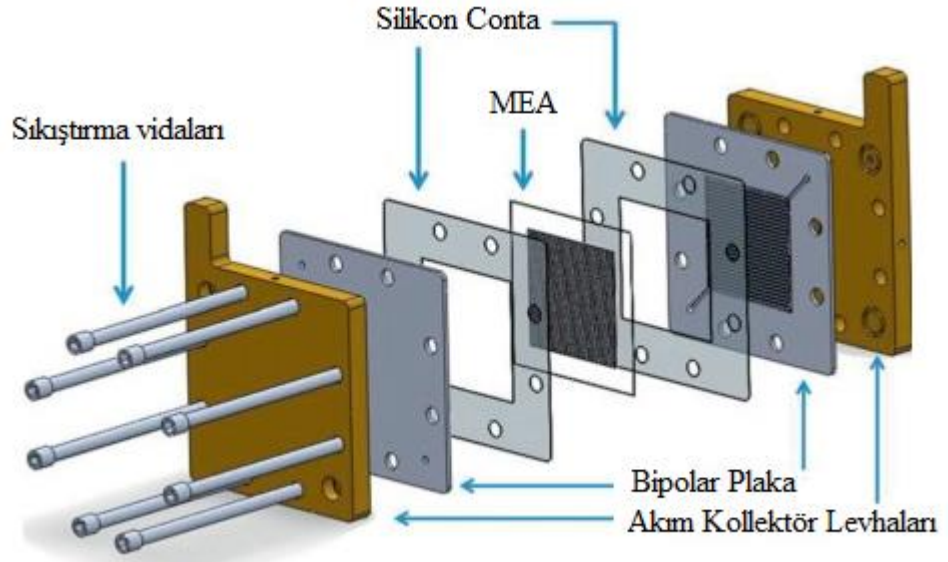


**Şekil 2.4.** Yakıt pili için membran elektrot yapısı

Reaksiyonlar MEA'nın elektrotlarında gerçekleşir. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi MEA yapısı proton iletken bir membran, mikro gözenekli katmanlar ve gaz difüzyon katmanlarından oluşur. MEA bileşenlerinin yanı sıra, MEA'nın üretim tekniği de performansı ve verimliliği etkilemektedir. Membran ve iyonomer ağının düşük nem seviyesi nedeniyle, yeni üretilen her MEA, yüksek akım yoğunluklarında kararlı bir şekilde çalışmaz. Bu nedenle, yakıt pili geliştiricileri MEA'yı etkinleştirmek için genellikle sabit bir voltaj veya düşük akım yoğunluğu seçer. Yayınlanan makalelere göre, çevrimiçi aktivasyon yöntemleri arasında, sabit voltaj ve sabit düşük akım teknikleri, yakıt pili geliştiricileri tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır (Schulze *et al.* 2007).

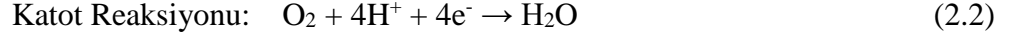
Mikro gözenekli tabaka genellikle gaz difüzyon tabakası üzerinde oluşturulur. Mikro gözenekli tabakanın, katalizör tabakası ile gaz difüzyon tabakası arasında yüksek elektriksel iletkenlik sağladığı ve düşük akım yoğunluklu koşullarda zararlı hızlı kurummasını engellediği kabul edilir (Nam *et al.* 2009). Literatürde ıslak veya kuru ince

film oluşturma metodları, buhar biriktirme yöntemi, elektrokimyasal biriktirme başlıkları altında spreyleme, saçtırma, yayma, boyama, kimyasal buhar biriktirme ve kolloidal yöntem başta olmak üzere bir çok MEA üretim yöntemi vardır (Zhang *et al.* 2006). MEA'nın her iki tarafındaki contalar gaz kaçağını önlemek için MEA'yı çevreler. MEA ve contalar, üzerinde bulunan gaz kanalları tarafından gazın MEA'ya nüfuz etmesini sağlayan bipolar plakalar arasında sıkıştırılır. Bipolar plakaların her iki yanında akım toplayıcı olarak kullanılan uç levha da vardır. Şekil 2.5'de yakıt pilinin bileşenleri gösterilmiştir.



**Şekil 2.5.** Tek bir yakıt pili hücresinin bileşenleri (Bruijn 2005)

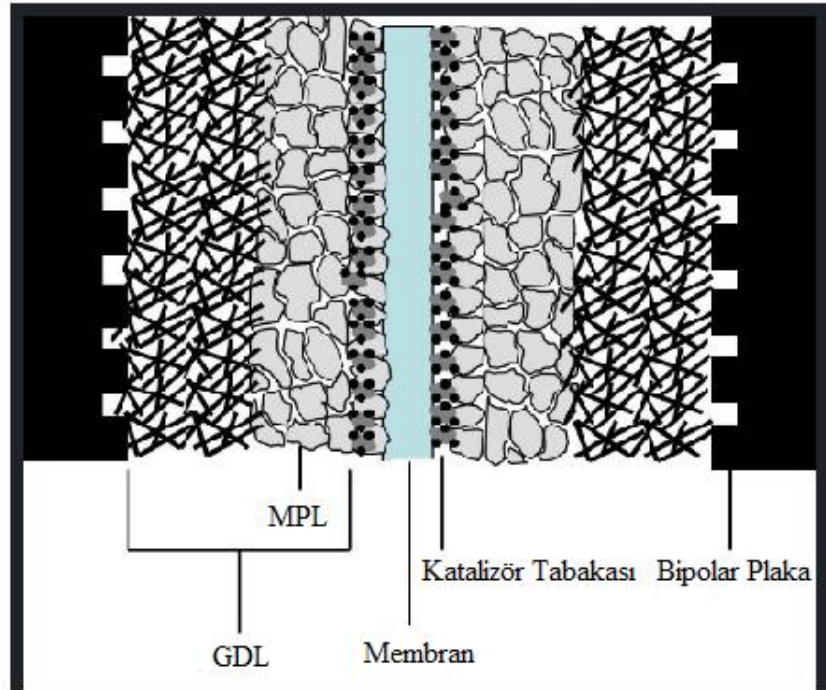
PEM yakıt pili işletimi sırasında, hidrojen gazı bipolar plakalarda yer alan gaz kanallarından geçer ve gaz difüzyon tabakasına ulaşır. GDL'nin gözenekli yapısı hidrojen gazının anot katalizör katmanına ulaşmasına izin verir ve Denklem (2.1)'de verilen hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) katalizör aktif bölgelerinde meydana gelir. Reaksiyon sonrası oluşan protonlar membrandan geçerken, elektronlar katot katalizör yüzeyine ulaşmak için dış bir devre yolunu takip eder. Katot katalizör bölgelerinde oksijen redüksiyon reaksiyonları (ORR), anot elektrotundan gelen proton ve elektronlar ile katot GDL'sinden gelen oksijen ile Denklem (2.2)'de belirtildiği gibi ilerler.



Su transferi membran boyunca elektro-ozmotik sürüklenme ve geri difüzyon mekanizmalarıyla gerçekleşir. Elde edilen reaksiyon ısısı, sistem içinde iletim ve taşınım iletilir (Bazylak 2009).

### 2.3. PEM Yakıt Pili Bileşenleri

Tipik tek hücreli polimer elektrolit membran yakıt pilinin düzgün çalışması için beş önemli bileşen gerekir. Şekil 2.6, tek hücreli bir PEM yakıt pilinin basitleştirilmiş iki boyutlu görünümünü göstermektedir. Yakıt pilinin katı matrisi, bipolar plaka, gaz difüzyon tabakası, mikro gözenekli tabaka ve katalizör tabakasından oluşur. Öte yandan, ince bir katı polimer membran olan elektrolit, hücrenin ortasına yerleştirilir ve iyonik faz olarak görev yapar.



Şekil 2.6. Temel bir PEM yakıt hücresi sisteminin bileşenleri



Her bileşen, PEM yakıt pilinin optimal çalışmasına yardımcı olacak bir role sahiptir. Yakıt ve oksitleyici gazlar, belirli bir kanal tasarımına sahip bipolar plakalardan sisteme giriş yapar. Bipolar plaka malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Mekanik kararlılık ve elektriksel iletkenlik sağlayan bu plakaların, sızdırmaz ve gözeneksiz olduğu kabul edilir. Bu plakaların ana fonksiyonu, difüzyon ortamı üzerindeki konvektif akışı zorlayarak reaktif besleme sağlamak ve sofistike akış alanları yoluyla ürün akışlarını anot ve katottan çıkarmaktır. Bir yakıt pili yığını veya modülü oluşturmak için bir dizi tek hücre bir araya getirildiğinde, üretilen fazla ısının giderilmesi için genellikle soğutucu kanallarına ihtiyaç duyulur. Bir yakıt pili yığınının tasarlanması durumunda, soğutucu kanalları da bipolar plakalara dahil edilir (Jannat *et al.* 2019).

Bipolar plakaya bitişik gözenekli difüzyon ortamı, sadece gaz difüzyon tabakası (makro gözenekli yapı) içerebilir veya hem gaz difüzyon tabakası hem de mikro gözenekli tabakayı (MPL) birlikte içerebilir. Malzeme seçimi genellikle belirli yakıt pili uygulaması dikkate alınarak yapılır. Karbon kağıt veya karbon kumaş gaz difüzyon tabakası için standart bir malzemedir. GDL, yakıt pilinin kritik bir bileşenidir ve PEM yakıt pillerinin düzgün çalışması için önemli bir rol oynar. GDL, katalizör tabakasına mekanik ve elektriksel temas sağlar. GDL'nin ana işlevi, reaktifleri katalizör tabakasına eşit olarak dağıtmak ve üretilen suyu kılcal borulardan etkili bir şekilde çıkarmaktır. Çoğu durumda, PTFE gibi hidrofobik polimerler, suyun uzaklaştırılmasında hidrofobik bir yol sağlamak için GDL yapısına eklenir (Kitahara *et al.* 2012).

Mikro gözenekli tabaka PEM yakıt pilinde bulunabilir veya bulunmayabilir. Bununla birlikte, MPL'nin sadece katot tarafında dahil edilmesinin, PEM yakıt pili performansını büyük ölçüde arttırdığı iyi bilinmektedir. MPL, GDL'ye kıyasla benzer özelliklere sahiptir ve yüksek hidrofobikliğe sahip mikro gözenekli bir karbon malzemesi içerir. Yüksek hidrofobikliğe sahip olan MPL, bir pompa görevi görür ve sıvı su, katot katalizör tabakasından katot kanallarına kılcal akışla pompalanır ve ayrıca membrandan geri difüzyon yoluyla anot elektrotuna pompalanır (Gurau *et al.* 2006).

Katalizör tabakası genellikle mezogözenekli veya makroporöz karbon yapısında bir elektrokatalizör desteği, Platin veya Paladyum gibi bir elektroaktif metal, bir iyonomer solüsyonu ve bazen MPL için açıklanan benzer amaçları karşılaması için PTFE polimerinden oluşur. Katalizör katmanlarında hidrojen oksidasyon reaksiyonları ve oksijen redüksiyon reaksiyonları gerçekleşir. Reaksiyon sonucu elektronlar bir dış devre yardımıyla aktarılırken, protonlar iyonomer fazından aktarılır (Yuan *et al.* 2011).

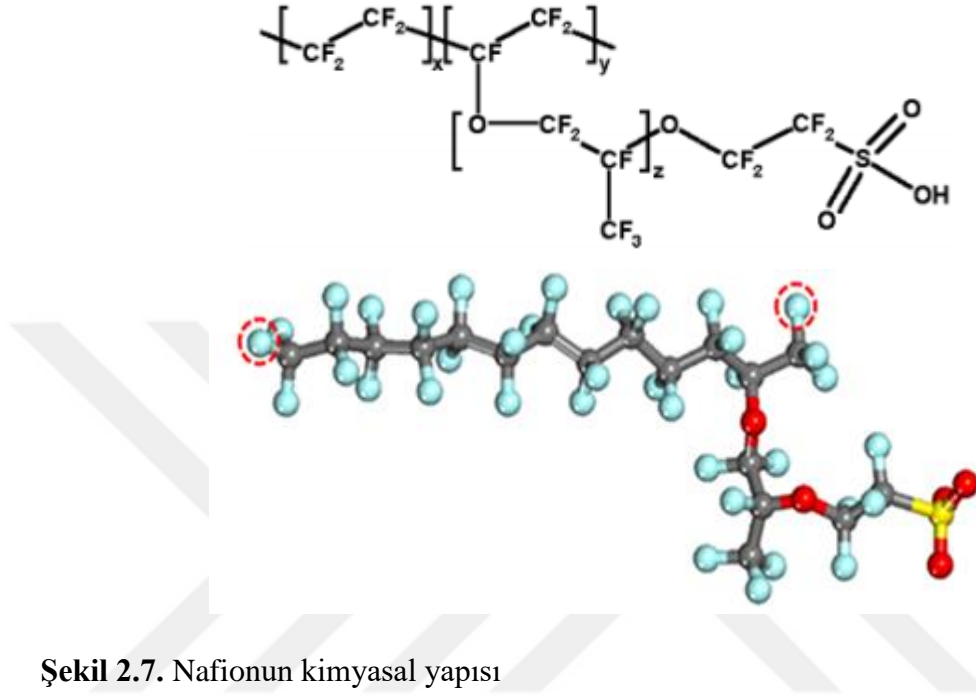
Geleneksel elektrolitler, Perflorosülfonik Asit (PFSA) bazlı katı polimerlerdir. Nispeten düşük sıcaklıklarda çalışan tipik elektrolit, pozitif iyonları anottan katoda iyonik olarak iletmek için nemlendirilmeye ihtiyaç duyar. Çünkü protonların anot elektrottan katot elektrota geçişi su molekülleri aracılığıyla sağlanır. Elektrolit gaz sızdırmaz olarak kabul edilebilir. Elektronlar elektrolitten geçemez, bu nedenle elektronlar katottaki protonlarla buluşmak için bir dış devre matrisi kullanır ve bu sayede elektrik üretilir (Yuan *et al.* 2011).

### **2.3.1. Membran**

Polimer elektrolit membran yakıt pillerinde membranın görevi protonun anot elektrotundan katot elektrotuna iletilmesini sağlamaktır. Hidrojen, elektronunu katalizör tabakasında bulunan aktif siteler yardımıyla bırakır. Polimer membran yapısındaki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anottan katoda geçmesini sağlar. Yani katalizör tabakası üzerindeki aktif siteler hidrojenden elektron koparılmasından sorumluyken, membran yapısındaki su da hidrojen iyonunun (proton) anottan katoda ilerlemesinde sorumludur (Bellows *et al.* 1999).

İyi bir membrandan beklenen özellikler; proton iletme yeteneğinin oldukça yüksek olması, reaktan gazlara karşı sızdırmaz olması, elektrik direncinin ve yapısında bulunan su miktarının düşük olmasıdır. Bunun yanında sisteme giren kimyasallara karşı ilgisiz olup reaksiyon vermemelidir.

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde en yaygın kullanılan membran Nafion ticari adıyla satılan, sülfonlanmış politetrafluoroetilene membranlardır.



Şekil 2.7’de kimyasal yapısı görülen Nafion, bir tetrafluoroetilen esaslı floropolimer, bir kopolimerdir. 1960’ların sonlarında DuPont firmasında Walther Grot tarafından geliştirilmiştir. İyonik özellikleri olan ve sonraları iyonomer olarak anılacak sınıfın ilk üyesidir. Nafionun iyonik özellikleri, tetrafluoroethylene (teflon) bir sırt zinciri üzerine, sonu sulfonat gruplarıyla biten perflorovinil eter gruplarının sonucudur. Nafion üzerinden iyon iletimi, protonların sülfonik asit grupları üzerinde (birinden bir sonrakine atlayarak) iletimi şeklinde olmaktadır. Nafion ticari olarak üç şekilde satışa sunulmaktadır; kesilmiş film, rulo film ve çözelti (süspansiyon) halinde. Süspansiyon şeklindeki Nafion genellikle katalizör çözeltilerinde bağlayıcı iyonomer olarak kullanılmaktadır (Kim and Mench 2009).

Nafion elektrolitinin katalizör tabakasında kullanılmasıyla elektrot reaksiyon bölgesi genişler, katalizör tabakasının iyonik iletkenliği gelişir ve böylece katalizör kullanımı artar. Bununla birlikte, elektrotlarda bulunan elektrolitin proton geçişini sağlamak için

neme ihtiyacı olduğundan Nafion ile bağlanmış elektrotlardan elde edilen pil performansının zamanla geliştiği görülmektedir (Kim *et al.* 1995). Genel olarak, membran nem seviyesinin, proton iletim kanallarının sayısının ve katalizör tabakası gözenekliliğinin kondisyon süresi boyunca artmaya devam ettiğine inanılmaktadır. Bu teorilerden, yakıt pili yığınının başarılı bir şekilde etkinleştirilmesi için en önemli gerekliliklerden birinin su içeriğini belirli bir seviyede kontrol etmek olduğu açıktır (Yuan *et al.* 2011).

MEA'nın önemli bir bileşeni olarak, membran protonları bir elektrolit şeklinde taşır ve gaz geçirgenliğini önlemek için anot ve katot arasında bir bariyer görevi görür. En sık kullanılan membran, Nafion membranı perfluorosülfonik asitten (PFSA) oluşur. Geliştirilmiş performans için, Nafion membranı kullanmadan önce şartlandırılmalıdır. Şartlandırma tekniklerinin membran performansı üzerindeki etkisini analiz etmek ve ölçmek için Barrio *et al.* (2009) Nafion 117 katyon değişim membranları ile oda sıcaklığından başlayıp daha yüksek sıcaklıklarda bir çok çeşitli deneyler gerçekleştirmiştir. Deney sonuçları asidik koşullar ve yüksek sıcaklıklarda (80°C civarında) koşullandırılmış membran kullanılan bir yakıt pilinden elde edilen maksimum gücün işlenmemiş ticari kaynağa (membrana) göre 6 kat daha fazla olduğunu göstermiştir.

Elektrolit görevi gören membranlar mükemmel iyonik iletkenler olmalı, ancak elektron iletmemelidir. Gazlara makul derecede geçirimsiz olmaları ve önemli basınç farklılıklarına dayanacak kadar güçlü olmaları gerekir. Bu tür membranların çoğu, bir sülfonik (SO<sub>3</sub>) grubu içeren yan zincirlerin tutturulduğu Teflon benzeri bir omurgadan oluşur. Bu asit grupları hareketsizdir ve seyreltilemez.

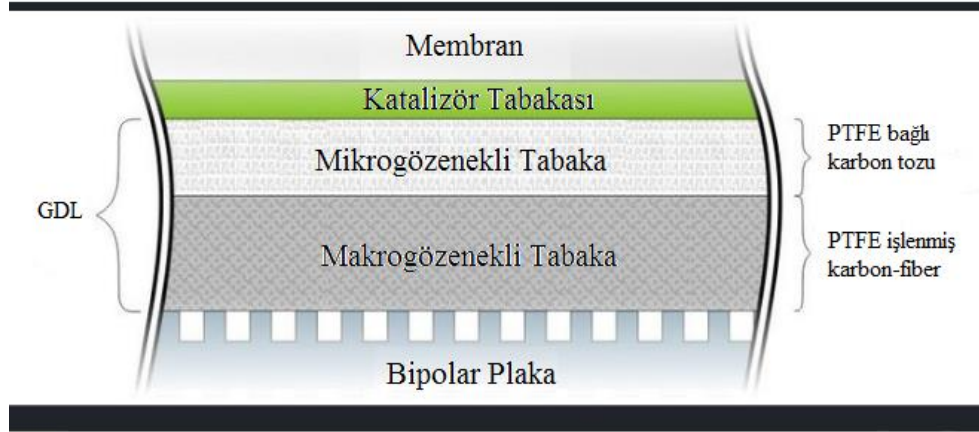
Membran ne kadar ince ise, protonların akışına karşı direnci o kadar küçük olur. Tipik olarak, 50 ile 180 µm kalınlığındaki membranlar kullanılır. Membran çok ince ise, gaz geçişi meydana gelir ve hücrenin OCV'sinde bir düşüşün görüldüğü gibi hücrenin performansı da düşer. Bir membranın iyi bir proton iletkeni olması için, SO<sub>3</sub> konsantrasyonunun yeterince yüksek olması gerekir. Kuru polimer kütlesi (kg

cinsinden) ve  $\text{SO}_3$  alanlarının kilomol sayısı arasındaki oran, eşdeğer ağırlık (EW) olarak adlandırılır. Küçük EW'ler daha yüksek iyon iletkenliğine yol açar. Aynı omurgaya sahip membranlar için, yan zincirler ne kadar kısaysa, EW o kadar küçük olur. Bu nedenle  $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$  bir yan zincire sahip olan Nafion, kısa zincirli olan  $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$  Dow membrandan daha büyük bir EW'ye sahiptir. Aslında, Nafion kmol başına 1100 kg'lık tipik bir EW'ye sahipken, Dow membranı 800'lük bir EW'ye sahiptir (Rosa 2013).

Bir membranın proton iletkenliği ayrıca tamamen hidratlanmasına da bağlıdır. Kuru bir membran, iletkenliğinin çoğunu kaybeder ve bu nedenle PEM yakıt pillerinde dikkatli su yönetimi esastır.

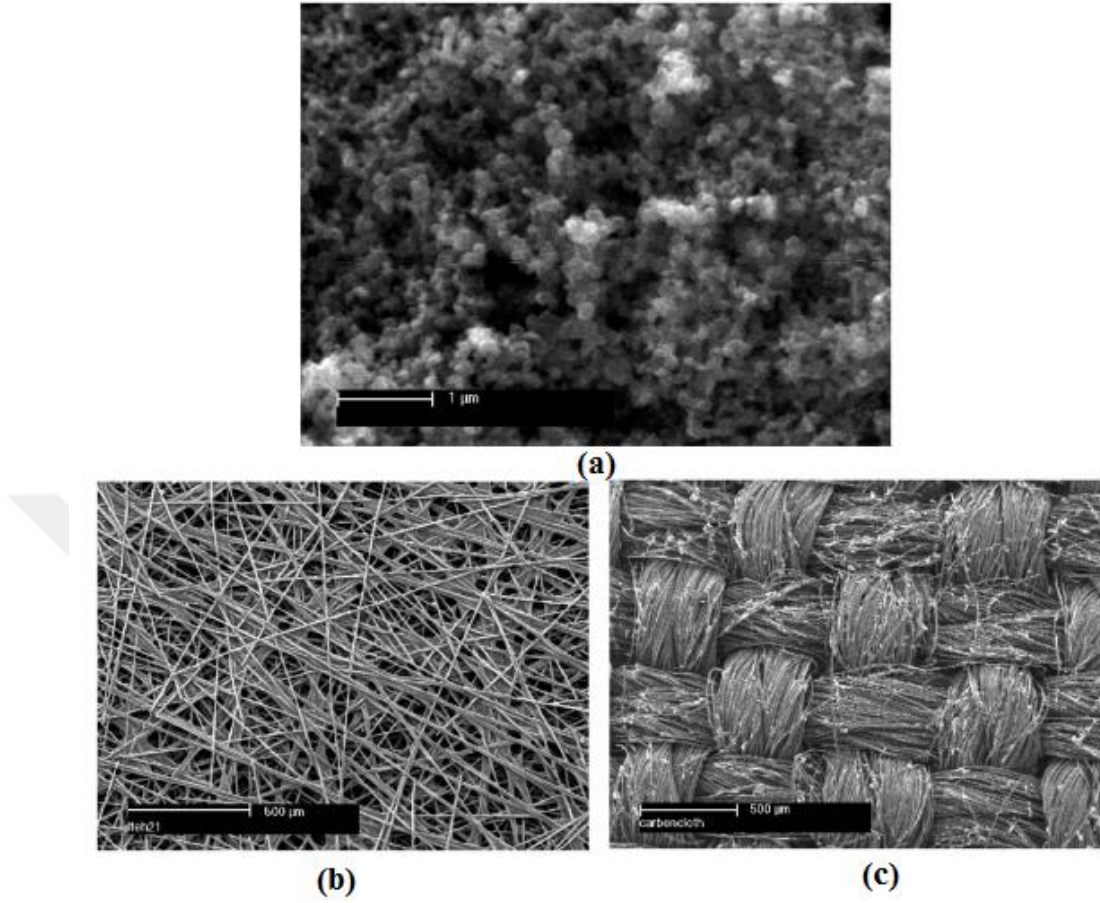
### 2.3.2. Gaz difüzyon tabakası (GDL)

Gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve akış alanı arasında elektronik ve termal iletim, gaz fazı taşımacılığı, su taşımacılığı, ve mekanik destek sağlayan karbon bazlı gözenekli bir substrattır. GDL için en sık kullanılan difüzyon malzemesi, Japonya'da Toray, Massachusetts'te Spectracorp ve Almanya'da SGL tarafından yapılan karbon fiber kağıttır. Bu tür kağıt geliştirme adına alınan birkaç patent mevcuttur ve sadece birkaç şirket ticari ürün olarak pazarlamasını yapmaktadır. Japonya'daki Toray firması, aşağıdaki özelliklere sahip olan karbon kağıtları önermektedir: (i) gözeneklilik  $> \%70$ , (ii) yoğunluk  $0.5 \text{ g.cm}^{-3}$ , (iii) kalınlık 0.3 mm, (iv) elektriksel direnç,  $0.005 \text{ } \Omega\text{cm}$  (düzlem içi) (Mathur *et al.* 2006).



**Şekil 2.8.** Mikrogözenek ve makrogözenek tabakalarından oluşan çift katmanlı bir GDL kesiti

Şekil 2.8’de gösterildiği gibi PEM yakıt pilleri için GDL, makro gözenekli tabaka ve bir mikro gözenekli tabaka (MPL) içeren (çift katmanlı) kritik bileşenlerden biridir. Ancak bazı ticari GDL tabakaları MPL tabakası içermezler. Böyle GDL’lere (tek katmanlı) laboratuvar şartlarında istenilen MPL tabakaları tasarlanabilir. Ayrıca, GDL, toz formundaki katalizöre yapısal destek sağlar. Gaz difüzyon tabakaları (GDL) tipik olarak karbon fiber kağıttan veya karbon fiber kumaştan yapılıdır. Karbon fiber kumaş ve karbon fiber kağıt şu anda GDL üretimi için kullanılan en yaygın malzemelerdir. Karbon fiber keçeden yapılan karbon fiber kağıt, iyi işlenebilme özelliğiyle umut verici bir elektrot malzemesi olarak kabul edilir. Karbon keçesi oldukça gözeneklidir ve oksijen, hidrojen ve havanın iletimi için yeterli kanalların oluşmasını sağlar. Karbon, yüksek iletkenlik ve korozyona karşı yüksek direnç gibi avantajlara sahiptir ve bu özellikler PEM yakıt pili içindeki ortama çok uygundur. Karbon fiber kumaş yakıt pillerinde bükülme ve büzülmeğe yatkın olsa da, karbon fiber kağıt mükemmel boyut kararlılığı sunar (Kaushal *et al.* 2006). Ayrıca, elektronik iletkenlik, gözeneklilik, gözenek boyutu dağılımı ve hidrofobiklik gibi gözenekli karbon fiber kağıdın in-situ ve ex-situ özellikleri, yakıt pili sisteminin performansını etkileyen önemli faktörlerdir (Cinderella *et al.* 2009).



**Şekil 2.9.** Gaz difüzyon ortamlarının SEM görüntüleri

(a) Mikrogözenekli tabaka (MPL) yüzeyi (b) ıslak olmayan karbon kağıt (c) ıslak olmayan karbon kumaş (Liu *et al.* 2006)

Şekil 2.9’da karbon kağıt, karbon kumaş ve MPL yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. Karbon kağıtlar, karbon kumaş GDL’lerden daha ince ve daha kırılğan olma eğilimindedir. Her türün farklı bir kütle taşınımı, gözenekliliği, hidrofobikliği ve iletkenliği vardır. Toray gibi kağıtlar oldukça sert ve kırılğandır, çok az sıkıştırılabilirliğe sahiptir. Bunlar, sıkıştırmada toleransa izin verilen ve ince GDL'nin kritik bir faktör olduğu tasarımlar için iyidir. Çok kırılğan oldukları için, köşeleri kırmamak veya GDL'ye zarar vermemek için bunları kullanırken dikkatli olunmalıdır. Çok daha esnek olan (örneğin, Sigracet, Freudenberg kağıtları) Toray kağıdından biraz daha fazla sıkıştırılabilirliğe sahiptir ve bu da bunların daha kolay kullanılmasını sağlar. Bu kağıtlar ince boyutlarda olmasına rağmen Toray kağıdı kadar kolay kırılmazlar. Ayrıca, karbon kağıtlar Mikro Gözenekli Katmanlar (MPL) ve ek hidrofobik (Teflon) kaplamalar içerebilir (Anonymous 2013).

Karbon kumaş bazlı GDL malzemeler (örneğin, GDL-CT, ELAT LT 1400) oldukça esnektir ve genellikle mekanik olarak daha dayanıklıdır, fakat aynı zamanda daha kalındırlar. Özellikle yakıt pillerinin seri bağlanmasıyla elde edilen yakıt pili yığınlarında esnekliklerinden dolayı tercih edilir (Anonymous 2013). Yaygın olarak kullanılan Sigracet GDL malzemelerinin özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Sigracet GDL yüzeylerinin özellikleri (Anonymous 2013)

Gaz Difüzyon Tabakası	Tip	Kalınlık	Ağırlık	Hava geçirgenliği	Düzlem direnci	Gözenek	PTFE	MPL
Sigracet 10 AA	Kağıt	390	85	85 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 6	-	Yok	Yok
Sigracet 10 BA	Kağıt	400	85	85 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 12	88%	Var	Yok
Sigracet 10 BB	Kağıt	420	125	3 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 15	84%	Var	Var
Sigracet 10 BC	Kağıt	420	135	1.45 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 16	82%	Var	Var
Sigracet 24 AA	Kağıt	190	51	-	-	-	Yok	Yok
Sigracet 24 BA	Kağıt	190	54	60 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 10	84%	Var	Yok
Sigracet 24 BC	Kağıt	235	100	0.6 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 12	76%	Var	Var
Sigracet 25 AA	Kağıt	190	38	-	-	-	Yok	Yok
Sigracet 25 BA	Kağıt	190	40	210 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 10	88%	Var	Yok
Sigracet 25 BC	Kağıt	235	86	1 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 12	80%	Var	Var
Sigracet 34 AA	Kağıt	280	82	-	-	-	Yok	Yok
Sigracet 34 BA	Kağıt	280	86	45 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 11	83%	Var	Yok
Sigracet 34 BC	Kağıt	315	140	0.35 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 14	75%	Var	Var
Sigracet 35 AA	Kağıt	300	51	-	-	-	Yok	Yok
Sigracet 35 BA	Kağıt	325	110	1.5 cm <sup>3</sup> /(cm <sup>2</sup> *s)	< 15	80%	Var	Yok

GDL’lerin makro gözenekli tabakaları karbon kumaş veya dokunmamış karbon malzemelerden oluşur, bu makro gözenekli tabakaların gözenek boyutları, 1-100 µm’dir. Bu da katalizör tabakalarının ortalama gözenek boyutundan birkaç yüz nanometre daha büyüktür (Cinderella *et al.* 2009). GDL yapısındaki gözenekler, reaktan gazların reaksiyon bölgelerine ulaşmasını ve reaksiyon sonucu oluşan suyun dışarı çıkmasını sağlar. Su yönetimi açısından, katot GDL'sindeki mikro gözenekli tabakanın rolü, oluşan suyun etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamaktır, böylece gaz halindeki oksijen moleküllerinin nispeten kuru gözenekler vasıtasıyla reaksiyon alanına kolayca ulaşması sağlanır. Diğer bir rolü ise katalizör kullanımını kolaylaştırmasıdır (Weber and Newman 2005).

Yakıt pili işletimi sırasında, hücre belirli bir basınçta sıkıştırılır. Bu sıkıştırma sonucunda GDL kalınlığında geometrik bozulmalar meydana gelebilir. Bu durumun



oluşturacağı sonuçlardan biri, yakıt pilindeki sıkıştırma basıncında önemli bir kayıp olabilir, bu da temas direncinde bir artışa neden olur ve böylece özellikle yüksek güç çıkışı gerektiğinde yakıt pili performansı düşer. GDL'nin aşırı sıkıştırılmasının bir diğer sonucu, malzemenin akış kanallarına girmesidir ve bu da reaktan gazların akış kanallarına yeterince nüfus edememesine neden olur. Yakıt pilinin sıkıştırma kaybını önlemek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir (Yuan *et al.* 2011). Örneğin, sabit bir yığın sıkıştırma kuvvetini korumak için mesane tipi (bladder-type) bir sıkıştırma cihazı kullanılmıştır; bununla birlikte, bu cihaz hantaldır ve otomotiv uygulamaları için yararlı değildir. Rapaport *et al.* (2007) yakıt pili çalışması sırasında GDL'nin sıkıştırma setini ve GDL'nin akış kanallarına girmesini azaltmak için bir yöntem sağlamıştır. Bu sonuçlar, GDL'yi yakıt piline monte etmeden önce sıkıştırmayı simüle ederek GDL'yi önceden sıkıştırarak/ön koşullandırarak elde edilmiştir. Bu kanallara istenmeyen malzemenin girişini azaltmaya yardımcı olmuştur ve sıkıştırma basıncı kaybından dolayı yakıt pili yığınının gelecekteki yeniden sıkıştırılmasına olan ihtiyacı ortadan kaldırmıştır. Sonuçta, daha yüksek güç çıkışı ve daha kararlı performans elde edilmiştir.

PEM yakıt pilinde GDL'nin rolü, katalizör tabakası ile akış kanalları arasında reaktan ve ürün gazlarının, sıvı suyun ve ısının taşınmasını kolaylaştırmaktır. Katalizör bölgelerine ulaşmadan önce, GDL'den difüze olduğunda reaktif gazlar homojen olarak dağılıbilir. İyi dağılmış reaktif gazlar için belirli bir GDL kalınlığı gerekir. Teorik olarak, azalan reaktan difüzyon direncine bağlı olarak daha ince GDL ile daha yüksek yakıt pili performansı elde edilebilir. GDL kalınlığındaki artış, katot katalizör tabakasının etkinlik faktörünü de azaltır. Çünkü GDL kalınlığının artması reaktan gaz difüzyon direncinin artmasına sebep olacaktır. Bu ise katot katalizör tabakasının etkinlik faktörünü azaltır (Xing *et al.* 2016).

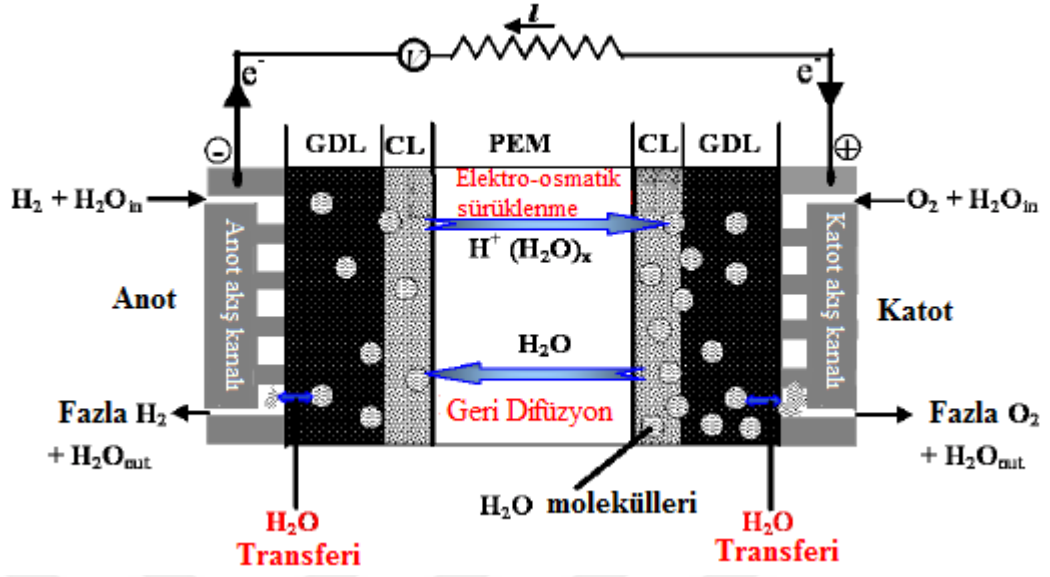
Başka bir deyişle, reaktan tüketim oranı, yüksek akım yoğunluğunda GDL boyunca reaktan difüzyon oranından daha hızlı olabilir. Bu durumda, nispeten yavaş gaz taşıma işlemi, elektrokimyasal reaksiyon yerine, difüzyon-reaksiyon işleminin genel hızını kontrol eder. Örneğin, Xing *et al.* (2016) GDL kalınlığındaki 60 $\mu\text{m}$ 'den 380 $\mu\text{m}$ 'ye olan artışın katot katalizör tabakası etkinlik faktöründe ortalama %28'lik bir azalmaya yol

açmakta olduğunu ve bu durumda 0,3 V'da akım yoğunluğunun 1,68 A/cm<sup>2</sup>'den 1,37 A/cm<sup>2</sup>'ye, yaklaşık %19,0 oranında azaldığını göstermiştir.

Sıvı su doygunluğu, sıvı su tarafından işgal edilen boş alanın hacim fraksiyonu olarak tanımlanan gözenekli elektrotların ve kanalların taşkınlık derecesinin bir göstergesidir. Hidrofobik elektrot yüzeyindeki sıvı su, 90°'den büyük bir temas açısı sergiler. Temas açısındaki artış, daha fazla hidrofobik bileşen kullanıldığı anlamına gelir. Bu, difüzyon ortamı yoluyla suyun kılcal difüzyon katsayısını artırabilir (Lim and Wang 2004).

#### **2.4. Su Yönetimine Genel Bakış**

Su ve termal yönetim, bir PEM yakıt pilinin performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Etkili su ve termal yönetim stratejisi elde etmek için, su taşınımı ve termal saçılma açıkça anlaşılmalıdır. Isıyı gidermek ve membranın aşırı ısınmasını ve kurumasını önlemek için termal yönetim gereklidir. Son çalışmalar PEM yakıt pillerinden maksimum performans ve dayanıklılık elde etmek için su yönetiminin hayati öneme sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi, tek bir PEM yakıt pili, gaz difüzyon tabakaları ve içine gaz kanallarının yerleştiği akış alanı plakaları arasına sıkıştırılan bir membran elektrot yapısından (MEA) oluşur. MEA; gaz sızdırmaz, proton iletken bir zarla ayrılmış iki elektrot, anot ve katot içerir. Anodik membran-elektrot arayüzünde, hidrojen oksitlenir ve ortaya çıkan protonlar membrandan geçirilir. Katodik membran-elektrot arayüzünde, oksijen elektrokimyasal olarak indirgenir ve ürün olarak su elde edilir. Ürün suyu, gaz kanalları boyunca ve MEA'ya dik yönde taşınır.



Şekil 2.10. PEM yakıt pilinde su taşınımı

Ek olarak, protonlar belirli bir miktarda su molekülü ile çevrilidir. Bu nedenle, yakıt pilinden bir akım çekildiğinde, protonlar membrandan geçer. Membranın hidrasyon durumuna bağlı olarak, proton göçü, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi, anottan katot tarafına su moleküllerinin sürüklenmesiyle gerçekleşir. Elektrokimyasal su üretimi ile birlikte elektro-osmotik sürüklenme ile su taşınımı (Ji and Wei 2009) katot tarafında su birikmesine neden olur. Buna karşılık, anot ve katot arasındaki su konsantrasyonu gradyanı, membranın anot tarafının kuruması durumunda devreye giren geri difüzyona neden olur. Anodik ve katodik su konsantrasyonu arasındaki gradyan, membranın kalınlığı, su içeriği ve reaktan gazların nemi ile belirlenir (Janseen and Overvelde 2001). Ayrıca, düşük akım yoğunluklarında, geri difüzyon elektro-osmotik sürüklenmeden baskın olurken, yüksek akım yoğunluklarında, elektro-osmotik sürüklenme geri difüzyondan üstün olur ve böylece katot iyi hidratlanmış olsa bile anot kuruma eğiliminde olur (Sridhar 2002).

Dolayısıyla, bir PEM yakıt pili sisteminin işleyişinde içsel bir çelişki vardır. Polimer elektrolit membranın iyi proton iletkenliği sağlaması için suya ihtiyaç vardır, çünkü protonlar iyonomerin sulu kısımlarında sülfonik asit bağlarının ayrışması yoluyla hareket eder (Hickner *et al.* 2006). Bu nedenle, sülfonik asit bağının ayrışmadığı kuru

bir iyonomer fazında, protonlar göç edemez ve bu da iyonik iletkenliğin azalmasına neden olur.

Ayrıca, düşük iyonik iletkenlik, protonların katalizör yüzeyine erişimini engeller, katalizör katmanındaki gerçek reaktif aktif alan sayısını azaltır, böylece aktivasyon polarizasyonunu artırır (Stumper *et al.* 2005). Buna ek olarak, ciddi kuruma koşulları yaklaşık 100s içinde geri dönüşümsüz membran bozulmalarına (delaminasyon, iğne delikleri gibi) yol açabilir (Okada 1999; Knights *et al.* 2004). Sonuç olarak, tüm pil sisteminin omik direnci önemli ölçüde artacaktır. Aksine, tamamen nemlenmiş bir membran kuru olandan 300 kat daha yüksek iletkenlik potansiyeline sahiptir (Sone *et al.* 1996). Bu nedenle, elektrolitte yüksek bir su içeriğinin korunması, yüksek iyonik iletkenliği sağlamak için esastır.

Öte yandan akış kanallarında ya da elektrot gözeneklerinde biriken su, katalizör tabakasından buharlaşma, su buharı difüzyonu ya da suyun kılcal taşınması yoluyla difüzyon tabakasından akış kanallarına doğru taşınmalıdır ve daha sonra sistemden dışarı atılmalıdır, aksi takdirde fazla su, GDL ve katalizör tabakasının akış kanallarını veya gözeneklerini bloke eder ve katalizör aktif alanlarını azaltır. Bu fenomen “taşma” olarak bilinir ve PEM yakıt pili performansının önemli bir sınırlayıcı faktörüdür. Genellikle, bir elektrotun taşması, dışarı atılan su oranından daha yüksek su üretim hızıyla sonuçlanan yüksek akım yoğunluğuna bağlıdır. Bununla birlikte, su taşması ve su taşmasının etkileri, özellikle düşük gaz debisi/sıcaklık seviyeleri altında (Pasaogulları and Wang 2005) ya da sıvı suyun kanallardan zaman içinde çıkarılmaması durumunda (Liu *et al.* 2007) ya da MEA özelliklerine bağlı olarak PEM yakıt pili işletim koşullarına bağlıdır. Ayrıca, su taşması her iki elektrotta gerçekleşebilmesine rağmen (Barbir *et al.* 2005) suyun oksijen indirgenme reaksiyonları (ORR) (Meng and Wang 2005; Natajara and Nguyen 2005) sonucu ürün olarak oluştuğu katot katalizör tabakasından çok daha önemlidir. Sıvı suyun kanallarda birikmesi ancak gazın su buharı ile tam olarak doyurulmasından sonra gözlenir, çünkü buharlaşma ve su buharı taşınımı, sıvı su taşınımından nispeten daha hızlıdır (Natajara and Nguyen 2005). Ayrıca, bazı çalışma koşullarında (düşük sıcaklık, düşük gaz akış hızı ve yüksek bağıl nem gibi)

düşük akım yoğunluklarında bile gaz fazının su buharı ile daha hızlı doymasına bağlı olarak taşma olabilir (Spernjak *et al.* 2007). Genel olarak, kısa süreli su taşkınlarının sonuçlarının çoğu geri dönüşümlüdür ancak, yavaş sıvı su taşma prosesi nedeniyle akım yoğunluğu değişikliklerine maruz kaldığında yeni bir sabit duruma ulaşmak için 30 dakikadan daha fazla bir süreye ihtiyaç vardır. Ayrıca, aşırı sıvı su altında uzun süreli bir çalışma, MEA malzemesinin mekanik olarak bozulmasına ve yerel yakıt ve oksitleyici açığına neden olabilir (Ji and Wei 2009).

Bu örneklerden de anlaşılacağı gibi PEM yakıt pilleri için su, hücrenin sorunsuz çalışmasını sağlayan en önemli faktördür. Çok fazla su hücreyi boğar ve verimsiz çalışmasını sağlar; çok az su onu dehidre eder (Eikerling *et al.* 2006). Bu nedenle, membranın kuruması ve sıvı su taşması arasında ince bir dengenin nasıl kurulacağı, PEM yakıt pillerinden yüksek performans elde etmek için cevaplanması gereken en kritik sorudur. Özellikle tek hücreli seri bağlı bir yakıt pili yığnında, çalışma koşulları yalnızca MEA düzleminde değil aynı zamanda yığın eksenini boyunca önemli ölçüde değişebilir. Tüm bireysel hücrelerde düzgün bir sıvı dağılımı ve homojen bir sıcaklık dağılımı elde etmek oldukça güçtür. Bu işletme parametrelerinin doğrudan su yönetimini etkilemesi nedeniyle, yakıt pili yığnında uygun bir su dengesini sağlamak tek bir hücrede yapmaktan daha zordur (Rodatz *et al.* 2004).

Katot taşması ya da diğer adıyla su taşkını fenomenleri ve yakıt pili bileşenlerinde sıvı su seviyelerinin genel PEM yakıt pili performansındaki önemi, su yönetimi konusunda geniş çaplı bir araştırma alanını canlandırdı. Daha iyi bir matematiksel model geliştirmek için, yakıt pili difüzyon ortamı içinde sıvı su taşınımı konusunda bazı deneysel kavrayışa sahip olmak gerekir. Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca, bazı araştırmacılar, çalışan bir PEM yakıt pilindeki sıvı suyun görselleştirilmesini amaçlamıştır. Yakıt pili içindeki bu faz doygunluğu dağılımı bilgisi, kılcal transfer mekanizmasını anlamak ve mevcut iki fazlı PEM yakıt pili modellerini geliştirmek ve ayarlamak için oldukça yararlıdır (Bazylak 2009).

Su yönetimi stratejileri, akış kanallarında ve MEA'da çok fazlı taşıma, yakıt pili katmanları arasında suyun taşınması ve suyun sıcaklık gradyanı ile indüklenen faz değişimi gibi birbiriyle ilişkili birkaç olguyu içermelidir. Yakıt pili ortamında su doymunluk seviyesinin deneysel tespiti için bazı teknik engeller vardır. Bazı araştırmacılar in-situ nötron görüntüleme (Bellows *et al.* 1999; Satija *et al.* 2004) ve senkrotron X-ışını radyografisi (Manke *et al.* 2007; Hartnig *et al.* 2008) kullanarak gözenekli difüzyon ortamında ve katalizör arayüzlerinde su doymunluk seviyelerini araştırmışlardır. Örneğin, GDL-katalizör arayüzünde bir doymunluk süreksizliği gözlemlenebilir ve bununla birlikte, kanal-GDL arayüzünde damlacıkların oluşmasına, büyümesine ve birikmesine neden olabilir. Deneysel teknikleri kullanmadaki zorluk, araştırmacıların doğrudan deneysel bilgilerden iki fazlı akış modelleri geliştirmelerine neden olmuştur.

Son on yıldır PEM yakıt pillerinde su yönetimine katkı sağlamak için optimal difüzyon ortamı geliştirme ve bazı toplu özelliklerin ölçümü üzerine ilginç çalışmalar yapılmaktadır (Williams *et al.* 2004; Lee *et al.* 2004; Prasanna *et al.* 2004; Jang *et al.* 2006; Escibono *et al.* 2006; Gostick *et al.* 2006). Özellikle son zamanlarda, daha gerçekçi ve yakıt pillerinin difüzyon ortamı için çok uygun olan bazı yöntemler kullanılarak kılcal basınç eğrilerinin ölçülmesi için bazı girişimler olmuştur. Kumbur *et al.* (2007) standart porosimetri (MSP) kullanım yöntemi ile bir kılcal basınç-doymunluk ifadesi geliştirdi. Bu ifadeye, gözenekli ortamın ıslanabilirliğinin dahil edilmesiyle daha kesin bir tahmin sağladı. Nguyen *et al.* (2008) katalizör katmanı, mikro gözenekli katman ve makro gözenekli katman için deneysel olarak kılcal basıncı ölçmek için bir gravimetrik yöntem önerdi. Gostick *et al.* (2006) sıvı suyun doymunluk seviyesini ve kapiler basınç seviyesini hem MPL'li hem de MPL'siz gaz difüzyon tabakaları için çalışmışlardır. MPL tabakasının, suyun gaz difüzyon ortamına geçişte bir bariyer görevi gördüğünü, MPL'li tabakalarda %5 olan sıvı su doymunluğunun MPL'siz gaz difüzyon tabakalarında %25'e yükseldiğini bildirdiler. Son beş yılda yapılan çalışmalar sonucunda, iki fazlı akışın tahmini için kabul edilebilir bir kılcal basınç veritabanı oluşturulmuştur. Şimdiler de ise araştırmacılar, hala önemli bir konu olan, sıcaklık ve sıkıştırmanın kılcal basınç üzerindeki etkisine odaklanmıştır.

Çalışan bir PEM yakıt pilinde sıvı su görselleştirmesi zorlu bir konudur. Difüzyon ortamının ve bipolar plaka malzemelerinin opak karakteri nedeniyle karmaşık yerinde (in situ) görselleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Suyun zamansal ve mekansal çözünürlüğü doğrudan optik görselleştirme yöntemleri ile sağlanabilir. Nötron görüntüleme, (Satija *et al.* 2004) nötronların hidrojen içeren bileşiklere duyarlılığı ve geleneksel yakıt pili bileşenlerine duyarsız olması nedeniyle yerinde su tespiti için popüler bir yöntemdir. Ancak, sınırlı kullanımı (dünyada sadece birkaç yer, NIST, PSI, vb.) bu tekniğin önemli bir sorundur. Bununla birlikte, nükleer manyetik rezonans (NMR) (Tsushima *et al.* 2004), X-ışını mikrotomografisi (Lee *et al.* 2008), senkrotron X-ışını radyografisi (Manke *et al.* 2007), çevresel taramalı elektron mikroskobu (ESEM) (Nam and Kaviany 2003; Gurau *et al.* 2006) ve flüoresans mikroskobu (Litster *et al.* 2006) gibi diğer teknikler çalışan PEM yakıt pilindeki sıvı suyun taşınım özellikleri üzerinde olumlu görsel bilgi sağlayabilir.

Su yönetimi için bir başka olasılık, anot veya katottaki nemlendirme sisteminin kontrolüdür. Bu, geleneksel nemlendirme, sıvı su enjeksiyonu, buhar enjeksiyonu ve anotta hidrojen devridaimi ile sağlanabilir. Geleneksel nemlendirme, gazın belirli bir sıcaklıkta su yatağında dolaştırılması yoluyla giriş akışlarının beslenmesidir ve nemlendirme, suyun doyma basıncı ile sınırlıdır. Tabiki bu harici nemlendirme sistemi, yakıt pili sistemi tasarımına ek bir komplikasyon ve maliyet getirir (Nguyen 2006).

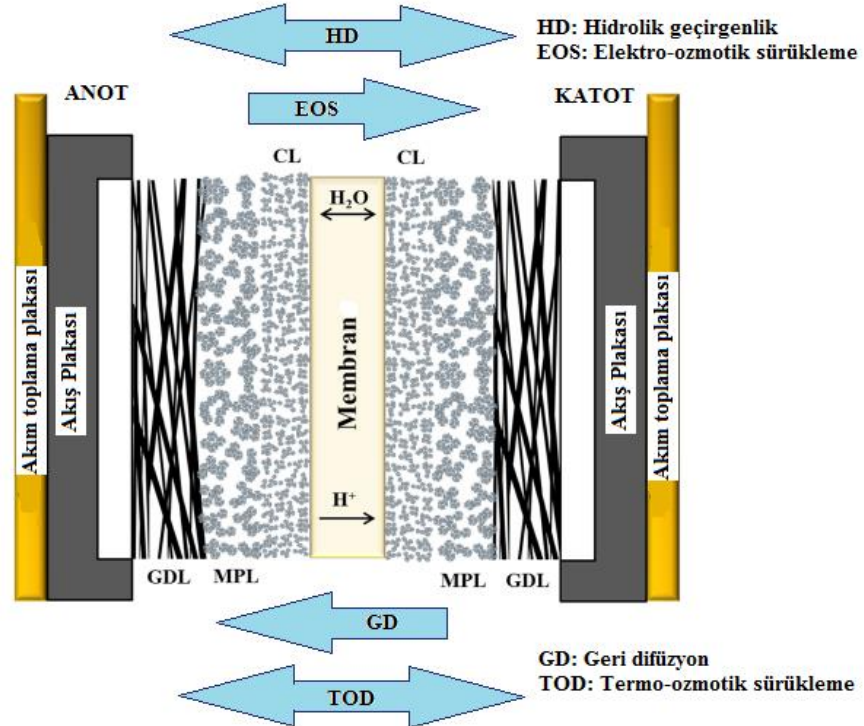
Yeni yükselen trend, su yönetimini sağlamak ve yakıt pili bileşenleri içinde faz doyumluğu dağılımını korumak için mikro gözenekli katmanlar gibi yeni malzemelerin kullanılmasıdır. Difüzyon ortamı ve katalizör çözeltisi için yapılacak çalışmalar ile iç kontrol sağlanmasıyla yakıt pillerinden daha iyi bir performans elde edilebilir (Gostick *et al.* 2009; Friedmann and Nguyen 2010).

#### **2.4.1. PEM yakıt pilinde su hareketi**

PEM yakıt pillerinde su yönetimi polimer elektolit membran üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Çünkü protonların hücrenin anot elektrotundan katot tarafına iletilmesi,

bir polimer elektrolit membranlı yakıt pilinin performansını etkileyen ana parametredir. Proton iletimi, membranın su alımına bağlıdır. Elektrolit membran suyu absorbe ettiği için bu su  $SO_3$  iyonları çevresinde birikir ve su ile protonlar veya  $SO_3$  iyonları ve protonlar arasındaki zayıf etkileşimin yardımı ile membran içinde hareket edebilirler (Janseen and Overvelde 2001).

Yakıt pili performansını sınırlayan faktörler arasında, suyun uzaklaştırılması ve yönetimi, optimum PEM yakıt pili performansı için hayati bir öneme sahip olduğunu biliyoruz. Su, anottan katoda ozmoz kuvvetler ile taşınır ayrıca katot katalizör tabakasında oksijen indirgeme reaksiyonu ile su üretilir. Suyun katottan anota geri difüzyonu ayrıca, iki elektrot arasında bir basınç gradyanı olduğunda, hidrolik basınç etkileriyle birlikte gerçekleşebilir. PEM yakıt pili su hareketleri Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. PEM yakıt hücresindeki ana su taşıma mekanizmaları



PEM yakıt pilinde MEA boyunca iki ana su hareketi vardır; elektro-ozmotik sürüklenme ve geri difüzyon (Jiao and Li 2011). Elektro-ozmotik sürüklenmede, protonlar, membrandan geçen hidrojen sayesinde sisteme giren suyun hareketiyle yer değiştirir (Pivovar 2006). İkinci su taşıma mekanizması geri difüzyondur. Bu mekanizmada, proton, su konsantrasyon gradyanı ile katottan anoda doğru hareket eder. Diğer iki su taşıma mekanizması hidrolik geçirgenlik ve termo-ozmotik difüzyon olarak adlandırılır (Dai *et al.* 2009). Hidrolik geçirgenlik, anot ve katot arasındaki basınç farkı nedeniyle oluşur; su, yüksek basınçlı bölgeden düşük basınçlı bölgeye hareket eder. Termo-ozmotik sürüklenme, hücrenin anot ve katot tarafları arasında bir veya iki sıcaklık farkı veya daha fazlası olduğunda meydana gelir (Kim and Mench 2009).

Elektrolitlerin çoğu, yeterli pozitif iyon iletkenliği sağlamak için hidrasyona ihtiyaç duyar ancak, anottan katoda doğru gerçekleşen elektro-ozmotik sürüklenme ile su transferi, anot dehidrasyonuna neden olabilir, suyun kontrol edilmesi, yakıt pili operasyonu sırasında hassas bir dinamik denge gerektirir.

PEM yakıt pillerinde maksimum performans ve dayanıklılığı sağlamak için uygun su yönetimi çok önemlidir. Bu nedenle, membran hidrasyonu ile katot taşmalarından kaçınılması arasındaki hassas dengenin nasıl korunacağı, doğru su yönetiminde stratejiler geliştirmek için temel amaç haline gelmiştir. Akış alanı tasarımı, yardımcı sistem tasarımı veya malzeme mühendisliği, yani hidrofobik yollar oluşturularak sıvı suyu çıkarabilen yeni malzemelerin piyasaya sürülmesiyle yakıt pillerindeki su yönetimini kontrol edebilir ve geliştirebilir. Yakıt pillerinde iyi bir su yönetimi sağlamak için yakıt pili bileşenleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Akış kanalı tasarımı (Bunmark *et al.* 2010; Trabold *et al.* 2006) GDL yapısı (Ji and Wei 2009; Dai *et al.* 2009; Song *et al.* 2014), mikro gözenekli tabaka (MPL) (Blanco and Wilkinson 2014; Kitahara *et al.* 2014; Kitahara *et al.* 2012) üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, bu özel alanlar arasında, katalizör tabakası yakıt pili hücre performansına ek olarak su yönetimi üzerinde birincil etkiye sahiptir, çünkü su bu tabakada üretilir. Şimdiye kadar geliştirilen ana su yönetimi stratejileri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

### 2.4.2. Optimum işletim koşulları ile su yönetimi

PEM yakıt pili çalışma koşulları, besleme akışlarının giriş nemini, hücre sıcaklığını, çalışma akımı yoğunluğunu, geri basıncı, oksitleyici ve yakıtın stokiyometrik akışlarını ve benzeri parametreleri içerir. Farklı türlerde sınıflandırılabilen bu faktörleri ölçmek için kapsamlı deneysel prosedürler kullanılabilir: in-situ ve ex-situ yöntemler. Bu yöntemler arasında, in situ yöntemler ile yakıt istasyonu işletimi sırasında tek hücre veya yığın performansı test edilebilirken, ex situ yöntemler yakıt pili işletimi sırasında kullanılamaz. Ayrıca, in situ yöntemlerde genellikle yakıt pili durumunu değiştirmek için hücrede bulunan sensörleri kullanır, ancak ex situ yöntemlerde yalnızca belirli bir tür yakıt pili tasarımında uygulanabilir yöntemler tüm yakıt pillerinde uygulanabilir ve iç sensörler kullanılmaz (Yousti-Steiner *et al.* 2008). Polarizasyon eğrisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), membran direnç ölçümü ve basınç düşümü ölçümü gibi bazı in situ yöntemler, yakıt pili tasarımında, optimum işletim koşullarının belirlenmesinde ve birçok parametrenin evrimi hakkında bilgi verici olmaktadır.

Reaktanların nemi ve akış hızı, çalışma sıcaklığı ve basınç gibi işletme koşullarının manipülasyonu çok yaygın ve verimli bir su yönetimi stratejisidir. Örneğin, anottaki giriş gazının nem seviyesinin artırılması, katottan anoda geri difüzyon ile aktarılan sıvı su miktarının azalmasına neden olacak böylece, akım dağılımı heterojenliğinde bir artışa yol açacaktır (Natarajan and Nguyen 2005). Özellikle artan katot reaktan akış hızı, suyun buharlaştırma ve adveksiyon yoluyla hücre sisteminden dışarı çıkarılmasını kolaylaştırdığından pil performansını artırabilir (Hakenjes *et al.* 2003; Knobbe *et al.* 2004; Pasaogulları and Wang 2005; Tüber *et al.* 2003). Diğer parametreler (hava akış hızı, hücre voltajı) sabitlerken 40°C'den 50°C'ye hızlı bir hücre sıcaklığı artışı uygulandıktan sonra su taşması yaşanan bir hücrenin geri kazanımı sağlanmıştır (He *et al.* 2003). Ayrıca, katottan anot tarafına sıvı suyu zorlamak için katot ve anot ( $P_{\text{anot}} < P_{\text{katot}}$ ) arasında bir basınç gradyanı ayarlayarak hücre performansları geliştirilebilir. Bu stratejiye "anot suyunu giderme" denir (Voss *et al.* 1995).

### 2.4.3. Yakıt pili sistemi tasarımı ile su yönetimi

#### 2.4.3.a. Gaz nemlendirme sistemi ile su yönetimi

Yukarıda tartışıldığı gibi, PEM yakıt pilleri için en kritik gereksinim, yüksek iyonik iletkenliği sağlamak için elektrolitte yüksek su içeriğini sağlamaktır. Membran tamamen nemlendiğinde elektrolitin iyonik iletkenliği yüksek tutulabilir ve akım akışına karşı direnç oldukça düşük olur ve böylece PEM yakıt pillerinin toplam verimliliği artar. Polimer zarın hidrasyon seviyesini korumak için PEM yakıt pillerinde iç nemlendirme, dış (harici) nemlendirme ve doğrudan enjeksiyon yöntemleri gibi çeşitli nemlendirme tasarımları kullanılır.

İç nemlendirme, elektrolitin çalışma koşulları altında suyu emmesi ve tutması prensibine dayanır; bu da kendinden nemlendirme olarak da adlandırılır (Buchi and Srinivasan 1997). Bununla birlikte, bu nem kontrolü hem zordur hem de otomotiv uygulamaları gibi büyük sistemler için uygun değildir. Gaz, dış (harici) nemlendirme yönteminde bir nemlendirici su kolonundan geçirilir. Nemlendirici kolon sıcaklığı, istenen gaz sıcaklığını ve bağıl nemi elde etmek için hücre sıcaklığından bağımsız olarak kontrol edilir. Harici nemlendirme yöntemi basitliği nedeniyle küçük ölçekli laboratuvar yakıt pili deneylerinde yaygın olarak kullanılır, ancak ek bir nemlendirme aparatı gerekir (Hyun and Kim 2004). Bununla birlikte, harici nemlendiriciler ile çalıştırılan bir yakıt pilinde, her bir vidanın veya plakanın yoğuşmayı önlemek için termal olarak yalıtılması gerektiği ve hücreye girmeden önce çiğlenme noktalarının ölçülmesinin çok zor olduğu unutulmamalıdır.

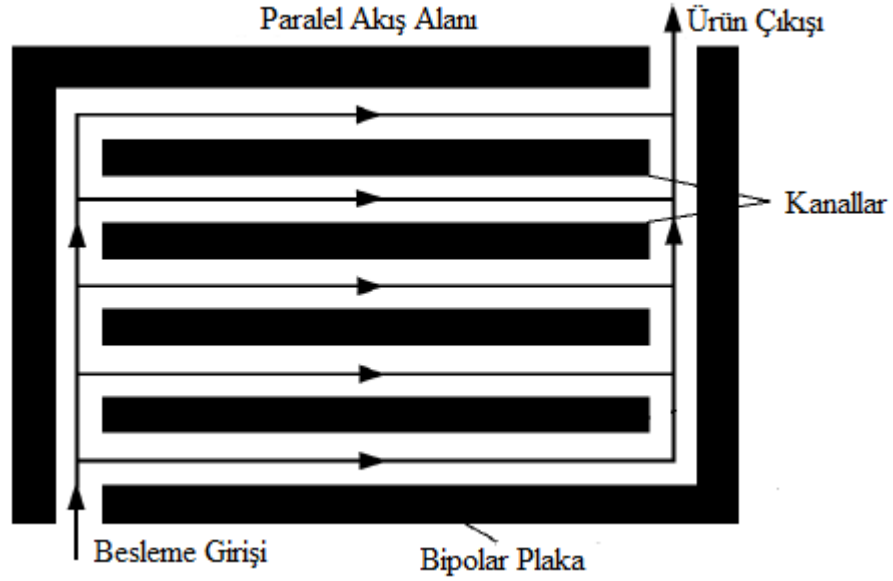
Buhar enjeksiyonu nemlendirme için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir, ancak buhar üretmek için çok fazla enerjiye ihtiyaç duyduğundan otomotiv sektörü için ekonomik değildir. Sıvı enjeksiyon tasarımında doğrudan yakıt piline sıvı su enjekte edilir. Wood *et al.* (1998), bir nemlendirme tekniği olarak birbirine geçen akış alanlarıyla birlikte kullanılan doğrudan sıvı su enjeksiyonunun, son derece etkili bir su yönetimi yöntemi olduğunu gösterdiler. Bu yöntem kompakt, kolay kontrol edilebilir bir

yöntemdir. Doğrudan su enjeksiyonunun olumsuz tarafı, yakıt pilinde su taşkını olasılığıdır. Yakıt pillerinin ticarileştirilmesi için nemlendiriciler hem yüksek nemlendirme performansını hem de nemlendirme için düşük enerji tüketimini karşılamalıdır. Ancak, tüm bu gereksinimleri aynı anda karşılamak zordur. Her nemlendirme yönteminin kendi içinde avantajları ve dezavantajları vardır.

#### **2.4.3.b. Akış alan tasarımı ile su yönetimi**

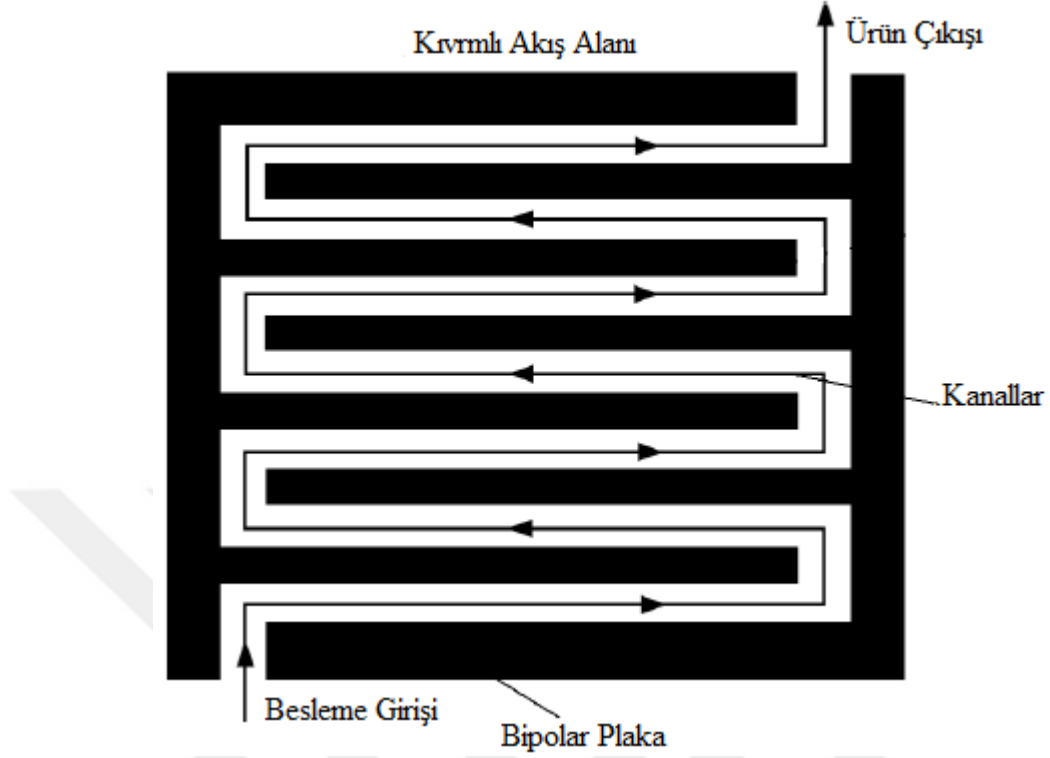
Uygun bir akış kanalı tasarımı, su yönetimi problemlerinde büyük bir rol oynar, çünkü GDL'den transfer edilen su, bu akış kanalları yoluyla yakıt pili sisteminden uzaklaştırılır. Akış kanalı tasarımının su taşkınları ile mücadelede en başarılı strateji olduğu düşünülmektedir. Konvansiyonel akış alanında difüzyon, reaktanların ve ürünlerin taşınması için baskın bir mekanizmadır ve aşırı su birikimi reaktanların taşınım hızını sınırlar (Liu *et al.* 2007).

Katot elektrodunda su taşmasını önlemek için, yakıt pili sisteminin tasarım kriterlerine bağlı olarak genellikle üç ana akış alanı tasarımı kullanılmaktadır. Şekil 2.12, polimer elektrolit membran yakıt pilleri için düşünülen geleneksel paralel akış alanı tasarımının bir örneğini gösterir. Bu standart paralel akış alanı geometrisi, yüksek besleme debisine ve düşük basınç düşüşüne sahip yakıt pilleri için çok uygundur. Bu tür akış alanı, reaktifleri makro gözenekli ve mikro gözenekli katman boyunca yayılmaya zorlar.



**Şekil 2.12.** PEM yakıt pillerinin akış kanalları için geleneksel paralel akış alanı tasarımı.

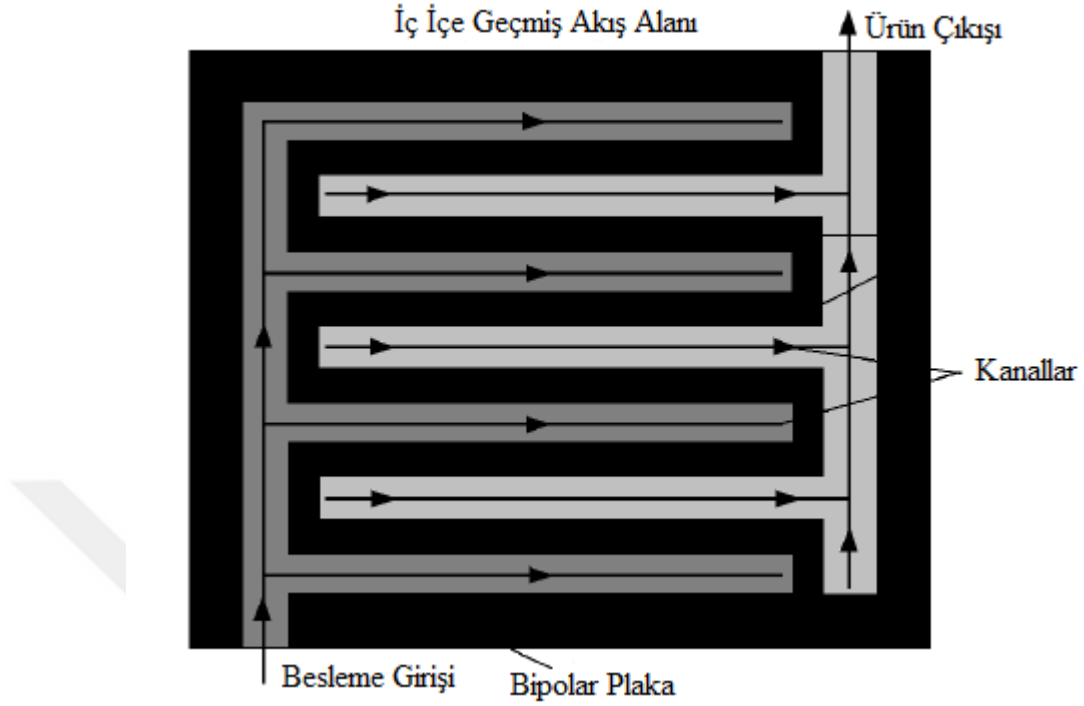
En yaygın PEM yakıt pili akış alanı tasarımlarından biri de, tek veya çoklu paralel kıvrımlı kanallardır. Şekil 2.13, tek kıvrımlı akış kanalı geometrisini göstermektedir. Gaz karışımı akışı esas olarak kanal boyuncadır. Ardışık her basınç dönüşünde yeterli basınç gradyanı oluşursa, gaz karışımı, bir sonraki kanal dönüşüne geri akabilir, bu da yakıt pili kanalları içindeki akış hidrodinamiklerini artırabilir. Bu nedenle, konvektif bir özelliğe sahip bu akış alanı tasarımı en yaygın kullanıma sahiptir ve “endüstriyel standart” seviyesine ulaşmıştır, çünkü aynı işletme ve tasarım koşulları altında kıvrımlı akış kanallarına sahip PEM yakıt pilleri en iyi performans ve dayanıklılığa sahip olma eğilimindedir. Fakat bu akış kanallarının da bazı dezavantajları vardır; akış kanalı girişinden çıkışına kadar reaktan konsantrasyonunda önemli bir azalma meydana gelebilir bu durum özellikle büyük boyutlardaki yakıt pilleri için önemli Nernst kayıplarına neden olur (Li *et al.* 2007).



**Şekil 2.13.** PEM yakıt pillerinin akış kanalları için kıvrımlı akış alanı tasarımı

Katot elektrotunda meydana gelen su taşkınının üstesinden gelmek için, Nguyen (1996) Şekil 2.14’de gösterildiği gibi iç içe geçmiş akış alanı tasarımının kullanılmasını önerdi. Ölü uçlu giriş ve çıkış kanallarının dahil edilmesiyle, gaz gözenekli ortama akmaya zorlanır ve geri akış kanallarına yayılır.

İç içe geçmiş akış kanalı tasarımında, geleneksel tasarımlara kıyasla, gaz akışını gözenekli difüzyon ortamına yönlendirmek için daha yüksek bir basınç sağlanmalıdır. Kuru besleme akımlarının kullanılması durumunda, düşük akım yoğunluklu bölgede sağlanan yüksek kütle transfer hızları nedeniyle elektrot veya elektrolit dehidrasyonu gözlemlenebilir.



**Şekil 2.14.** PEM yakıt pillerinin akış kanalları için iç içe geçmiş akış alanı tasarımı

Birleştirilmiş akış alanında akış kanalı tasarımı, gazın gözenekli GDL'den akmasına ve reaktanların taşınmasını difüzyon mekanizmasından zorlamalı konveksiyon mekanizmasına dönüştürmeye zorlayan bir çıkmaz moddur. Gaz akışından kaynaklanan kesme kuvveti, sıvı suyun elektrottan dışarı atılmasına yardımcı olur, böylece su taşmasını etkili bir şekilde azaltır ve hücre performansını önemli ölçüde artırır (Wood *et al.* 1998).

Özet olarak, ideal bir akış kanalı tasarımı, eşit miktarda bir reaktan konsantrasyonu ve parazit kayıplarını en aza indirmek için kanalın giriş ve çıkışı arasında makul derecede küçük bir basınç düşüşü sağlamalıdır. Akış kanal girişinde membranın susuz kalmasını önleyerek yeterli hidrasyonu sağlamalı, aynı zamanda, akış kanalı çıkışında su taşmasını önlemek için sıvı suyun etkin biçimde uzaklaştırılmasını da sağlamalıdır (Li *et al.* 2007).

### 2.4.3.c. Diğer optimum hücre sistemi tasarımları ile su yönetimi

Verimli bir su yönetimi stratejisi olarak, elektro-ozmotik (EO) pompalama tekniği, Strickland *et al.* (2007) tarafından katot elektrot taşmasını azaltmak için incelenmiştir. Çalışma prensibi, katottaki oksijen indirgenme reaksiyonundan oluşan suyun, damlacıklara dönüştüğü hidrofobik kuvvetler aracılığıyla GDL'den zorla çıkarılmasıdır. Sıvı su damlacıkları, EO pompasının hidrofilik gözenekli cam yapısına girer. EO pompa yapısı suya yeterince doyurulduktan sonra, EO pompalama işlemi, gözenekli cam yapı boyunca akrilik üst plakadaki entegre su rezervuarlarına suyu yönlendirir (Buie *et al.* 2006; Litster *et al.* 2007; Strickland *et al.* 2007). Araştırma sonuçları, belirli çalışma koşulları altında, entegre EO pompalama yapıları kullanarak katottan suyu çıkarmanın yakıt pili performansını ve kararlılığını artırdığını göstermektedir. Daha sonra Strickland *et al.* (2007) hidrofilik, gözenekli bir katod akış alanı ve suyun giderilmesi için bir EO pompasını kullanan aktif bir su yönetim sisteminin detaylı bir çalışmasını sunmuşlardır ve feci su baskınlarından EO pompasına dayalı geri kazanımla ilişkili mekanizmaları ve dinamikleri ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca EO pompası, su taşmasından kurtulmak, taşkını önlemek ve akım yoğunluğu çalışma aralığını genişletmek için yakıt pili gücünün %1'inden daha azını gerektirir.

### 2.4.4. MEA malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi

Yukarıdaki sistem tasarım stratejileri genellikle temel yakıt pili sistemine ek olarak yardımcı sistemlerdir ve bu nedenle karmaşıklık oluşturabilir ve ek maliyetler sağlar. MEA malzemesi ve yapı tasarımı yoluyla su yönetimini sağlamak daha basit bir strateji olduğu için daha çok tercih edilir. Bu strateji MEA malzeme özelliklerinin ve yapılarının optimizasyonunu ve yenilikçi tasarımını içerir.

#### 2.4.4.a. Elektrolit membran malzeme tasarımı ile su yönetimi

Daha ince membranlar (yaklaşık 10  $\mu\text{m}$ ), su geri difüzyon işleminin mesafesinin kısa olması nedeniyle daha iyi su yönetimi özellikleri göstermiştir. Bu membranlar, anot



nemlendirme ihtiyacını ve membrandaki omik kayıpları azaltır, ayrıca, sıcaklık ve akım yoğunluğu değişikliklerine karşı daha az duyarlıdır. Bununla birlikte, daha ince membranlar çoğunlukla daha düşük dayanıklılık ve daha yüksek gaz geçiş oranları ile ilişkilendirilir. Yakıt pili uygulamaları için pratik membran kalınlığı yaklaşık 25–40 µm ile sınırlandırılmıştır (Freire and Gonzalz 2001). Watanabe *et al.* (1993,1996) katot taşması sorununu çözmek için dış nemlendirme koşulları altında, gözenekli fitiller, Pt parçacıkları ve higroskopik parçacıkları içeren kendi kendini nemlendiren polimer membranları önermiştir.

Ayrıca, su yönetimini kolaylaştırmak için 100°C'den daha yüksek sıcaklıklarda çalışan alternatif membranlar geliştirmek, büyük bir ilgi görmüştür. Çünkü suyun kaynama noktasının üzerinde PEM yakıt pillerinin çalışması, sadece tek bir su fazı yani sadece su buharı oluşumuna neden olur, bu da su yönetimini basitleştirilebilir. Bu membranlar yapıları, işlevselleştirilmiş silika (Pereira *et al.* 2008; Mistry *et al.* 2008; McKeen *et al.* 2008), metal oksit-Nafion kompozit membranlar (Adjemian *et al.* 2006), kendinden iletken benzimidazol oligomerleri (Persson and Jannasch 2003) gibi organik-inorganik hibrid membranları kapsamaktadır. Bununla birlikte, bu yüksek sıcaklık membranlarının mekanik özelliklerini ve dayanıklılığını daha fazla güçlendirmek ve optimize etmek gereklidir.

#### **2.4.4.b. GDL malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi**

Gaz difüzyon tabakaları, yakıt pillerinde çok sayıda önemli göreve sahip olduğu için PEM yakıt pili bileşenleri arasında önemli bir role sahiptir. Bir yandan reaktan gazlar, elektrokimyasal reaksiyon için akış alanından katalizör tabakasına GDL boyunca homojen olarak dağıtılmalıdır. Öte yandan, GDL lokal sıcak noktaları oluşumunu ve su taşmasını önlemek için elektrottaki ısıyı ve fazla suyu uzaklaştırmalıdır. Bu nedenle bir gaz difüzyon tabakası hem iyi bir elektriksel ve termal iletkenliğe hem de yüksek termal ve kimyasal direnç ile gelişmiş su ve gaz geçirgenliğine sahip olmalıdır. Bununla birlikte, bu gereksinimlerin bazıları çelişkilidir. Örneğin, hava ve su geçirgenliği, yüksek gözeneklilik ile artarken, mekanik özellikler, elektriksel ve termal iletkenlik için

durum bunun tam tersidir. Bahsedilen tüm bu özellikler GDL kalınlığı, hidrofobiklik ve karbon liflerinin hizalanmasından etkilenir. Genel olarak, GDL olarak kullanılan iki ana tip karbon fiber substratı vardır: karbon kağıdı ve karbon kumaşı. Ralph *et al.* (1997) verimli bir su tahliyesi nedeniyle karbon bezinin tamamen nemlendirilmiş koşullar altında karbon kağıdından daha iyi performans gösterdiğini bildirmiştir. Aksine, karbon kağıdı kuru çalışma koşullarında, muhtemelen daha iyi su tutma davranışı nedeniyle, daha yüksek yakıt pili performansı sağlar (Quick *et al.* 2009). Ek olarak, GDL malzemesi olarak karbon kağıt kullanıldığında, su damlacık biçiminde akış kanallarının yüzeyinde ortaya çıkmaya meyillidir, karbon kumaş kullanıldığında ise kanalların yan çeperleri boyunca bir film hareketi yapma eğilimindedir. Spornjak *et al.* (2007) su damlacıklarını giderme mekanizmasının film halindeki suyu uzaklaştırma mekanizmasından çok daha etkili olduğuna inanmaktaydı.

GDL, membran yönetimiyle su taşması arasındaki hassas dengeyi koruyarak, su yönetiminde çok önemli bir rol oynamaktadır. Gözenek boşluklarında biriken suyun sebep olduğu su taşmasını önlemek için, gaz difüzyon ortamının ıslatma özellikleri değiştirilebilir. Bunun için PTFE gibi hidrofobik bir ajan ile GDL yüzeyine muamele edilmesi yaygın olarak uygulanmaktadır. Böylece fazla su, özellikle katottaki ürün suyu, GDL'den akış alanı kanallarına kadar katalizör tabakasından etkin bir şekilde çıkarılabilir. Böyle bir işlem, GDL'de hidrofilik ve hidrofobik gözeneklerin bir karışımına yol açar ve bu nedenle GDL gözeneklerindeki su yoğunlaşması tamamen engellenir ve düşük bir su doygunluğu seviyesi sağlanır (Park *et al.* 2004). Dolayısıyla, hidrofobik gözenekler gaz taşması için bir yola izin verirken, hidrofilik gözenekler sıvı su transferini kolaylaştırır (Lin and Nguyen 2005; Atiyeh *et al.* 2007). PTFE içeriğinin PEM yakıt pili performansı üzerindeki etkisi birçok çalışmada yoğun olarak çalışılmıştır. Daha önceki çalışmalarda, PTFE katalizör tabakasındaki bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, proton iletkenliğindeki yetersizliği nedeniyle Nafion, PTFE yerine bağlayıcı olarak kullanılmaya başlandı (Wilson and Gottesfeld 1992; Uchida 1995; Uchida 1996). PTFE yüklemesinin artırılması daha yüksek hidrofobikliğe yol açar, ancak aynı zamanda elektrik iletkenliğini de düşürür (Bever *et al.* 1996). Ancak, çok düşük PTFE içeriğinin fazla suyun uzaklaştırılmasında yetersiz

kaldığı görülmüştür. Bu nedenle, optimum PTFE içeriği %10-%30 aralığında olmalıdır (Lim and Wang 2004; Park *et al.* 2004; Velayutham *et al.* 2007). Bu arada, GDL'deki artan PTFE içeriği, özellikle yüksek bağıl neme sahip çalışma koşullarında, katalizör tabakasından GDL aracılığıyla akış kanallarına su atılmasını engellemektedir. Bu da, katalizör tabakasından su taşmasına neden olur. Dahası, GDL'deki kılcal kuvvet su taşımıcılığının ana itici gücü değildir, akışkanın kesme kuvveti ve su buharlaşması, GDL'nin baskın itici gücüdür çünkü GDL katalizör tabakasına ve MPL'ye kıyasla daha büyük gözeneklere sahiptir (Park *et al.* 2004).

Öte yandan, Kong *et al.* (2002) gözenek büyüklüğü dağılımının hücre performansı özelliklerini etkilemede toplam gözeneklilikten daha önemli bir yapısal parametre olduğunu doğruladılar. Su taşımıcılığının aynı anda iki şekilde gerçekleştiğini varsaydılar: mikro ve makro taşıma. Mikro gözeneklerin rolü yoğunlaşan suyun aktarılmasıdır. Makro gözenekler (5-20  $\mu\text{m}$ ), su taşması nedeniyle kütle taşınımı sınırlandırmasının azaltılmasına katkıda bulunur çünkü mikro gözenekler ve daha küçük gözenekler su damlacıkları tarafından tamamen kapanana kadar makro gözenekler, katalitik bölgeye doğru gaz difüzyon yolları sağlayabilir. Bununla birlikte, makro gözenek hacmi çok büyükse, elektrotun elektrik iletkenliği azalır. Chu *et al.* (2003), GDL'de daha yüksek gözenekliliğin daha yüksek oksijen tüketimine yol açacağını bildirdi. Bununla birlikte, yüksek gözeneklilik GDL'de su taşkını olmasına sebep olur ve bu da hücre performansını belirgin şekilde azaltır. Lee *et al.* (2004) GDL hazırlama yönteminin hücre performansı üzerindeki etkisini araştırdı. Püskürtme ve baskı yöntemlerinde gözeneklerin daha iyi dağılması sıvı ve gaz fazını etkili bir şekilde ayırdığından dolayı, daha düşük difüzyon kayıpları gözlemlendiğini belirtti. Liu *et al.* (2006) düşük voltaj aralığında, daha küçük GDL gözenek çapı elde edildiğinde, hidrofobik gözenekler için aşırı basıncın daha yüksek olacağını ve taşmanın hafifleyeceğini, bu nedenle daha yüksek akım yoğunluğu elde edilebileceğini söyledi. Jiao ve Zhou (2007), sıvı su taşması problemlerini çözmek için farklı mikro-akış kanallarına sahip üç yenilikçi GDL önerdi. Görüşleri, geleneksel GDL'lerin su transferi için yeterince etkili olmadığı, çünkü geleneksel GDL'lerin mikro yapısı ve gözenek boyutunun gelişigüzel ve gözenek çapının (10-30 $\mu\text{m}$ ) çok küçük olduğu yönündedir.

Geleneksel GDL'lerin fiziksel özellikleri nedeniyle, su taşmasının sık sık GDL'de ve PEM yakıt pillerinin katalizör tabakasında meydana geldiğini, bunun ana nedeninin, geleneksel GDL'lerin gelişigüzel yapısının iyi organize edilmiş bir su akışına izin vermemesinden kaynaklı olduğunu savundular. Son zamanlarda, Zhang *et al.* (2008), PEM yakıt pillerinde potansiyel olarak kullanılması için geliştirilmiş termal ve elektrik iletkenliği ve mikro / nano teknolojisine dayalı kontrol edilebilir gözenekliliği olan metalik bir gözenekli ortam geliştirdi. 12,5 µm kalınlığında bakır folyodan yapılmış bu tür gaz difüzyon ortamının inceliği ve düz gözenek özelliği, düşük akış hızlarında bile geliştirilmiş su yönetimi sağlar.

#### **2.4.4.c. MPL malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi**

Katalizör tabakası ile GDL arasında bir alt mikro gözenekli tabaka (MPL) eklenmesi, sıvı su drenajını ve gaz difüzyonunu iyileştirmek ve bitişik katalizör tabakası ile elektronik temas direncini en aza indirmek için etkili bir yöntem olarak kabul edilir (Jordan *et al.* 2000; Qi and Kaufman 2002; Nam and Kaviani 2003; Chen *et al.* 2004). Karbon siyahı (CB) ve PTFE gibi bir hidrofobik madde karışımından oluşan MPL'nin gözenek çapı, 1 µm ile 100 µm arasında olan GDL (Yu *et al.* 2005; Atiyeh *et al.* 2007) ile karşılaştırıldığında oldukça küçük olup 0.02–0.5 µm (Park *et al.* 2006) aralığındadır. Su yoğunlaşmasının 1 µm'den küçük hidrofobik gözeneklerde neredeyse hiç olmadığı varsayımına göre, ek bir MPL'ye sahip GDL'ler daha düşük su doygunluğu seviyelerine sahiptir ve bu da katalizör tabakasında daha yüksek gaz taşınmasına yol açar (Qi and Kaufman 2002; Pasaogulları and Wang 2004; Gostick *et al.* 2009). Qi and Kaufman (2002) mikro gözenekliliğin ve daha düzenli gözenek dağılımının, iyileştirilmiş su yönetimine önemli katkı sağlayabileceğini düşündüklerini ve iyileştirilmiş su yönetiminin, sadece MPL'nin kendisinde değil aynı zamanda su katalizör tabakasında meydana gelebilecek taşkını da önleyebileceğini savundu.

MPL'nin su yönetimindeki rolünün açıklanmasına ilişkin olarak, bazı çalışmalar, hidrofobiklik, kalınlık, gözenek çapı ve gözeneklilik gibi çeşitli özelliklere bağlı olarak, MPL'nin geri difüzyonu arttırarak suyun katot tarafından membran boyunca anot

tarafına geçmesini zorlayan bir valf görevi gördüğünü belirtir (Qi and Kaufman 2002; Pasaogulları *et al.* 2005; Weber and Newman 2005; Lin and Nguyen 2006). MPL'nin su yönetimini iyileştirmedeki fonksiyonları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Pasaogulları *et al.* 2005; Spornjak *et al.* 2007; Holmström *et al.* 2007).

- 1) MPL'nin doymuş buhar basıncı GDL'ninkinden daha yüksektir, daha küçük gözenek boyutu ve gelişmiş hidrofobik MPL'yi su taşmalarına daha az meyilli hale getirir.
- 2) MPL, GDL'yi iki kat daha fazla fonksiyona sahip bir basınç valfi haline getirir: GDL'nin membranı etkin bir şekilde hidratlamak için suyun membran tarafına itmesini ve suyun daha az hidrofobik GDL gözeneklerinden katod akış kanallarına atılması için gerekli bir basınç farkını oluşturmasını sağlar. Ayrıca, uzun süreli işletim sırasında, GDL numunelerinin hidrofobikliklerini yitirdiği gözlemlenir, neyse ki, bir MPL'nin varlığının makro gözenekli difüzyon ortamında hidrofobiklik kaybını hafiflettiği gözlenmiştir. Çünkü MPL'nin yapıya dahil edilmesiyle indüklenmiş sıvı direncinin gelişmesine neden olmaktadır (Ramasamy *et al.* 2008). Su yönetimi iyileştirilmesindeki kritik rolü nedeniyle, bazı araştırmacılar MPL'nin en iyi iç mimarisini ve dolayısıyla yakıt pili performansını belirlemek için MPL'nin fiziksel özelliklerinin (karbon siyahı, hidrofobik ajan, kalınlık gibi) etkisini araştırmaya odaklanmıştır. Yan *et al.* (2007), hidrofobik madde olarak florlanmış etilen propilen (FEP) kullanarak MPL'nin fiziksel özelliklerini araştırdılar. Sonuçlar, %10 FEP içeriğine ve %20 MPL içeriğine sahip bir GDL kullanarak en iyi performansın elde edilebileceğini göstermektedir. MPL'de  $1 \text{ mg/cm}^2$  Vulcan XC-72R karbon yüklenmesinin, maksimum performans elde etmek için yeterince yüksek olduğu belirlenmiştir. Park *et al.* (2006), nano fiberleri ve nano tüpleri MPL'nin karbon materyali olarak kullandı. Yeni yapılan bu mikro tabaka, benzer su yönetimi ve geliştirilmiş performans ile daha yüksek gaz geçirgenliği ve iyi elektrik iletkenliği göstermiştir. MPL'nin elektrot taşması ve membran dehidrasyonunu önleyen su yönetimi fonksiyonunu vurgulamak için, bazı araştırmacılar MPL'yi 'su yönetimi katmanı' (WML) olarak adlandırmaktadır (Chen *et al.* 2004; Yashikawa *et al.* 2006; Shi *et al.* 2006; Tian *et al.* 2008).

#### 2.4.4.d. Katalizör tabakası malzeme ve yapı tasarımı ile su yönetimi

Membran ve GDL arasına yerleştirilen katalizör tabakası, tüm MEA'nın çekirdek bileşenidir; burada katalizör partikülleri, polimer elektrolit ve gözenek bölgeleri, oksijen indirgeme reaksiyonu ile su üretmek için üç faz bölgesini oluşturur.

Katalizör tabakasında elektronlar elektriksel olarak iletken karbon desteği, protonlar ise Nafion iyonomeri boyunca hareket eder. Öte yandan, reaktan gazlar boşluklardan geçer. Üretilen suya ek olarak, su buharı, nemlendirilmiş reaktan gazlar ile katalizör tabakasına girer, boşluklar boyunca birikir ve bir sıcaklık gradyanı nedeniyle yoğunlaşır ve bu da oksidan gazların taşınmasında sınırlamalara neden olur. Su katalizör tabakasının boşluklarında biriktiğinde boşlukları tıkar; sonuç olarak, reaktif gazlar aktif katalizör bölgelerine ulaşamaz. Bu, kütle transferi sınırlamalarına yol açar ve pil performansını düşürür. Bu nedenle, katalizör tabakası yapısının, elektronlara ve protonlara ek olarak, reaktif gazların ve sıvı suyun gözenekli ortam boyunca kolayca dolaşabileceği şekilde tasarlanması gerekir. Bu amaçla, katalizör tabakasında yapılacak yeniliklerle gaz ve sıvı transferi için farklı yollar sağlanmalıdır. İki fazlı akış sağlamak için katalizör çözeltisine hidrofobik nanoparçacıklar eklenebilir. Bu amaç için en yaygın olarak; politetrafloroetilen (PTFE), florlanmış etilen propilen (FEP), poli (tetrafloroetilen-co-perfloro propil vinil eter) (PFA), poliviniliden florür (PVDF), etilen tetrafloroetilen (ETFE), polivinil florür (PVF), polietilen (PE) (Gubler *et al.* 2005), ve polistiren (PS) (Vinodh *et al.* 2010) polimerleri hidrofobik nanopartikül olarak kullanılabilir.

Katalizör tabakası yapısı, optimum gaz ve sıvı taşıma sağlamak amacıyla hidrofobik nanopartiküllerin eklenmesiyle değiştirilmiştir. Nguyen *et al.* (2006), iki aşamalı hazırlama yöntemiyle PTFE nanoparçacıklarıyla elektronik, iyonik, gaz ve sıvı faz için optimum taşıma yolu sağlayan katalizör tabakası yapısını oluşturan bir işlem geliştirmiştir. Son araştırmalarda, dimetil silikon yağı (DSO), oksijen geçirgen yapısı nedeniyle katalizör tabakası boyunca hidrofobik bir nanoparçacık olarak kullanılmıştır. Çeşitli DSO konsantrasyonları arasında maksimum performansın, 0,5 mg/cm<sup>2</sup> yüklemde elde edildiği bildirilmiştir (Li *et al.* 2010). Ayrıca, katot tarafında GDL

üzerine DSO yüklü katalizör tabakası olan PEM yakıt pilleri, hem nemlendirilmiş hem de kuru besleme koşullarında yüksek performans göstermiştir (Li and Chan 2013). Katalizör tabakası üzerine satranç ve şerit desenleri ile PTFE yüklemesi de incelenmiş ve farklı desenlerle yüklemenin ince katalizör tabakasının performansı üzerinde hiçbir etkisi olmadığı bulunmuştur (Therdthianwong *et al.* 2012).

Su yönetimini sağlamak için katalizör tabakasına mikro yapıların modifikasyonu, MEA malzemesi ve yapı tasarımı için yeni bir yaklaşımdır. Katalizör tabakasındaki su taşkını etkisini azaltmak için, Nguyen *et al.* (2006) ilk önce proton ve elektron taşınımı için, birbirine bağlı yolları olan çoklu iyonik (Nafion) ve elektronik (Karbon) yapı kurarak bir katalizör tabakası yapısı geliştirdi. Daha sonra boşluklar nano boyutlu hidrofobik parçacıklarla kısmen dolduruldu. Böylece katalizör tabakasına en uygun gaz ve sıvı taşıma yolları sağlanırken, yüksek elektronik ve iyonik iletkenlik de korunmuştur. Başka bir örnekte, Okada *et al.* (2003), su yönetimini optimize etmek için katot katalizör tabakasına bazı manyetik parçacıkları ekledi, çünkü mıknatıs parçacıkları, sıvı suyun doygunluk seviyesini Kelvin kuvvetiyle azaltabilir. Ancak, Kelvin kuvvetinin üretilen suyun katalizör tabakasından çıkarılması için yeterli olacağı şüphelidir.

Su taşması kapsamlı bir şekilde incelenmesine rağmen, şimdiye kadar bildirilen tüm önlemlerin sadece bir kısmı bipolar bir plakanın gaz akış kanallarında biriken su taşmasını çözmede başarılı olmuş ancak katalizör tabakası ve GDL gözeneklerinde meydana gelen su taşmasını çözmede pek başarılı olmamıştır.

## **2.5. Su Yönetiminin Yakıt Pili Performansı ve Ömrü Üzerindeki Etkisi**

Yukarıdaki tartışmaya göre, uygun olmayan su yönetimi membranın susuz kalmasına ve elektrotlarda su taşmasına neden olabilir. Öyleyse, soru bu iki durumun yakıt pili performansı ve ömrü üzerinde ne gibi olumsuz etkileri olabilir şeklinde olmalıdır.

### 2.5.1. Membran dehidrasyonu

Membran dehidrasyonunun, membranın anot tarafında gerçekleşmesi daha olasıdır. Aşağıda sıralanan üç ana neden, membran dehidrasyonuna neden olabilir:

- 1) Yeterli nemlendirme sağlanamaz ise; düşük nemlendirilmiş veya kuru reaktan gazların yakıt piline beslenmesiyle hücre yeteri kadar nemlendirilemez.
- 2) Tek başına katotta su oluşumu reaksiyonu, özellikle yüksek çalışma sıcaklıklarında su eksikliğini telafi edemez;
- 3) Elektro-ozmotik sürüklenmeden kaynaklı anotun susuz duruma gelmesiyle dehidrasyon görülebilir.

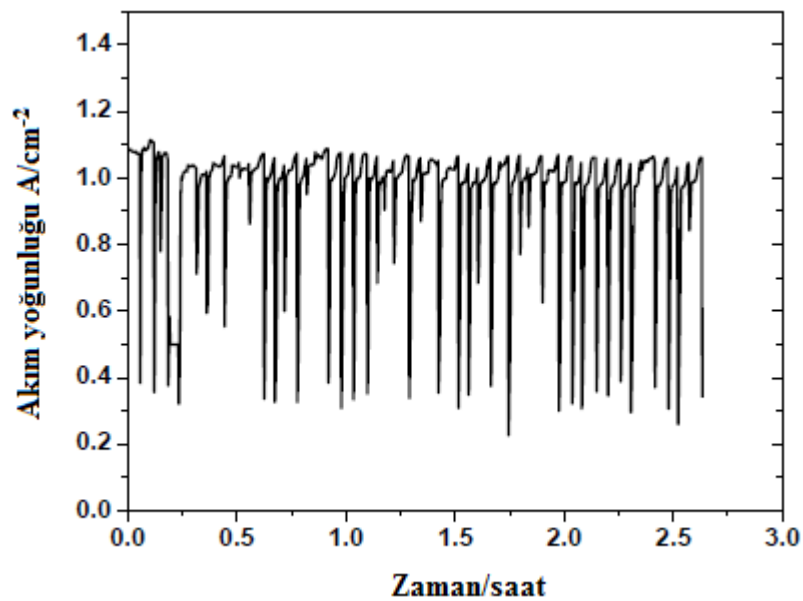
Yukarıda bahsedildiği gibi, yüksek akım yoğunluklarında, membranın anot tarafının nemlenmesi için geri difüzyonla su takviyesi dehidrasyonu önlemek için yeterli değildir (Schmittinger and Vahidi 2008). Akım yoğunluğunun kademeli bir artış durumunda, elektro-osmotik kuvvet, su moleküllerini anottan katoda hızlıca çeker (Wang and Wang 2006). Ayrıca, susuz durumda, membran gözenekleri küçülecek ve daha düşük geri difüzyon oranlarına yol açacaktır. Çalışma sırasında bu etki zayıf termal yönetim ile daha da kötüleşebilir (Nguyen and White 1993). Nemlenme eksikliğinin temel sonucu da polimer elektrolit membranın kurumasıdır. Su içeriğinde bir azalma olduğunda iletkenlik azalır, daha yüksek iyonik direnç ve daha büyük omik kayıplara (Sone *et al.* 1996) yol açar, bu da hücre potansiyelinde önemli bir düşüşe ve dolayısıyla geçici bir güç kaybına neden olur (Wang and Wang; Nguyen and White 1993). Büchi and Srinivasan (1997), dışarıdan bir nemlendirme yapılmadan 1200 saat çalıştırılan MEA'nın performans düşüşünü doğruladı: 1200 saatlik performans testinden sonra 0,61 V sabit potansiyelde akım yoğunluğunun 170 mA cm<sup>-2</sup>'den 130 mA cm<sup>-2</sup>'ye düştüğü görüldü. Gerilimdeki geçici bir düşüş genellikle nemlendirme ile geri kazanılabilir ve geri kazanım süresi membran kalınlığına ve su difüzyon katsayısına bağlıdır (Wang and Wang). Bununla birlikte, uzun bir süre boyunca hücrenin kuru işletimi membranda ciddi ve geri dönüşümsüz hasarlara neden olabilir, membran kırılabilir hale gelebilir ve gaz geçişine izin verecek çatlaklar oluşabilir dolayısıyla H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin sıcak noktaların



oluşumuna yol açan kontolsüz reaksiyonları gözlenir. Sıcak noktalar, membran üzerinde H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin ekzotermik reaksiyonunun neden olduğu yüksek aktif kimyasal alanlardır, bu da daha fazla gaz geçişi ile sonuçlanan deliklere neden olur. Bu süreç başladığında artan gaz geçişi membranda iğne deliği denilen tahribatlara sebep olacaktır. Genel olarak, çalışma koşulları ne kadar kuru olursa, hücre ömrü o kadar kısa olacaktır (Schmittinger and Vahidi 2008).

### 2.5.2. Yakıt pili taşması

Su taşması, fazla su birikmesidir ve membranın hem anot hem de katot tarafında meydana gelebilir. Taşma, özellikle katotta, kütle transfer kayıplarında anında artışa yol açmaktadır. Reaktanların katalizör aktif bölgelerine taşınma oranı önemli ölçüde azalır (He *et al.* 2003). Aşırı su, GDL'nin gözeneklerini bloke eder ve böylece reaktanların, katalizörlerin aktif bölgelerine ulaşmasını önleyerek gaz açıklığına ve hücre potansiyelinde (akımda) bir düşüşe yol açar. Şekil 2.15 Ji and Wei (2009)'nin laboratuvarlarında elde ettikleri, hücre akımı yoğunluğunun zamana bağlı salınımlarında sabit hücre voltajında (0,6 V) çalıştırılan bir PEM yakıt pilindeki tipik bir su taşması modelini gösterir. Buna göre;



Şekil 2.15. Sabit hücre voltajında (0.6 V) çalıştırılan bir PEM yakıt pilindeki tipik su

taşması modeli (Ji and Wei 2009)

Çalışma koşulları, sıvı suyun bir dereceye kadar birikmesine izin verdiğinde ve şiddetli su taşması meydana geldiğinde, gaz akış yolu geçici olarak engellenebilir ve mevcut yoğunlukta keskin bir düşüşe neden olur; daha sonra, gaz akış yolunun tıkanması, fazla sıvı suyu hızlı bir şekilde aktaran ani bir yerel basınç birikmesine neden olarak akım yoğunluğunun hızlı bir şekilde geri kazanılmasını sağlar.

Hücredeki sıvı suyun periyodik birikimi ve uzaklaştırılması, hücre performansında gözlenen dalgalanmalara neden olarak, kararsız, güvenilir ve tutarsız hücre performansına neden olur (Li *et al.* 2008). Ek olarak, su taşması sadece hücre performansını geçici bir şekilde tehlikeye atmakla kalmaz, aynı zamanda yakıt pilinin dayanıklılığını da düşürür.

### 2.5.3. Katot taşması

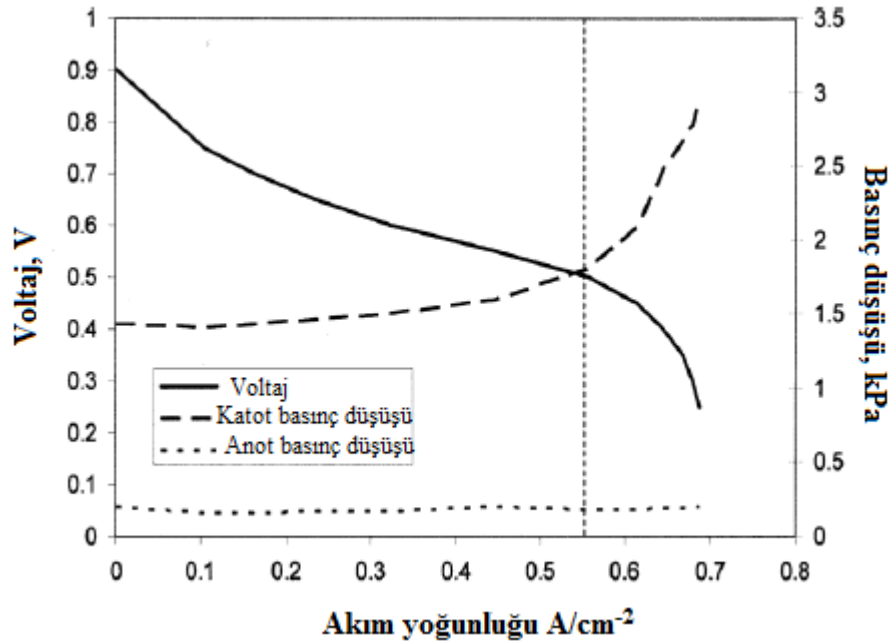
Genel bir görüş, aşağıdaki üç mekanizma nedeniyle su taşmasının katotta meydana gelmeye daha yatkın olduğu yönündedir:

- 1) ORR reaksiyonlarına bağlı olarak su oluşumu bu elektrotta meydana gelir. Yükün veya akım yoğunluğunun artmasıyla daha fazla su üretilecektir.
- 2) Elektro-ozmotik sürüklenme, membran boyunca uygulanan bir elektrik alanının etkisi altında, protonlarla birlikte anottan katoda kadar su moleküllerini de çeker. Taşınan suyun oranı, membranın nemlendirme seviyesine bağlıdır ve artan akım yoğunluğu ile artar (Nguyen and White 1993).
- 3) Aşırı nemli reaktif gazlar ve sıvı su enjeksiyonu da taşkına yol açar.

Katot içinde biriken su, genellikle, gözenekli elektrottan buharlaştırma, su buharı difüzyonu ve GDL'den akış kanallarına kılcal transfer yoluyla veya anoda geri difüzyon yoluyla çıkarılır. Geri difüzyon, suyun uzaklaştırılmasına fazla katkıda bulunmaz, çünkü yalnızca düşük akım yoğunluklarında ( $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ den az), geri difüzyonun anoda

doğru su taşmasına yol açan elektro-osmotik sürtünmede baskın olma olasılığı vardır (Nguyen and White 1993). Bununla birlikte, katot taşması, elektro-osmotik sürüklemenin geri difüzyona baskın geldiği ve katot elektrotunda su artışına yol açtığı gerçeğiyle birlikte daha yüksek akım yoğunluklarında ortaya çıkma eğilimindedir. Sonuç olarak, katot taşması daha da şiddetlenir. Buharlaşma ve su buharı difüzyonu yoluyla suyun uzaklaştırılması genellikle daha yüksek çalışma sıcaklığında ve daha yüksek bir hava akış hızında gerçekleşir, yüzey gerilimi ve suyun viskozitesindeki bir düşüş hücre içindeki suyun boşaltılmasını kolaylaştırır.

Biriken su, katottan verimli bir şekilde alınmadığında, su baskını, Şekil 2.16'da gösterildiği gibi yakıt pili performansı üzerinde olumsuz bir etki yaratacaktır.



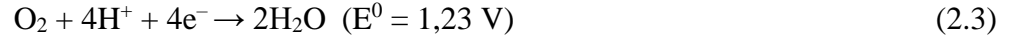
**Şekil 2.16.** Katot taşmasının PEM yakıt pili performansına etkisi

(hücre sıcaklığı: 51°C; H<sub>2</sub> akış hızı: 2,0 A cm<sup>-2</sup>; hava akış hızı: 2,8 A cm<sup>-2</sup>; H<sub>2</sub> sıcaklığı: 50°C; hava sıcaklığı: 27°C) (He *et al.* 2003)

Örneğin, daha yüksek akım yoğunluklarında (0,55 A cm<sup>-2</sup>'nin üstünde), taşma nedeniyle katottaki kısmi gaz basıncı düşüşü önemli ölçüde artar ve bu da önemli bir hücre voltaj düşüşüne neden olur. Ayrıca, katot basınç düşüşü 1,5 kPa'dan yaklaşık 3 kPa'a iki katına

çıkarsa, 0,9 V başlangıç hücre voltajı başlangıç değerinin yaklaşık üçte birine iner (He *et al.* 2003).

Oksijen açlığı durumunda, orjinal elektron tüketen ORR işlemi:



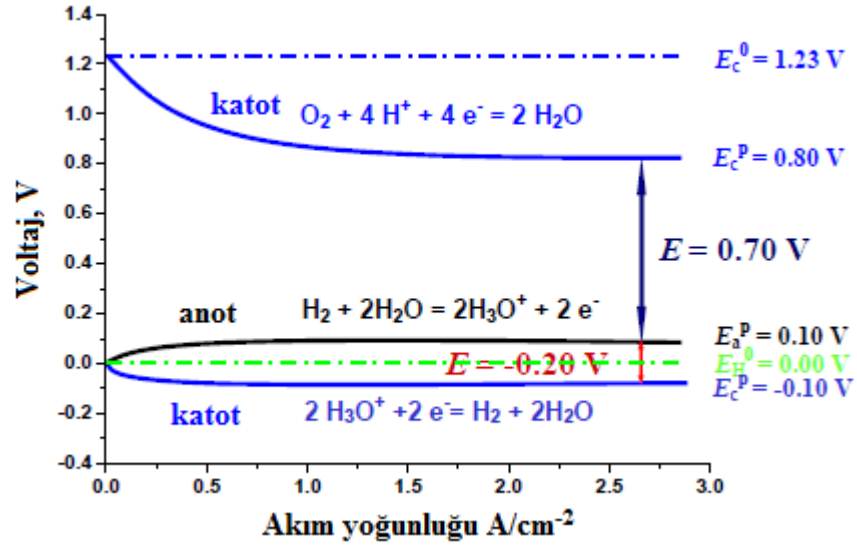
yeni elektron tüketen işlemle proton ( $\text{H}^+$ ) indirgenme reaksiyonu PRR değiştirilecek:



Bu durumda, katot potansiyeli akım kapalıyken 1,23 V'dan 0,00 V'a düşecektir ve muhtemelen ORR yerini PRR aldığı anda akım açıldığında 0,8 V'dan -0,1 V'a düşecektir (Şekil 2.17). Elektrot polarizasyonu, elektrot boyunca akan akımla oluşur. Katot polarizasyonu, negatif yöne doğru potansiyel kaymaya neden olur, ancak anot polarizasyonu pozitif yöne doğru olur. Anotta yer alan hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) için



akımın akmasıyla, elektrot potansiyeli pozitif yöne, örneğin 0,1 V'a kayacaktır. Böylece, hücre voltajı, Şekil 2.17'de gösterildiği gibi orijinal 0,7 V'dan (0,8–0,1) -0,2 V'a (-0,1–0,1) değişecektir. Oksijen açlığı altındaki hücrenin çıkış voltajı, ORR yerini PRR aldığı anda örneğin 0,7 V gibi pozitif bir değerden, -0,2 V gibi negatif bir değere çevrilebilir. Bu fenomen, bir PEM yakıt pilinde voltaj ters etkisi (VRE) olarak bilinir (Wei *et al.* 2006; Ji *et al.* 200;).



Şekil 2.17. PEM yakıt pilinde voltaj ters etkisi (VRE) oluşumu

#### 2.5.4. Anot taşması

Anot elektrotunda su taşması, katottan daha az gerçekleşmesine rağmen, düşük hidrojen akış oranları, yakıt açlığına ve dolayısıyla yakıt pili performansının ciddi düşüşüne yol açan anotta daha fazla sıvı su kalmasına neden olabilir. Genellikle, aşağıdaki birkaç işlem koşulu, anot taşmasına neden olur:

- 1) Daha düşük akım yoğunlukları ve daha düşük hücre sıcaklıklarında meydana gelebilir. Wang (Pasaoğulları and Wang 2005; Ge and Wang 2007), anot taşmasının, özellikle düşük reaktan akış hızlarında ve daha düşük sıcaklıklarda, düşük akım yoğunluklarında ( $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ ) sıklıkla gözlemlendiğini doğruladı.
- 2) Anot taşması ayrıca, katottan su geri difüzyonu ile birlikte yakıt akışının düşük hidrasyon durumundan kaynaklanabilir. Düşük akım yoğunluklarında, bağıl nem katottaki kadar yüksek değilse, GDL'den anoda su geri difüzyonu, elektro-osmotik sürüklenme etkisine baskın çıkacaktır. Böylece anottaki su içeriğinin artmasına sebep olacaktır.

3) Orta derecede hücre sıcaklıkları (daha düşük buharlaşma) ile birlikte soğutma ve nemlendirme için sıvı su enjeksiyonu, anotta su birikmesine ve dolayısıyla anot taşmasına yol açabilir (McKay *et al.* 2005; Ge and Wang 2007).

### 2.5.5. Akış kanalları taşması

Su taşkınının, sadece katot ve anodun gözenekli elektrotlarında değil, aynı zamanda akış alanının gaz akış kanallarında da, bu bileşenlerin özelliklerinin ve mühendisliğinin etkileşimine ve çalışma koşullarına bağlı olarak gerçekleştiğine dikkat edilmelidir. Akış kanalları taşması aynı zamanda reaktif gazın gözenekli elektrotlara girişini engelleyebilir ve yakıt pilinin güç çıkışını bozabilir. Ayrıca, çoklu paralel kanallar kullanıldığında, akış kanallarından birindeki taşma kanalları diğer kanalları da etkileyerek açıklık bölgelerinin oluşmasına neden olabilir (Li *et al.* 2008).

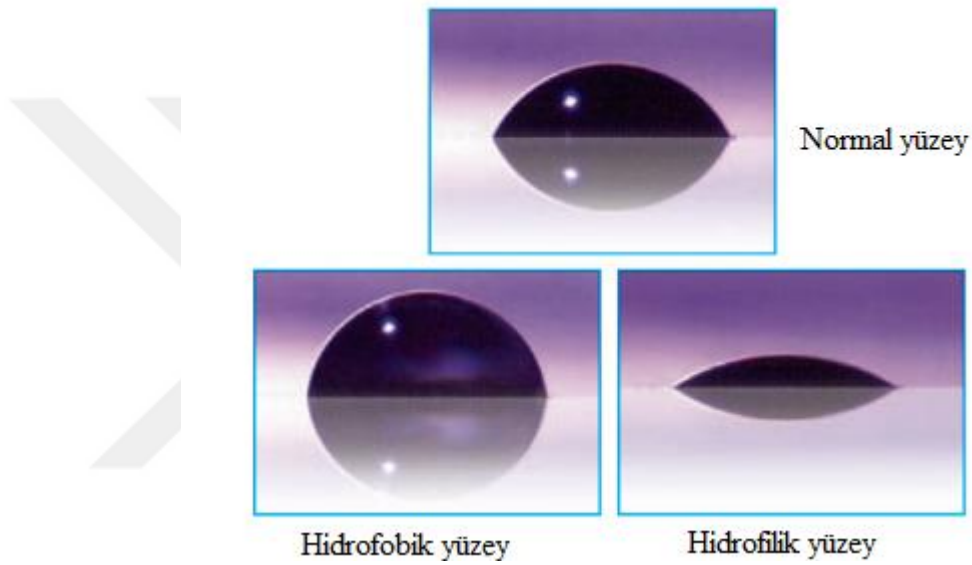
Çalışan bir PEM yakıt pilinin çıkış gerilimi kayıplarının yanı sıra, su taşması ayrıca karakteristik özelliklerde de değişikliklere neden olabilir, örneğin:

- 1) Belirli bir bölgede yaşanan su yoğunlaşması, gaz akışında kısıtlamalara neden olur bu da daha düşük bir akım yoğunluğuna yol açar;
- 2) Yoğuşmuş suyun salınan entalpisinin sebep olduğu yüksek sıcaklık, akım yoğunluğunun ve sıcaklığın eşit olmayan bir bölgesel dağılımına neden olabilir;
- 3) GDL'de veya akış kanallarında sıvı suyun birikmesi, gaz akış direncinin yükselmesine yol açar ve bu da yakıt pilinin giriş ve çıkışı arasındaki basınç düşüşünde bir artışa neden olur (He *et al.* 2003; Barbir *et al.* 2005; Ji and Wei 2009).

### 2.6. Hidrofobiklik

Hidrofobiklik ve hidrofiliklik yüzey ıslanabilirlik özelliklerini tanımlamada kullanılan iki terimdir. Bir yüzey, suyu emmemeye veya suyla ıslatmaya meyilli değilse hidrofobiktir. Bir yüzey su emme eğiliminde olduğunda veya suyla ıslanma eğiliminde olduğunda hidrofiliktir. Suyun yüzeylerle etkileşimi, yüzey özelliklerini tanımlamak

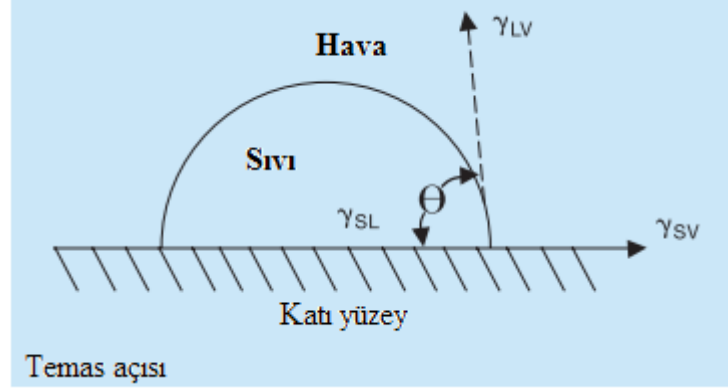
için sıklıkla kullanılır. Islanma derecesi sıvı ile katı arasındaki adezyon ve sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerine bağlıdır. Bir sıvı, damlacıklar oluşturmadan yüzeye eşit olarak yayılırsa, bir yüzeyin ıslandığı söylenir. Bu durumda adezyon kuvvetlerinin kohezyon kuvvetlerine galip geldiği söylenebilir. Sıvı yüzeye yayılmadan damlacıklar halinde duruyorsa kohezyon kuvvetlerin adezyon kuvvetlere karşı baskın olduğu söylenir. Bu koşullarda yüzeyin ıslandığı söylenemez (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18.** Yüzey ıslanma şekilleri

Hidrofobiklik ve hidrofiliklik göreceli terimlerdir. Bir sıvının katı bir yüzey ile göreceli etkileşim derecesini tanımlamak için basit, kantitatif bir yöntem olan temas açısı, bir sıvı damlası ile katı bir substrat arasındaki değme açısının ölçülmesiyle belirlenir (Şekil 2.19). Hidrofobik bir yüzeyde su, belirgin damlacıklar oluşturur. Hidrofobiklik arttıkça, damlacıkların yüzey ile temas açısı artar.  $90^\circ$ 'den büyük temas açıları olan yüzeyler hidrofobik olarak belirlenir. Pürüzsüz bir yüzeyde su için teorik maksimum temas açısı  $120^\circ$ 'dir. Hidrofobik özelliklere sahip mikro-dokulu veya mikro-desenli yüzeyler,  $150^\circ\text{C}$ 'yi aşan belirgin temas açıları sergileyebilir böyle yüzeylere süperhidrofobik adı verilir. Bu durumun tam aksi hali söz konusu olduğunda ise yani yüzey ile damlacık arasında ki açı  $90^\circ$ 'den küçük ise yüzey hidrofiliktir denir. Yüzeyin sadece  $2^\circ$  yani  $89^\circ$ -

91° arasında değiştiği durumlarda neden hidrofiliten hidrofobik hale geçtiğine bağlı olarak aslında çok az rasyonalizasyon vardır (Martin *et al.* 2017).



**şekil 2.19.** Yüzey temas açısı ve ıslanabilirlik

PEM yakıt pillerinin katot elektrotunda, oksijen redüksiyon reaksiyonunda (ORR) bir yan ürün olarak su üretilir. Ayrıca, membran elektrolit yapısının (MEA) hidrasyonunu arttırmak için nemlendirilerek gelen gazlar, PEM yakıt pili içine su yayar (Young *et al.* 2009). Bipolar plaka kanallarındaki su birikimi, sadece suyun, reaktan gazların katalizörlerin aktif bölgelerine erişiminin engellendiği su taşması fenomenine neden olmakla kalmaz, aynı zamanda yakıt pili işletimi sırasında membrandan salınan agresif florür iyonlarını yayarak bipolar plakanın korozyonunu da hızlandıracaktır (Young *et al.* 2009). Bu nedenle, PEM yakıt pillerinde katot elektrotunda ekstra üretilen suyun hücre dışına çıkarılarak su yönetimi sağlanması çok önemlidir.

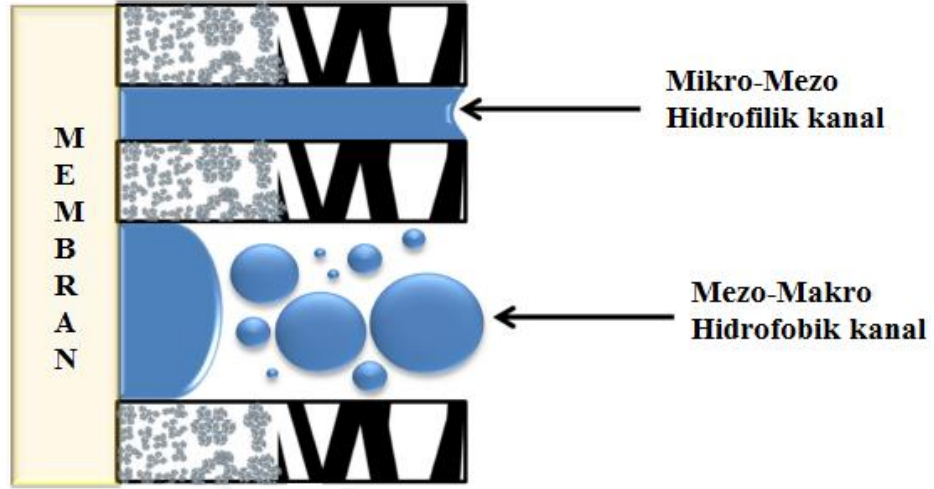
PEM yakıt pillerinin performansı, yakıt pilinin her bir parçasının, özellikle bipolar plaka ve GDL'nin ıslanabilirlik özelliklerinden önemli ölçüde etkilenir. Gaz difüzyon tabakalarında (GDL); PEM yakıt pillerindeki su taşkını fenomenini azaltmak için genellikle GDL yüzeyine homojen bir şekilde hidrofobik bir malzeme eklenir. Bipolar plakalarda; düşük ıslanabilirlik veya yüksek hidrofobiklik özelliğe sahip kaplanmış bipolar plaka yüzeyi, istiften aşırı suyun alınmasını hızlandırabilir (Lin and Tsai 2012). Bu amaçla Jannat *et al.* (2019) PEM yakıt pilleri için bipolar plakada kullanılmak üzere fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği ile 316L paslanmaz çelik üzerine



titanyum/titanyum nitrid (Ti/TiN) ile çok katmanlı kaplama yaparak, yüzey özellikleri, korozyon direnci ve arayüzey temas direncini incelemiştir.

Topografya ve yüzey pürüzlülüğü, kimyasal özellikler, yüzey enerjisi ve doku gibi bazı potansiyel parametrelerin hidrofobikliği etkileyen ana faktörler olduğu iyi bilinmektedir (Young *et al.* 2009; Lin and Tsai 2012). Genel olarak, yüksek yüzey pürüzlülüğü, düşük yüzey enerjisi ve mikro/nano çıkıntılara sahip düşük yüzey dokusu, yüzey hidrofobikliğini artırır (Yun 2010). Ayrıca, Carp *et al.* (2004) faz ve kristal yapının yanı sıra yüzey oryantasyonlarının da yüzey ıslanabilirliğini etkileyen önemli faktörler olduğunu öne sürdü. Bir yüzeyin hidrofobikliği, su temas açısı ölçümleriyle belirlenebilir. Yüzeyin yüksek su temas açısı, yüzeyin hidrofobik bir karakterini gösterir (Jannat *et al.* 2019).

PEM yakıt pillerinden yüksek performans elde edilebilmesi için membran suya doyurulmalıdır. Bununla birlikte, ORR ile üretilen su ihtiyaç duyulandan daha büyük miktarlarda ise, fazla su boş alanları tıkayacak ve oksijenin aktif katalizör bölgelerine ulaşması önlenecektir. Sonuç olarak, pil performansı azalır. Performans kaybını önlemek için su hareketinin daha iyi kontrol edilmesini sağlamanın yanı sıra elektron ve iyonik iletim için özel geçitler oluşturulmalıdır. Aksi takdirde, farklı yollar sağlanmazsa, üretilen su katalizör tabakası gözeneklerinden katot GDL'sine doğru akar. Su, katalizör tabakasından katodun gaz difüzyon tabakasına taşınırken, gözeneklerde yoğunlaşır ve porları bloke eder. Sonuç olarak, su ile tıkanan gözeneklerden oksijen/havanın yayılması engellenir. Aktif katalizör bölgeleri hiçbir zaman reaktif gazla buluşmadığından bu, reaksiyon hızında bir düşüşe yol açacaktır.



**Şekil 2.20.** Hidrofobik ajan içeren ve içermeyen katalizör katmanında mikro-mezo ve mezo-makro kanallar

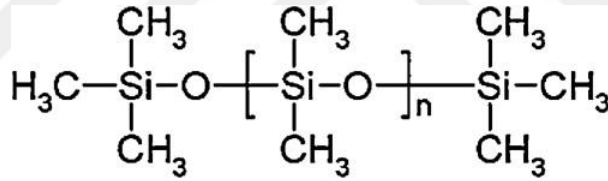
Şekil 2.20 hidrofobik bir madde içeren ve içermeyen katalizör tabakası için mikro-mezo ve mezo-makro kanalları göstermektedir. Farklı yollar sağlamak için, katalizör çözeltisine hidrofobik maddeler eklenebilir. Bu şekilde, fazla suyun uzaklaştırılması kolaylaştırılabilir ve reaktif gazların aktif katalizör bölgelerine erişimi sağlanır. Bununla birlikte, Friedmann and Van Nguyen (2010), katalizör tabakasına Politetrafloroetilen (PTFE) eklenmesi durumunda, PTFE nanopartiküllerinin Nafion yerine aktif katalizör bölgelerini işgal ettiğini, dolayısıyla performansın azaldığını ortaya koydu. Bu sorunu çözmek için katalizör çözeltisini iki adımda tamamlayan bir hazırlama yöntemi önerdiler. Bu yöntemde ilk aşamada çözeltiye Nafion ilave edildi ve ikinci aşamada PTFE ilave edildi, bu şekilde aktif katalizörün PTFE nanoparçacıkları tarafından işgal edilmesi azaldı.

### 2.6.1. Polidimetilsiloksan (PDMS) polimeri

Metil gruplarına sahip silikonlar hidrofobiktir ve bu nedenle iyi su iticidir (Genovese and Shanks 2008). Bu polimer, kimyasal olarak etkisizdir ve ısı, su veya oksitleyici maddeler tarafından ayrışmaya karşı dirençlidir ve en az 10 yıllık kullanım ömrüne sahip, uygulama araçlarıyla uyumlu, uzun ömürlü olması ile karakterize edilir (Paul and

Mark 2010). Ek olarak, silikonlar ince filmlerde yüksek gaz geçirgenliğine sahiptir, yaşlanmaya, güneş ışığına, neme ve kimyasal maddelere maruz kalmaya karşı dirençlidir.

PDMS polimeri, Si-O-Si ana zinciri etrafında serbestçe dönen metil (-CH<sub>3</sub>) gruplarının yer aldığı hidrofobik özellikte silikon türü polimerdir (Şekil 2.21). Yüksek ve düşük sıcaklık kararlılığı, iyi dielektrik özellikleri, düşük ara yüzey enerjisi, yüksek yüzey aktivitesi, yüksek gaz geçirgenliği, iyi işlenebilirliği, inertlik, şeffaflık gibi fiziksel ve kimyasal özellikleriyle diğer organik maddelerden ayrılmaktadır (Rogers and Nuzzo 2005). PDMS polimeri ayrıca oldukça hidrofobik özelliktedir ve bu özelliği sayesinde, düşük miktarlarda kullanılsa bile bulunduğu yapının da hidrofobik olmasını sağlamaktadır. PDMS'nin mekanik özellikleri, bu polimerin çeşitli yüzeylere uyumunu sağlar (McDonald *et al.* 2000).



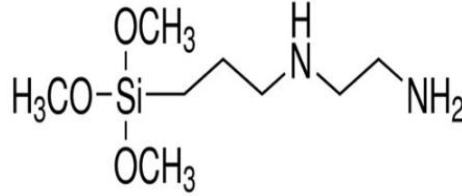
**Şekil 2.21.** PDMS polimerinin kimyasal yapısı

PDMS, biyolojik olarak birikmeyen, toksik olmayan, yüksek oranda hidrofobik, yarı saydam bir polimerdir. PDMS hidrofobikliği, çeşitli uygulamalarda, örneğin kendi kendini temizleyen yüzeylerde (Tavares *et al.* 2014), mikroakışkanlarda (Trapmann *et al.* 2012), mikroeletromekanik sistemlerde (Basu *et al.* 2013) ve biyomedikal uygulamalarda (Martin and Bhushan 2013) önemli bir rol oynamaktadır .

### 2.6.2. (3-Aminopropil) trietoksisilan (APTES) polimeri

(3-Aminopropil)-trietoksisilan (APTES) (Şekil 2.22), eşsiz yüzey özelliklerinden dolayı temel araştırma ve mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. APTES, silanizasyon işleminde, alkoksilasi molekülleri ile yüzeylerin

işlevselleştirilmesinde sıklıkla kullanılan bir aminosilandır. Organik filmlerin silisyum ve titanyum gibi metal oksitlere kovalent bağlanması için de kullanılabilir. Gözlenen benzersiz ideal olmayan ıslanma, yüzey hidrojen bağı oluşumu, yüzey pürüzlülüğü ve su penetrasyonunun etkisi APTES yapısı ile ilgilidir (Zeng *et al.* 2011).



**Şekil 2.22.** APTES polimerinin kimyasal yapısı

Silan bileşikleri ile silanizasyon, modifikasyon işlemi için oldukça önemlidir. Silisli yüzeylerde, tutunma tipik olarak ilk olarak yüzeyin sillenmesi ve ardından ilgilenilen moleküllerin hareketsiz hale getirilmesiyle oluşur. (3-Aminopropil)-tritotoksisilan (APTES) gibi aminosilanlar, bu yüzey modifikasyon ajanları sınıfının anlaşılmasında önemli avantajlara sahip olması nedeniyle bu uygulamalar için oldukça ilgi çekicidir. Özellikle, amino silanlar, yüzey silanollerini ile siloksan bağlarının oluşumunu kolaylaştıran, amin grupları sayesinde katalitik aktivite avantajına sahiptir (Arslan *et al.* 2006).

Chiong *et al.* 2017 doğal gaz boru hatlarının kaplamasında kullanılmak için yeni bir hidrofobik yüzey geliştirme istediler. Bunun için bilinen geleneksel bir hidrofobik polimer olan PVDF ye yeni fonksiyonlar kazandırmak için APTES-GO ile muamele yaptılar. Yüzey temas açısı 80° olan PVDF'ye sadece GO ilavesinin temas açısını 62°C'ye düşürdüğünü gözlemlədiler. Bu durumu GO yapıları üzerindeki PVDF matrisi içindeki su moleküllerini çekebilen hidrofilik hidroksil fonksiyonel etkisinden dolayı olduğunu bildirdiler. Başka bir deyişle, hidrofilik GO nun PVDF/GO nanokompozitin yüzey enerjisini arttırdığını söylediler. Diğer taraftan, ağırlık olarak %0.4 APTES-GO ilavesi, PVDF'nin yüzey morfolojisini, yüzey enerjisini daha da düşürerek ve PVDF filminin hidrofobikliğini, 102°C'ye kadar arttırdığını gösterdiler. Bu 22°C'lik artışı APTES fonksiyonel gruplarının düşük yüzey enerjisinin, su moleküllerinin filme nüfuz

etmesini zorlaştırmasıyla açıkladılar. GO'nun hidrofilik özelliğinin, hidrofobik APTES fonksiyonel grubu ile modifiye edildikten sonra azaldığını söylediler. PVDF/APTES-GO nanokompozit mikroporları gösterse de, oluklar ve birbirine bağlanmış nanoselüler tabakaların varlığının su geçirmezlik özelliğini mükemmelleştirdiğini SEM görüntüleriyle kanıtladılar.

Ayrıca GO ve APTES-GO'nun termal kararlılığını karşılaştırmışlardır. GO'nun, 100°C'de yaklaşık %11.8 oranında kütle kaybettiğini bu durumun, GO tabakaları arasında su kalıntısı varlığına işaret ettiğini söylediler. Bu kütle kaybı epoksit ve hidroksil grupları gibi GO'ya bağlı tüm oksijenli grupların ayrışıp CO<sub>2</sub>, CO ve su buharı gibi yan ürünlerin ortaya çıkmasından dolayı olduğunu savundular. Öte yandan, APTES-GO'nun 100°C'de %9,4 lük kütle kaybı GO'ya göre daha düşüktür. Bu, APTES-GO'da silanol gruplarını veya Si-O-Si bağlarını ayırmak için daha yüksek bir sıcaklığın gerekli olduğunu gösterir. Bunun yanı sıra, PVDF gruplarının APTES yüzeyinde bulunan silanol gruplarıyla reaksiyona girerek, ara yüzler arası yapışmanın artmasına yol açtığını bildirdiler (Chiong *et al.* 2017).

Bu malzemenin ticari kullanımı sayısızdır; birleştirme ajanları ve cam elyafı, yapıştırıcılar ve sızdırmazlık maddeleri, döküm reçineleri ve kaplamalar için ön işlemlerde yapışma arttırıcılar olarak çeşitli uygulamalarda yer alır. Bu malzemenin küçük bir yüzdesi bile sızdırmazlık malzemelerinde ve kaplamalarda kullanıldığında çok etkili sonuçlar doğurur. Bazı uygulamalarda, APTES bir çapraz bağlayıcı olarak da kullanılır (Zhang *et al.* 2013).

### **2.6.3. PEM yakıt pilinde kullanılan hidrofobik malzemeler**

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde, suyun kontrolü ve taşınması, baskın olarak kritik bir konudur; yakıt pili performansındaki çelişkili sonuçları olan olayları içerir. İyonomerin iyonik iletkenliğini arttırmak için katı polimer elektrolitte yüksek nemlendirme seviyesi gereklidir. Aynı zamanda, hidrojen ve oksijen gözenekli difüzyon ortamı içinden akmalı ve minimum taşıma kayıplarıyla elektroaktif bölgelere

ulaşmalıdır. Membranda yüksek düzeyde hidrasyon sağlamak için, yakıt ve oksitleyici besleme akışları, istenen yakıt pili performans özelliklerine bağlı olarak genellikle namlendirilir. Öte yandan, elektro-ozmotik sürüklenmeye bağlı olarak anottan katoda aktarılan su ile birlikte ORR ile üretilen su, katot gaz difüzyon tabakasında ve mikro gözenekli tabakadaki mevcut gaz gözeneklerinin tıkanmasına sebep olabilir. Difüzyon ortamına su taşınımı ile bu gözenek tıkanması, oksijenin elektrokatalizör aglomera içindeki aktif üç faz sınırının üzerinde yayılmasını engeller (Eikerling *et al.* 2006). Elektrot taşması ya da su taşması olarak adlandırılan bu fenomen, sınırlayıcı akım yoğunluklarının gelişmesine neden olur. Ayrıca, akış kanallarının sıvı su ile tıkanması, yakıt pillerinde dayanıklılık sorunları ile ilişkilendirilir (Borup *et al.* 2007). Yetersiz reaktif beslemesinin bir sonucu olarak, pilde spesifik potansiyel sapmalar gelişir ve bu, elektrotlarda ciddi karbon aşınmasına yol açar (Gurau *et al.* 2009).

PEM yakıt pilinde kullanılmak üzere tasarlanan MEA'lar için hidrofobik GDL yüzeyi hazırlamak PEM yakıt pillerinde su yönetimi sağlamak için sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. GDL'ler, daldırma, püskürtme veya fırçalama yöntemleri kullanılarak GDL'lerin hidrofobikliğini arttırmak için genellikle politetrafloroetilen (PTFE) veya florlanmış etilen propilen (FEP) gibi hidrofobik polimerler içeren katalizör çözeltileri ile kaplanır (Forner-Cuenca *et al.* 2015). GDL'nin performansını artıran bir başka işlem, sıvı suyun katalizör tabakasından GDL'ye çekilmesini kolaylaştırmak için, katalizör tabakası ile temas eden tarafa ince bir mikro gözenekli tabaka (MPL) uygulamaktır. MPL'ler, GDL'lerden çok daha küçük, yaklaşık 100 ile 500 nm (Mathias *et al.* 2010) arasında bir gözenek boyut dağılımına sahiptir (Hasanpour *et al.* 2015). Mikro gözenekli katmanların (MPL) uygulanması, birçok hücrede gözenekli elektrotlardaki sıvı suyun hafifletilmesi için etkili bir yaklaşım olmuştur. Cho and Mench (2012) hidrojen-döteryum kontrast nötron radyografisini (NR) kullanarak bir hücre içindeki sıvı su profillerini doğrudan görselleştirmiş ve MPL'nin, suyun anot tarafına daha fazla taşınımını sağlayarak katot tarafındaki su taşınımının azaldığını kanıtlamıştır.

Lim and Wang (2004) hidrofobik florlanmış etilen propilen (FEP) içeriğinin GDL'deki etkilerini incelemiş ve hidrofobik içeriğin GDL'nin yüzey morfolojisi üzerindeki ve

dolayısıyla PEM yakıt pilinin performansı üzerindeki kritik rolünü ortaya çıkarmıştır. GDL yüzeylerine ağırlıkça %10 ile %40 arasında değişen değerlerde FEP polimeri ile muamele etmişler ve ölçülen temas açılarında ciddi bir farklılık gözlemediklerini bildirmişlerdir. Farklı nemlendirme şartlarında gerçekleştirilen yakıt pili performans denemelerinde ise %10 FEP emdirilen MEA'lardan daha yüksek güç yoğunlukları elde etmişlerdir.

Lin and Nguyen (2005) GDL'ye politetrafloroetilen (PTFE) eklenmesinin, bir hücre çalışırken gaz ve su transferini artırabileceğini, ancak aşırı PTFE yüklemesinin, katalizör tabakasında yüksek bir katot su taşkınına yol açabileceğini gözlemledi. Gaz difüzyon tabakasının kalınlığının ve suya dayanıklılığının elektrot taşmasına ve hücre performansına etkisi üç farklı GDL yüzeyinde araştırılmıştır. Kullanılan GDL yüzeyleri mikrogözenekli tabaka içeren ve içermeyen SGL SIGRACET karbon kağıtları ile mikrogözenekli tabakası olmayan Toray TGPB karbon kağıttır. Genel olarak, mikro gözenekli tabakaya sahip SGL karbon kağıdının düşük hava stokiometrelerinde bile en iyi yakıt pili performansı sağladığı gözlenmiştir. Deneysel sonuçlarda; gazların taşınması için hidrofobik gözeneklerin ve sıvı suyun taşınması için hidrofilik gözeneklerin bir kombinasyonunun makro gözenekli tabaka içinde gerekli olduğunu söylemişlerdir. Hidrofobik ve hidrofilik gözeneklerin optimal oranının gözenek boyutuna ve dağılımına bağlı olduğunu savunmuşlardır.

Nakajima *et al.* (2007) GDL tabakasına hidrofobik malzemeler ile muamele etmenin daha büyük hava geçirgenliği sağlayarak PEM yakıt pilinin başlangıç performansını iyileştirdiğini bulmuştur. Denemelerini hem mikrogözenekli tabakası olan hem de olmayan gaz difüzyon tabakaları için gerçekleştirdiler. Sonuç olarak, MPL olmayan GDL yüzeylerine hidrofobik malzemelerle muamele edilse bile katot elektrotunda sıvı su birikimindeki artışa yol açtığını ve bunun oksijenin katalizör tabakasına taşınmasını sınırladığını söylediler. Öte yandan, MPL ilaveli yüzeylerde hidrofobik iyileştirmenin elektrottaki su birikimini baskıladığını ve bunun da kümülatif akımı arttırdığını savunmuşlardır.

Park *et al.* (2008) GDL'nin optimize PTFE içeriğinin, membran elektrot yapısında etkili bir su yönetimi sağladığını ve oksijen difüzyon kinetiğini geliştirdiğini belirtmiştir. Civa porozimetrisi ve su geçirgenliği deneyleri ile PTFE'nin MPL gözenekliliğinin azalması ve hidrofobik gözeneklerin hacim fraksiyonunun artmasına sebep olduğunu ve böylece GDL su akış direncini arttırdığını söylediler. Havanın oksitleyici olarak kullanıldığı denemelerde, ağırlıkça %20'lik bir PTFE yüklemesi için maksimum yakıt pili performansı elde ettiler.

Kannan *et al.* (2009) karbon kağıt substratlar üzerinde mikro gözenekli tabaka olarak karbon nanotüplerin yerinde (in situ) büyütülmesi ile GDL elde ettiklerini bildirmiştir. Bu mikro gözenekli tabakanın herhangi bir hidrofobik ajana sahip olmasada, yakıt pili performansının %50 nemlendirme koşullarında bile kararlı olduğunu göstermişlerdir.



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

PEM yakıt pillerinde su yönetimini sağlamak pil performansı açısından oldukça önemlidir. Polimer elektrolit membranın yetersiz su miktarı yüzünden kurumması ve aşırı miktardaki su yüzünden pil içinde su taşmasının görülmesi, PEM yakıt pilinde performansı olumsuz olarak etkileyen iki durumdur ve açıklanan bu iki durum birbirine zıttır. Katottaki yarı reaksiyonun tamamlanması için anot tarafından membran yoluyla aktarılan  $H^+$  iyonlarına ihtiyaç vardır ve bu iyonik iletkenliğin sürdürülmesi membranın yeterli miktarda nemlenmesine bağlıdır. Diğer yandan, reaktan gazların katalizör tabakasına difüzyonunun iyi olması için, gaz geçiş yolları aşırı su miktarı yüzünden tıkanmamalı ve reaksiyonun gerçekleşmesi kesintiye uğramamalıdır. Bu iki çelişkili durum arasında iyi bir su dengesinin kurulması pil performansı açısından oldukça önemlidir. Sistemden elde edilebilecek maksimum güç miktarı ancak PEM yakıt pilinde etkin bir su yönetimi yapılarak arttırılabilir.

Özellikle katot elektrot yüzeyinde gerçekleşen yarı tepkimeler sonucu açığa çıkan su, PEM yakıt pillerinde istenmeyen bir durum olan su taşması olayına sebep olmaktadır. Aşırı suyun yüzeyde birikmesiyle gözenekler tıkanır ve reaktanların katalizör aktif bölgelerine erişimi engellenir. Ayrıca aşırı su pil dayanımını da olumsuz etkileyip pil ömrünü azaltır. PEM yakıt pilinde etkin bir su yönetimi oluşturmak için PEM yakıt pili bileşenlerine hidrofobik malzemelerle muamele etmek sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. Farklı yakıt pili bileşenlerine (gaz difüzyon tabakası, mikro gözenekli tabaka, katalizör tabakası, polimer elektrolit membran, bipolar tabakalar), çeşitli hidrofobik malzemelerle muamele edilerek yüzeyler hidrofobik hale getirilir ve böylelikle hücre içindeki fazla suyun atılmasının kolaylaştırılması amaçlanır. En yaygın kullanılan polimerlerin başında politetrafloroetilen (PTFE) gelir, PTFE polimerini takip eden hidrofobik polimerler, yine bir floropolimer türü olan florlanmış etilen propilen (FEP) polimeri ve poliviniliden florür (PVDF) polimeridir. PTFE ve FEP polimerleri, PEM yakıt pili bileşenine kütlece %20 gibi yüksek bir oranda eklendiği zaman en iyi pil performanslarının elde edildiği bilinmektedir. Aynı zamanda, FEP polimeri hemen hemen tüm çözücülerde az çözünür olduğundan polimerizasyon işlemi ancak bir

sümfaktan madde kullanıldığında etkili olmaktadır. Bu da FEP polimerinin yapı içinde kullanımını zorlaştırmaktadır.

Geleceğin en önemli enerji teknolojilerinden biri olan PEM yakıt pili sistemlerinden elde edilecek performansın arttırılıp geliştirilmesinin önündeki bir engelinde yakıt pillerinde ki su yönetimi olduğu yukarıda verilen örneklerden de anlaşılmaktadır. Bizde bu amaçla bu tezde PEM yakıt pillerinde su yönetimini ele aldık. Bu çalışmanın amacı, içerdiği polimer sayesinde temiz ve sürdürülebilir bir enerji dönüşüm sistemi olan PEM yakıt pilinin performansının artmasını sağlayan bir katalizör tabakası çözeltisi geliştirmektir. Bu katalizör çözeltisinde kullanılan düşük miktarlardaki hidrofobik polimerlerle iyi ve etkin bir su dengesinin kurulması, pil performansının maksimum hale getirilmesi ve membranın yeterince nemli kalmasını sağlamak amaçlanmıştır. PDMS ve APTES polimerleri son yıllarında hidrofobik yüzey geliştirme konusunda adlarını sıklıkla duyuran polimerlerin başında gelmektedir. Kimyasal kararlılığı yüksek, yüzey enerjisi düşük bu polimerler bu amaçla kullanılan geleneksel polimerlerden daha ucuz olması nedeniyle de ilgi çekmektedir. Çalışmada katalizör olarak ticari Tanaka (67%) referans alınarak farklı miktarlarda (%5, 10 ve 20) PDMS ve APTES polimerleri ayrı ayrı hem GDL 34 BC hem de GDL 25 BC yüzeylerine yüklenmiştir. Elde edilen yüzeylerin fiziksel karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve temas açısı ölçüm analizleriyle, elektrokimyasal karakterizasyonları ise çevrimsel voltametri (Cyclic voltametry - CV) ile hem HOR hem de ORR için, empedans spektroskopisi analizi ve yakıt pili ölçümleri ile yapılmıştır.

### **3.1. Deneysel Yöntem**

#### **3.1.1. Kullanılan kimyasallar**

Bu çalışmada daha önce yakıt pili katalizör tabakasında kullanılmayan iki polimer olan PDMS ve APTES polimerleri hidrofobik karakterleriyle su yönetiminde bir iyileştirme sağlamak için katalizör çözeltisine farklı oranlarda eklendi. Katalizör çözeltisi

hazırlamak için Platin/karbon (Pt/C, %66,7 a/a Pt) Tanaka ticari katalizörü, proton iletkenliğini sağlamak için Nafion solüsyonu (%15 a/a Ion Power), hidrofobik ajan olarak Polidimetilsiloksan (PDMS, 236,53 g/mol, Aldrich), (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES, 221,37 g/mol, Aldrich) ve çözücü olarak 2-propanol (%99,5 Sigma Aldrich) ve saf su kullanıldı. Hazırlanan katalizör çözeltileri GDL 34 BC ve GDL 25 BC (Sigracet gas diffusion layer) gaz difüzyon tabakalarına spreylendi. Elde edilen elektrotlar Nafion (NR-212, Ion power) membranın iki yanına preslendi.

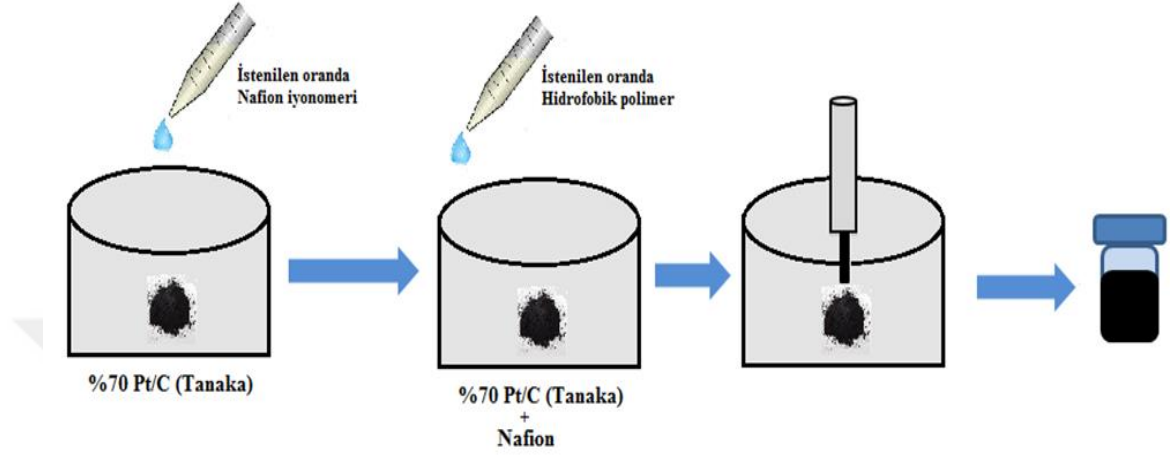
Çevrimsel voltametri ölçümleri için solüsyon hazırlamada yine aynı ticari katalizör ve hidrofobik polimerlerle çözücü olarak 1,2 propandiol (%99,5 a/a Aldrich) ve saf su kullanıldı. Elektrolit olarak Perklorik asit (HClO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich) kullanıldı. 3,5 M AgCl referans elektrot için kullanılırken karşı elektrot olarak Platin tel kullanıldı.

### 3.1.2. Katalizör çözeltilerinin hazırlanması

PEM yakıt pillerinde redoks yarı tepkimelerini Pt elementi katalizlemektedir. Bu nedenle hem anot hem de katot elektrotlarında Pt elementi bulunmaktadır. Bildiğimiz gibi anot elektrotuna gönderilen hidrojen gazı platinin reaksiyonu katalizlemesiyle proton ve elektronlarına ayrılır. Protonları iletken membrandan kolayca katot elektrota geçerken, elektronlar geçemez ve bir dış devre aracılığıyla elektrik akımı oluşturur. Katot elektrota gönderilen oksijen gazı platin ile reaksiyonu katalizlemesiyle oksijen, proton ve elektronlardan saf su ve ısı üretir. Bu çalışmanın temel amacı katot elektrot tarafındaki suyu kontrol etmektir. Bu nedenle anot elektrot için hazırlanan katalizör çözeltisi sadece Pt/C'dan oluşurken, katot elektrot için hazırlanan katalizör çözeltilerine hidrofobik polimer olan PDMS ve APTES farklı oranlarda eklenmiştir.

Anot elektrotu için hazırlanan katalizör çözeltisi %70 Pt/C ve %30 Nafion iyonomerinden oluşmaktadır. Bu nedenle gaz difüzyon tabakasının alanı başına 0,4 mg/cm<sup>2</sup> Pt düşecek şekilde hesaplanan ticari katalizör Tanaka ve çözeltide kütlece %30 olacak şekilde hesaplanan Nafion iyonomeri çözücü olarak 4 ml 2-propanol ve 2 ml saf

su içerisinde çözünür. Hazırlanan çözeltiler 5 dakika homojenizatör (Ultraturrax) yardımıyla karıştırılıp katalizörün çözelti içinde dağılması sağlanır.



**Şekil 3.1.** Katalizör çözeltisi hazırlanmasının deneysel gösterimi

Katot elektrotu için hazırlanan katalizör çözeltisi de %70 Pt/C içermektedir ve yine gaz difüzyon tabakasının alanı başına  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  Pt düşecek şekilde hesaplanır. Nafion miktarı ve kullanılan polimer miktarı toplamı ise çözeltinin %30'unu oluşturmaktadır. Kullanılan polimer miktarının yakıt pili performansına etkisini daha iyi anlamak için her çözeltilere %5, 10 ve 20 oranlarında polimer ilave edilmiştir. Kullanılan polimer miktarına göre Nafion iyonomer miktarı hesaplanır. Çözücü olarak 4 ml 2-propanol ve 2 ml saf su kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler 5 dakika homojenizatör (Ultraturrax) yardımıyla karıştırılmıştır. Hem PDMS hem de APTES polimeri için aynı şekilde ayrı ayrı katalizör çözeltileri hazırlanmıştır. Katot elektrotu için hazırlanan katalizör çözeltilerinin içerikleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.1.** PDMS ve APTES kullanılarak hazırlanan katot elektrotu katalizör çözeltileri

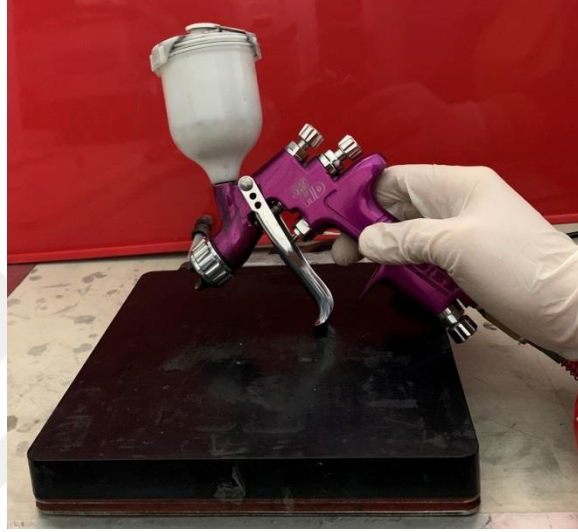
Kullanılan polimer oranı	Katot elektrotu için PDMS ile hazırlanan katalizör çözeltisi	Katod elektrotu için APTES ile hazırlanan katalizör çözeltisi
%5	%70 Pt/C %5 PDMS %25 Nafion iyonomeri 2-propanol, saf su	%70 Pt/C %5 APTES %25 Nafion iyonomeri 2-propanol, saf su
%10	%70 Pt/C %10 PDMS %20 Nafion iyonomeri 2-propanol, saf su	%70 Pt/C %10 APTES %20 Nafion iyonomeri 2-propanol, saf su
%20	%70 Pt/C %20 PDMS %10 Nafion iyonomeri 2-propanol, saf su	%70 Pt/C %20 APTES %10 Nafion iyonomeri 2-propanol, saf su

### 3.1.3. Membran elektrot yapılarının (MEA) hazırlanması

Bu çalışmada membran elektrot yapıları anot elektrotu-membran-katod elektrotu olmak üzere üçlü bir sistemden oluşmaktadır. Anot ve katod elektrotları için katalizör hazırlama prosedürlerinden yukarıda bahsettik. Hazırlanan bütün membran elektrot yapılarının anot elektrotları aynıdır ve Pt/C (Tanaka) ve Nafion iyonomerinden oluşur. Katod elektrot için ise farklı oranlarda farklı polimerler kullanılarak, PEM yakıt pillerinde su yönetimine katkı sağlayacak, katod elektrotun performansını arttıracak katalizör çözeltileri denenmiştir ve bu çözeltiler iki farklı gaz difüzyon tabakası; GDL 34 BC ve GDL 25 BC yüzeylerine yüklenmiştir.

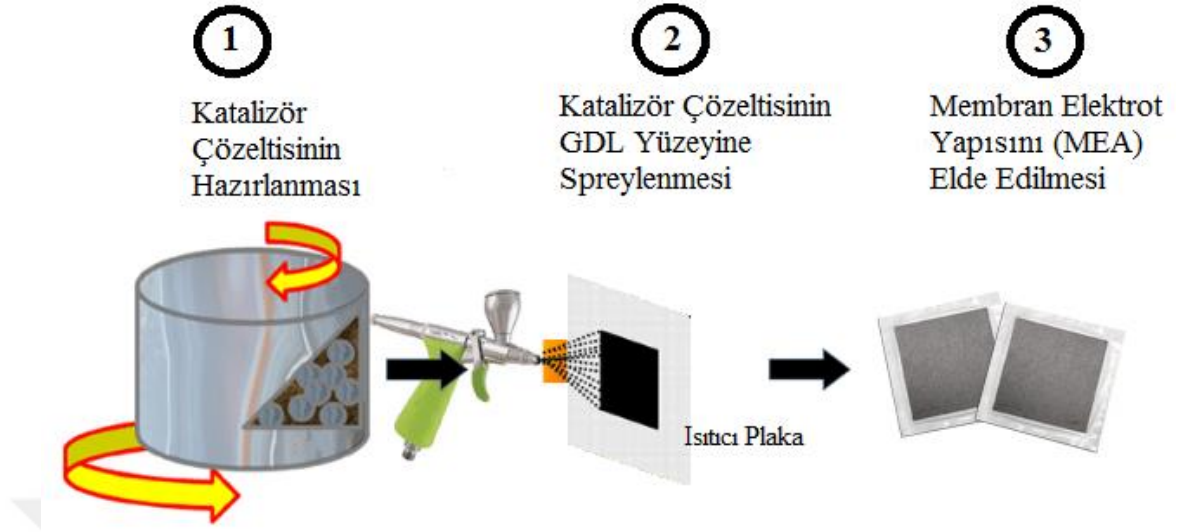
Gaz difüzyon tabakaları gözenekli yapıları sayesinde reaksiyonların gerçekleşmesi için reaktanlara yüksek bir yüzey alanı sağlar. İyonizasyon-deiyonizasyon reaksiyonları bu

yüzeylerde gerçekleşir. Katalizör çözeltilerinin gaz difüzyon tabakalarına yüklenmesinin bir çok metodu vardır. Bu tez çalışmasında hazırlanan katalizör çözeltileri spreyleme tekniği ile gaz difüzyon tabakalarına yüklenmiştir. Şekil 3.2’de GDL yüzeylerine katalizör çözeltilerinin yüklenmesinde kullanılan spreyleme tabancası ve vakum plaka gösterilmiştir.



**Şekil 3.2.** Spreyleme yöntemiyle gaz difüzyon elektrotlarının hazırlanması

Gaz difüzyon tabakaları alanları  $4,41 \text{ cm}^2$  olacak şekilde yüzeye zarar vermeden dikkatlice kesilir. Hazırlanan katalizör çözeltisi spreyleme tabancasına alınır ve sıcaklığı ayarlanabilir bir vakum plaka üzerine yerleştirilen gaz difüzyon tabakasına yüklenmeye başlanır. Çözücünün uçup katalizör çözeltisinin gaz difüzyon tabakasına emilmesi için vakum plaka sıcaklığı  $70^\circ\text{C}$ ’de sabit tutulur. Spreyleme işlemi sırasında GDL ara ara tartılarak istenilen yüklemenin gerçekleşip gerçekleşmediği test edilir. İstenilen yükleme yapıldıktan sonra anot ve katot elektrotları arasında  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  kesilen Nafion-212 polimer elektrolit membran yerleştirilir. Hazırlanan bu üçlü yapı bir sıcak pres cihazı yardımıyla  $400 \text{ psi}$  basınçta  $130^\circ\text{C}$ ’de 4 dakika preslenir. Böylece PEM yakıt pili test istasyonunda denenmek üzere membran elektrot yapısı elde edilir. Şekil 3.3’de bir MEA elde etmek için izlenecek basamaklar gösterilmiştir.



**Şekil 3.3.** MEA yapısı ve elde edilmiş basamaklarının şematik gösterimi

Şekil 3.3’de gösterildiği gibi bir MEA sentezi üç ana basamaktan oluşmaktadır. Anot ve katot elektrotlar için katalizör çözeltisinin hazırlanması, bu çözeltinin spreyleme yöntemiyle gaz difüzyon tabakalarına yüklenmesi böylelikle anot ve katot elektrotların elde edilmesi ve bu iki elektrot arasına iletken bir polimer membran yerleştirip sıcak pres yardımıyla birleştirilmesiyle membran elektrot yapıları elde edilmektedir.

## 3.2. Gaz Difüzyon Tabakalarının Fiziksel Karakterizasyonu

### 3.2.1. SEM analizi

Taramalı elektron mikroskopları (SEM) gönderilen elektron demetlerinin numune yüzeyini taradığı konumla, algılanan sinyallerin eşleştirilip görüntü elde edilmesi ilkesine dayanarak çalışır. Bu cihazlar yardımıyla numune yüzeylerinde 100.000 kat büyütme sağlanarak görüntü elde edilir. Numunelerin yüzey özellikleri, dokusu, kristal yapısı ve oryantasyonu SEM cihazı ile belirlenir. Malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi sağladığı gibi Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ile elementel kompozisyon hakkında fikir sağlar. Analiz sonucunda elde edilen elementlerin pikleri altlarına kalan alan ile doğru orantılıdır. Bu çalışmada Zeiss Sigma 300 modeli SEM

cihazı kullanılarak hazırlanan her bir elektrot yüzeyinin görüntüsü alınıp EDS analizi yapılmıştır.

### **3.2.2. FTIR analizi**

Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, organik veya inorganik moleküllerin atomları arasındaki titreşim ile oluşan frekansa karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile malzemenin karakterize edilmesinde kullanılır. Elde edilen bu absorpsiyon piklerinin oluşmasında atomların türü, şekli ve büyüklüğü etkili olduğundan spektroskopik yöntemler nicel ve nitel analiz imkanı sağlar. Malzemelerin kendine ait bir parmak izi gibi spektrumu vardır. FTIR analizleri ile de moleküler bağ karakterizasyonu yapmak, fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Bu çalışmada Bruker VERTEX 70V modeli FTIR analiz cihazı ile elektrot yüzeylerin spektroskopik analizi yapılmıştır.

### **3.2.3. Temas açısı ölçümü**

Temas açısı yüzey ıslanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Yüzeylerin su damlaları ile yaptıkları açı yüzey hidrofobikliğin veya hidrofilikliğin derecesine göre değişmektedir. Bu çalışmada temas açısı ölçüm deneylerinde Biolin Scientific Attension Theta t330 marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Sessile düşme, tutulmuş kabarcık ve menisküs yöntemleri ile statik temas açısı ölçümleri alınmıştır. Hazırlanan elektrot yüzeylerine 5 ml su damlatılıp yüzey ile yaptığı açılar ölçülmüştür. Böylelikle her bir yüzeyin hidrofobikliği yorumlanmıştır.



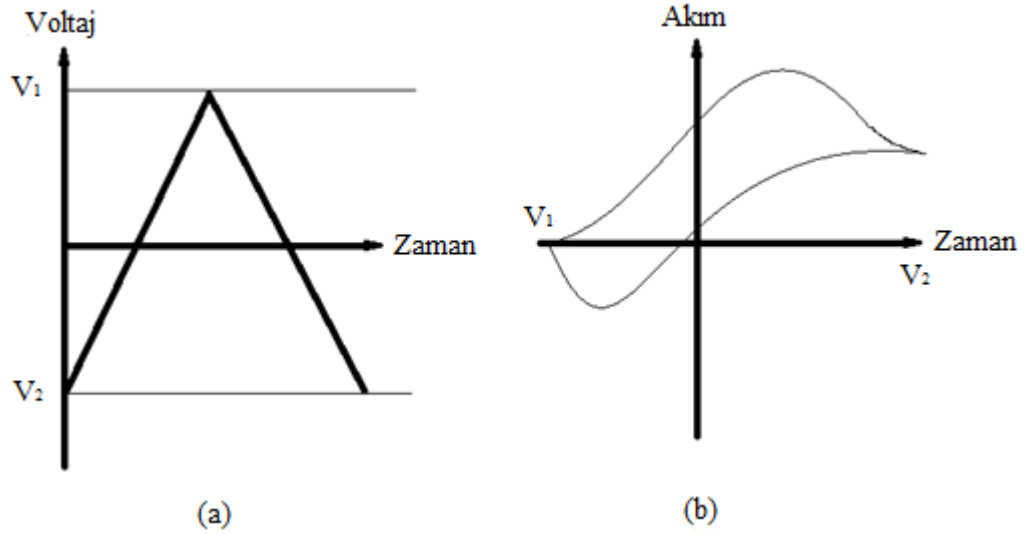
### 3.3. Gaz Difüzyon Tabakalarının Elektrokimyasal Karakterizasyonu

#### 3.3.1. Çevrimsel voltametri analizi

Çevrimsel voltametri (Cyclic voltametry-CV); PEM yakıt pili yarı reaksiyonlarının kinetiği hakkında değerli bilgiler sağlayan sofistike bir tekniktir. Genel olarak CV zaman alıcı olabilir ve bazı sonuçların yorumlanması zor olabilir. Ancak en çok ihtiyaç duyulan PEM elektroliz tekniğidir ve bir PEM yakıt pili performansının niteliksel değerlendirilmesini sağlar. Çevrimsel voltametri tekniği ile elektro-aktif katalitik türlerin ve elektrot yüzeylerinin incelenmesi ve elektrokimyasal analizi sağlanmaktadır (Kumpulainen *et al.* 2002).

Tüm elektrokimyasal teknikler elektriğin bir giriş veya çıkış sinyali olarak kullanılmasını içerir. Bir elektrokimyasal cihazın işlevi zamanın bir fonksiyonu olarak bir giriş elektrik sinyali üretmek ve karşılık gelen çıkış sinyalini voltaj, akım veya yükün bir fonksiyonu olarak ölçmektir (Qi 2008).

Voltametri yönteminde elektroliz hücresinde potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir ve buna tarama hızı adı verilir. Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyelinden başlayıp  $V_1$  bitiş potansiyeli  $V_2$  arasında gerçekleşirse bu doğrusal taramalı voltametridir. Eğer tarama bitiş potansiyeli  $V_2$  den tekrar başlanıp aynı tarama hızıyla geriye doğru tekrarlanır ve  $V_1$  potansiyelinde bitirilirse yani bir çevrim gerçekleştirilirse çevrimsel voltametri olur. (Pozio *et al.* 2002). Üretilen tipik bir CV dalga formu için Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



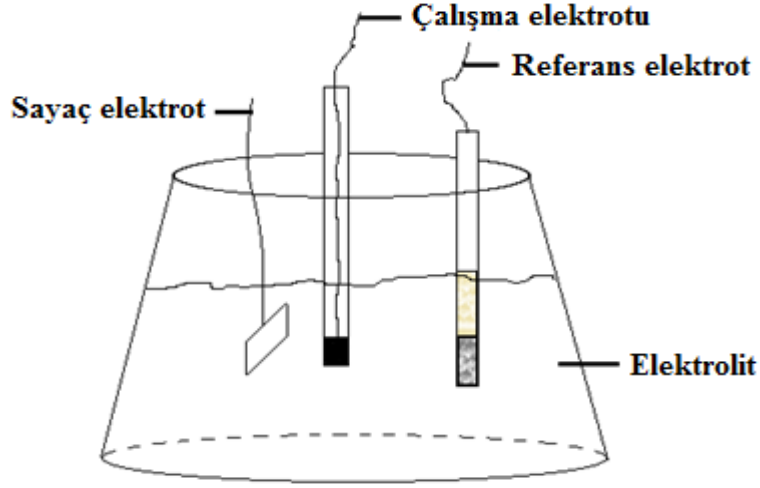
**Şekil 3.4.** Bir CV dalga formunun şematik gösterimi ve akım cevabı

Bir CV ölçümünde; a) iki voltaj sınırı arasında ( $V_1$ - $V_2$ ) doğrusal olarak ileri geri tarama b) Voltajın bir fonksiyonu olarak elde edilen akımın çizimi

Bir CV sisteminin temelde 4 elemanı vardır. Bunlardan ilki elektrotlardan ve elektrolitten oluşan elektroliz hücresidir. Diğerleri akım-voltaj dönüştürücü, veri toplama sistemi ve ölçüm boyunca elektrot potansiyelinin sabit kalmasını sağlayıp küçük akımların sisteme girmesine izin veren potansiyostattır.

Çevrimsel voltametri için 3 farklı elektroliz hücre tipi vardır; 2 elektrotlu, 3 elektrotlu ve 4 elektrotlu. Bu tez çalışmasında standart bir 3-elektrot hücresi kullanılmıştır ve Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Burada çalışma elektrotu, analizi yapılacak katalizör çözeltisini içeren camsı karbon elektrotudur. Çalışma elektrotu zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrodudur. Sayaç elektrot olarak Pt tel kullanılır. Sayaç elektrodun elektrolit içindeki yüzeyinin büyük olması istenir, bunun nedeni, meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun, çalışma elektrotunun performansına müdahale etmeyecek kadar büyük olmasını sağlamaktır. Üçüncü elektrot potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Kullanılan referans elektrotları tipik olarak  $Pt/H_2/H^+$  (standart veya dinamik hidrojen elektrotu),  $Ag/AgCl/Cl^-$  (gümüş/gümüş klorür) ve  $Hg/Hg_2Cl/Cl^-$  (kalomel elektrotu) gibi elektrotlardır (Kumpulainen *et al.* 2002).

Voltamtride akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir (Çekirdek 2005).



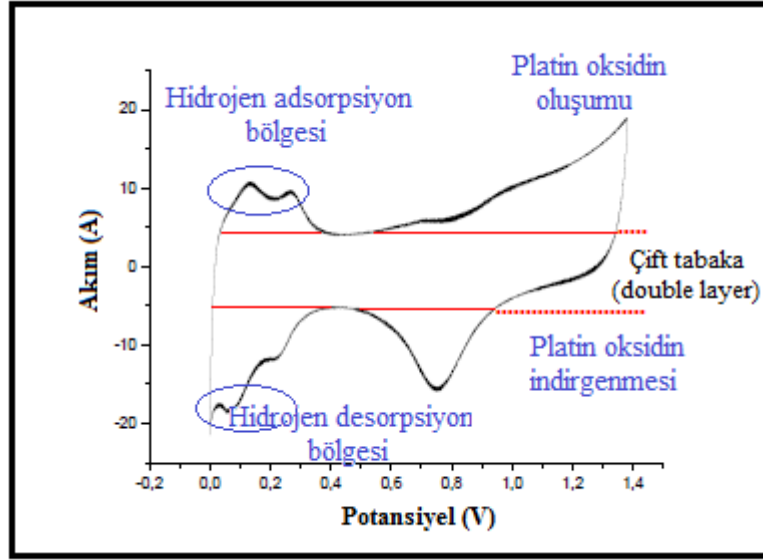
**Şekil 3.5.** Standart bir üç elektrot hücresi

Bu standart 3-elektrot hücreleri, PEM yakıt pilinin her iki elektrodunda meydana gelen katalizör yarı reaksiyonlarını karakterize etmek için kullanılır. Bir elektrokimyasal reaksiyon adımı aşağıdaki adımlardan en az birinden oluşur: reaktanların elektrot yüzeyine taşınması ve reaktanların elektrotların yüzeyine adsorpsiyonu. Yük transferi, elektrodun yüzeyindeki oksidasyon veya indirgeme yoluyla gerçekleşir ve ürünlerin elektrodun yüzeyinden taşınmasını yani desorpsiyonu takip eder. Amaç, bir PEM yakıt pili içinde gerçekleşen bu adımların her birini karakterize etmek olacaktır (Qi 2008).

CV'nin çalışma prensibi ise şöyledir; ilk çalışma potansiyeli genellikle herhangi bir elektrokimyasal reaksiyona neden olmayan bir potansiyele ayarlanır. CV taraması başlatıldıktan sonra, potansiyel ya maksimuma çıkarılır ya da elektrokimyasal olarak aktif bir türün oksidasyon veya indirgeme reaksiyonunu gösteren minimuma indirilir ve sonra bir anodik veya katodik akım belirir. Bu polarizasyonun bir sonucu olarak alınan akım değerleri, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafik edilir. Akım-gerilim eğrisi döngüsel voltammogram olarak adlandırılır ve çalışma elektrodu

yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi verir (Kumpulainen *et al.* 2002).

Basitçe bir elektroliz hücresinde çalışma elektrotu ile potansiyeli sabit olan bir referans elektrot arasına değeri zamanla değişen bir gerilim uygulanır. Çalışma elektrotu ile sayaç elektrot arasındaki akım ölçülür. Yani potansiyel, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasında ölçülürken akım, çalışma elektrotu ve sayaç elektrot arasında ölçülür.



**Şekil 3.6.** Platinin 0.1M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında standart voltamogramı (wikipedia)

Şekil 3.6'da platin elementine ait bir CV eğrisi verilmektedir. Şekilde hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgeleri açıkça görülmektedir. Katalizörlerin aktif elektrokimyasal yüzey alanının (ECSA) hesaplanması katalizör kinetiğinin incelenmesi için oldukça önemlidir. CV eğrilerinden faydalanarak yüzey alanları hesaplanabilir. Çift tabaka bölgesinin alanı hesaba katılmadan hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri altında kalan alanların ayrı ayrı hesaplanıp alınan ortalaması, elektrota yüklenen Pt miktarı, tarama hızı dikkate alınarak Pt başına düşen aktif yüzey alanı (m<sup>2</sup>/gPt) hesaplanır (Gasteiger *et al.* 2005). Burada ortalama alan hidrojenin adsorplandığı ve

desorplandığı bölgelerde çift tabaka (double layer) bölgesinin üzerinde kalan alanların ortalamasıdır.

$$ECSA = \frac{ORTALAMA ALAN}{(0.21).(YÜKLENEEN Pt MİKTARI).(TARAMA HIZI)} \quad (3.1)$$

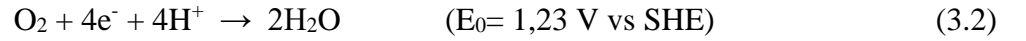
Bu çalışmada hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları için Pine Instrument'ten satın alınan, Versastat 3 potentiostat cihazı kullanıldı. CV analizleri için çalışma elektrotu olarak bir camısı karbon (glassy carbon; GC), referans elektrot olarak 3,5 M Ag/AgCl ve karşı elektrotu olarak Pt tel seçildi. Öncelikle yakıt pili istasyonu için hazırlanan katalizör çözeltileri ile aynı içeriğe sahip CV solüsyonları hazırlandı. Bu nedenle içerisinde hidrofobik polimer bulunmayan sadece ticari katalizör Pt/C dan oluşan Tanaka) bir referans çözelti hazırlandı. Çözeltide camısı karbon elektrotunun alanı başına 28 µg Pt olacak şekilde hesaplamalar yapıldı. Pt/C (tanaka katlizör) oranı her çözeltide sabit kalmak şartıyla %5, 10 ve 20 oranlarında PDMS ve yine %5, 10 ve 20 oranlarında APTES içeren çözeltiler hazırlandı. Çözeltiler hazırlanırken Nafion iyonomeri proton iletkenliğini sağlamak amacıyla, 1,2-Propandiol ve saf su ise çözücü olarak kullanıldı. Hazırlanan çözeltiler 10 dakika homojenizatör (Ultraturrax) yardımıyla gece boyunca ise magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan çözeltilerin çalışma elektrotu yüzeyine iyice tutunması ölçümler sırasında yüzeyden dökülmemesi için mikropipet yardımıyla 5 µl alınan çözelti dikkatlice yüzeye damlatıldı ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurutuldu.

Elektrolit olarak 0,1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlandı ve çözünmüş oksijenin çözeltiden uzaklaşması için ölçümler alınmaya başlanmadan önce yarım saat azot gazı gönderildi. Katalizörün hidrojen oksidasyon reaksiyonları başlatıldı ve -0.28 ile 0.92 V arasında 50 mV/s tarama hızıyla 50 çevrim tarama yapılarak hem elektrotun stabilizasyonunu sağlaması hem de varsa safsızlıkların giderilmesi sağlandı. Sonra yine aynı voltaj aralıklarında 50 mV/s tarama hızında 3 çevrim tarama yapıldı ve her bir çözelti için voltamogramlar çizildi.

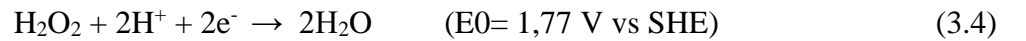
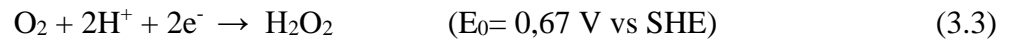
Katalizörün zamanla uğradığı değişimleri anlamak, Pt elementinin kullanıma bağlı olarak bozunma durumunu incelemek ve hazırlanan MEA'ların dayanımını test etmek için yaşlandırma (aging) prosesi gerçekleştirildi. Hazırlanan katalizörlerin CV analizleri gerçekleştirildikten sonra 0,6 ile 1,2 V arasında 50 mV/s tarama hızında 1000 potansiyel çevrimiyle yaklaşık 16 saat yaşlandırma prosesi uygulandı. Daha sonra her katalizöre yaşlandırma öncesi yapılan her analiz yaşlandırma sonrası için de yapıldı ve yaşlandırma ile katalizörün elektrokimyasal yüzey alanında ve transfer edilen elektron sayılarında ki değişim incelendi.

### 3.3.2. Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR) analizi

Bir yakıt pilinde katot elektrotunda gerçekleşen ORR deneysel şartlara dayalı, çok elektronlu bir reaksiyondur. Oksijenin suya indirgenmesi iki yolla olur. Bunlardan ilki; 4 elektronun doğrudan transfer edilip, molekülün O-O bağının kırılıp oksijenin doğrudan suya indirgenmediği yoldur.



İkincisi oksijenin doğrudan suya indirgenmediği ilk önce  $2\text{e}^-$  transferi ile peroksite daha sonra molekülün O-O bağlarının kırılıp  $2\text{e}^-$  transferi daha gerçekleşip suya indirgenmediği yoldur.



Bilindiği gibi PEM yakıt pillerinin performansını olumsuz etkileyen kayıplardan biri de katot elektrodunda gerçekleşen oksijen redüksiyon reaksiyonlarının yavaşlığı ile ilişkili olan aktivasyon kayıplarıdır (Travitsky *et al.* 2006). Katot performansının artırılıp bu kayıpların minimuma indirilmesi için izlenecek yollardan biri de yüksek yüzey alanına

sahip katalizörlerin kullanılmasıdır. PEM yakıt pilleri için en uygun katalizörler Pt, Pd, Ni gibi 8B grubu metallere aittir (Okada *et al.* 2003).

Oksijen redüksiyon reaksiyon analizi için Versastat 3 potentiostat cihazı döner disk voltametri ile birleştirilip kullanıldı. Kütle taşınım hızı zorlamalı konveksiyon uygulandığı zaman artmaktadır. Bu amaçla deneyler süresince döner disk elektrotu farklı hızlarda döndürülerek reaksiyon kinetiği incelendi. ORR analizlerinde elektrot elektrolit içine daldırıldığında elektrot yüzeyinde difüzyonun aktif olduğu bir taşınım vardır. Döner disk elektrot yöntemiyle elektrota bir bağıl hareket kazandırıldığında reaktanlar elektrot yüzeyine ulaşır ve reaksiyon sonrası ürünler elektrot yüzeyinden hızla ayrılır. Yani elektrotun dönmesiyle bir zorlamalı konveksiyon oluşur ve kütle taşınım hızı ciddi oranda artar. Bunun yanı sıra elektrot yüzeyinde durgun bir reaksiyon tabakası hala vardır ve burada difüzyon gerçekleşmeye devam eder. Bu tabakanın kalınlığı ise elektrotun dönme hızıyla ters orantılıdır (Özenler 2011).

Elektrotun dönme hızı değiştikçe sınırlayıcı akım değişir. Farklı dönme hızlarında elde edilen bu sınırlayıcı akımdan yola çıkarak Levich katsayısı tespit edilir. Levich katsayısıyla katalizör yüzeyinden iki elektron mu dört elektron mu transfer edildiği anlaşılır. Dolayısıyla oksijenin suya indirgenmesinin hangi yolla olduğu hakkında fikir sahibi olunur. Teorik Levich katsayısı;

$$B = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot C_0 \cdot (D_0)^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \quad (3.5)$$

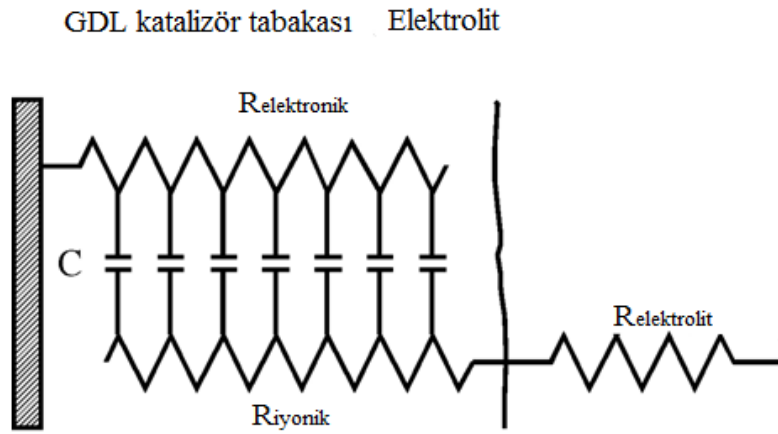
Eşitliğiyle hesaplanır. Burada n; transfer edilen elektron sayısı, F; faraday sabiti (96500 C/mol),  $D_0$ ; oksijenin moleküler difüzyon katsayısı ( $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ),  $\nu$ ; elektrolitin kinematik viskozitesi ( $1,07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ ),  $C_0$ ; elektrolitteki oksijen konsantrasyonudur ( $1,03 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ).

ORR analizi için elektrolit olarak 0,1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi kullanıldı. Analiz öncesi safsızlıklardan arınması için elektrolite yarım saat  $\text{O}_2$  gazı gönderildi. Daha sonra  $\text{O}_2$  atmosferi altında -0,2 ile 0,8 V arasında 5 mV/s tarama hızında 100, 400, 900, 1600 ve

2500 rpm de ölçümler alındı ve ORR eğrileri çizildi. Oksijenin indirgendiği potansiyel aralıklarındaki akım değerlerinin Koutecky-Levich grafiklerine uygulanması ile elde edilen eğimlerden oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda transfer edilen elektron sayıları hesaplandı. Yaşlandırmanın katalizör üzerine etkilerini incelemek için yaşlandırma sonrası da ORR analizleri yapılmıştır.

### 3.3.3. Elektriksel direnç (empedans) analizi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kısa sürede çok sayıda bilgi sağlayabilen ve son zamanlarda yapılan bir çok çalışmada proton değişim membranı yakıt pillerine uygulanan güçlü bir tekniktir. Özellikle yakıt pili katalizör tabakalarının kapasitans ve iyon taşıma özelliklerini incelemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmaktadır. Yakıt pili elektrotlarının empedansının, Şekil 3.7'de gösterildiği gibi modellenmesi mümkündür (Easton and Pickup 2004).



**Şekil 3.7.** Bir PEM yakıt pili elektrodun empedans davranışını açıklayan sonlu iletim hattı eşdeğer devresi (Easton and Pickup 2004)

Kısaca Şekil 3.7'de devre, biri iletken karbon parçacıkları vasıtasıyla elektron taşınması için ( $R_{elektronik}$ ) diğeri katalizör tabakasında iyon taşınması için ( $R_{iyonik}$ ) iki paralel dirençten oluşur. Dirençler, elektrolit katalizörünün (Pt ve C) diferansiyel kapasitansını temsil eden kapasitörler ile bağlanır. Bu kapasitansın katalizör tabakası boyunca eşit



olarak dağıldığı varsayılır. Karbon parçacıkları mükemmel elektronik iletkenler olduğundan,  $R_{\text{elektronik}}$  in  $R_{\text{iyonik}}$  ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir olduğunu ve bu nedenle elektrodun empedansı üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olması gerektiği varsayılır.  $R_{\text{elektrolit}}$  direnci de sadece eksen boyunca kaydığı için çıkarılabilir. Bu varsayımlara dayanarak, bir PEM yakıt pili elektrodun empedans cevabı herhangi bir iyonik iletkenlik profili için simüle edilebilir. Bu modelde gözle görülür derecede eksik olan yük transfer direncidir. Bunun nedeni, tüm empedans deneylerinin oksijenin aksine azot altında gerçekleştirilmesidir, bu da elektrodun empedans tepkisini basitleştirir (Easton and Pickup 2004).

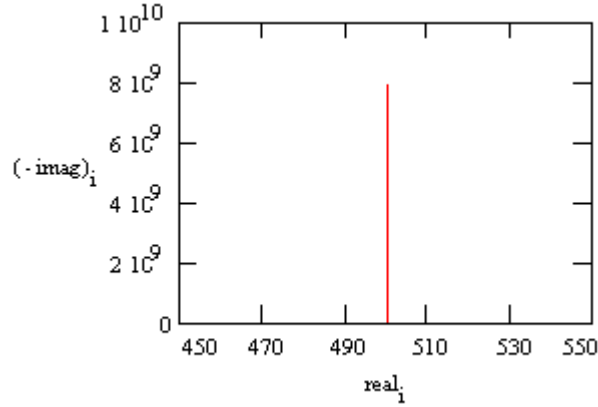
Kısaca elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir metal ile iletken bir çözelti arasındaki arayüzü karakterize etmek için kullanılır. EIS verileri genellikle eşdeğer devre modeli açısından analiz edilir. Yani empedansı ölçülen verilerle eşleşen bir model bulmaya çalışılır. Modeldeki elektrikli bileşenlerin türü ve ara bağlantıları, modelin empedans spektrumunun şeklini kontrol eder. Model, modelin empedansı ile deneysel ölçülen empedans arasında mümkün olan en iyi eşleşmeyi vermek üzere seçilir. En yaygın kullanılan dört model ise şöyledir;

**Model 1-Tamamen Kapasitif Kaplama:** Hasara uğramamış kusursuz kaplamalarda bu model kullanılır. Direnç ve kapasitanstan oluşan iki elemandan oluşan bir devre ile modellenir (Şekil 3.8).



**Şekil 3.8.** Tamamen kapasitif kaplama için modellenen devre

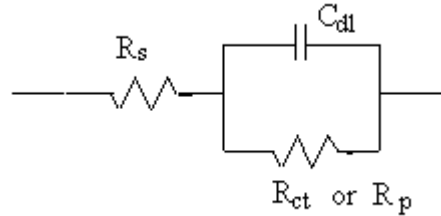
Böyle bir model için eşdeğer devre, bir direnç (öncelikle elektrolitten kaynaklanır) ve seri olarak kaplama kapasitansını içerir. Bu model için çizilen Nyquist diyagramı Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



**Şekil 3.9.** Mükemmel bir kaplama için tipik Nyquist grafiği

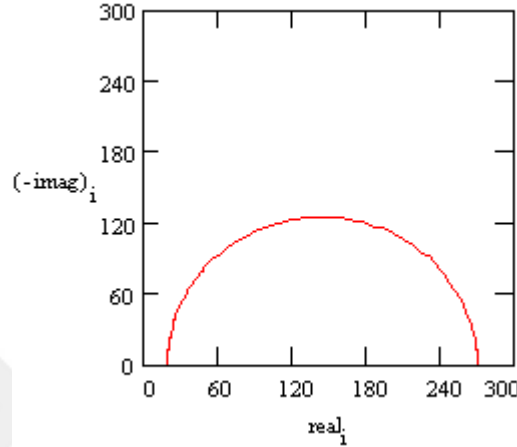
Hasarsız bir kaplama ile kaplanmış bir metal genellikle çok yüksek bir empedansa sahiptir. Şekil 3.9'da eğrinin gerçek eksenle (x eksen) kesişmesi çözelti direncinin bir tahmini değerini verir. Bu grafikteki en yüksek empedans  $10^{10} \Omega$ 'ya yakındır.

**Model 2 - Randles Hücresi:** Randles hücresi en basit ve en yaygın hücre modellerinden biridir. Hasara uğramaya başlamamış kaplamalar için tercih edilir. Bir çözelti direnci ( $R_s$ ), bir çift katmanlı kondansatör ( $C_{dl}$ ) ve bir yük transfer ( $R_{ct}$ ) veya polarizasyon direncini ( $R_p$ ) içerir (Şekil 3.10). Kendi başına yararlı bir model olmasının yanı sıra, Randles hücre modeli genellikle diğer, daha karmaşık modeller için başlangıç noktasıdır.



**Şekil 3.10.** Randles hücresi için modellenen devre

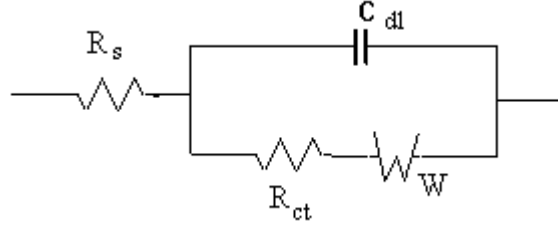
Empedans analizlerinde en sık kullanılan model randels hücresi modelleridir. Bu model için çizilen Nyquist diyagramı Şekil 3.11’de verilmiştir. Bu grafik yardımıyla çözeltilen kaynaklanan elektrolit direnci ve polarizasyon direnci elde edilir.



**Şekil 3.11.** 1 mm/yıl korozyon hızı için modellenen Randels hücresin Nyquist grafiği

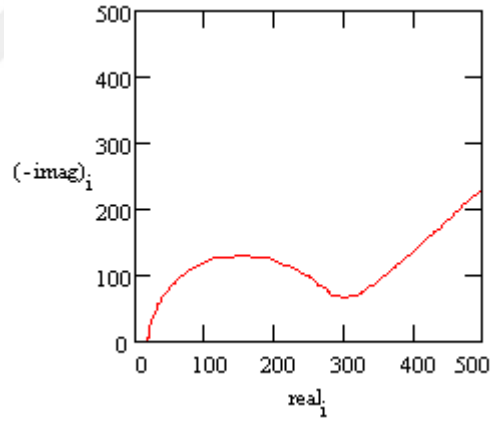
Yüksek frekanslı kesişme noktalarında gerçek eksen değerlerini okuyarak çözeltilen direnci bulunabilir. Grafiğin x eksenini kestiği ilk değer çözeltilen direnci, kestiği son değer ise toplam direnci verir. Aradaki fark polarizasyon direncidir. Yani dairenin yarı çapı polarizasyon direncine eşittir. Bu grafikteki parametreler, 1 mm/yıl oranında homojen korozyona uğrayan 1 cm<sup>2</sup> elektrot için hesaplandı. Bu koşullar altında çözeltilen direnci 20 Ω polarizasyon direnci 250 Ω olarak hesaplanmıştır.

**Model 3 - Karışık Kinetik ve Difüzyon Kontrolü:** Bu modelleme için bir difüzyon direnci geçerlidir. Bu devre, polarizasyonun, kinetik ve difüzyon süreçlerinin bir kombinasyonundan oluştuğu hücreleri modeller. Bu model için tasarlanan devre Şekil 3.12’de gösterilmektedir.



**Şekil 3.12.** Karışık kinetik ve difüzyon kontrolü için modellenen devre

Yarı sonsuz difüzyonun hız belirleyici adım olduğu bu hücreler, bir dizi çözelti direncinin empedansı oluşturduğu bir hücre gibi düşünülerek modellenir.  $W$  difüzyon direncini simgeler. Difüzyon, potansiyel bozulmanın sıklığına bağlı olarak Warburg empedansı olarak bilinen bir empedans yaratabilir. Bu devreler için çizilen Nyquist diyagramı Şekil 3.13’de verilmektedir.

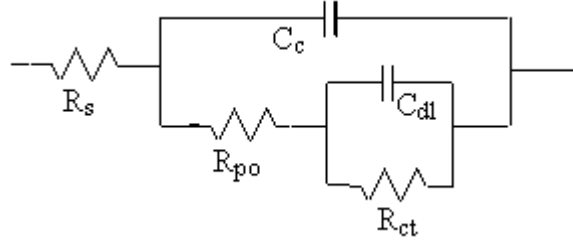


**Şekil 3.13.** Karışık kinetik ve difüzyon kontrolü için Nyquist grafiği

Bu devreler için çizilen Nyquist diyagramları da çözelti direnci, polarizasyon direnci aynı Randels hücrelerindeki gibi grafikten okunabilir. Warburg empedansı Şekil 3.13’de  $45^\circ$  eğimli düz bir çizgi olarak görünmektedir.

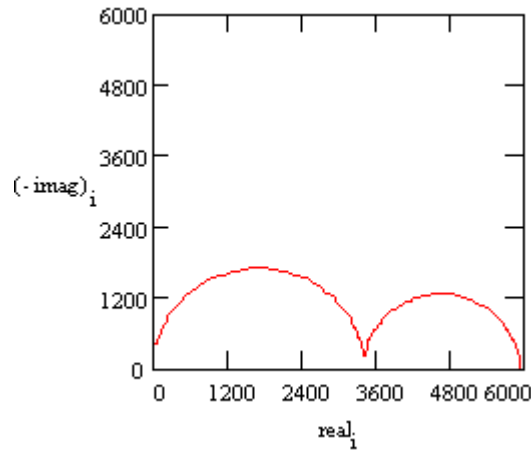
**Model 4 - Kaplamalı Metal:** Tamamen kapasitif bir kaplamanın empedans davranışı Model 1’de tartışılmıştır. Kaplamaların çoğu zamanla bozulmakta ve daha karmaşık davranışlar ortaya çıkmaktadır. Belli bir süreden sonra su, kaplama içine nüfuz eder ve

kaplamanın altında yeni bir sıvı/metal arayüz oluşturur. Bu yeni arayüzde korozyon olayları ortaya çıkabilir. Başarısız kaplamalardan empedans verilerinin yorumlanması çok karmaşık olabilir. Burada sadece basit bir eşdeğer devre tartışılmaktadır (Şekil 3.14).



**Şekil 3.14.** Kaplamalı metaller için modellenen devre

Bu basit model bile, literatürdeki bazı tartışmaların nedeni olmuştur. Çoğu araştırmacı bu modelin bir kaplamanın kalitesini değerlendirmek için kullanılabileceğini kabul eder. Bununla birlikte, eşdeğer devre elemanlarını oluşturan fiziksel süreçler üzerinde hemfikir değildir. Bozulmamış kaplamanın kapasitansı,  $C_c$  ile temsil edilir. Değeri, tipik bir çift katmanlı kapasitanstan çok daha küçüktür. Birimleri mF değil pF veya nF'dir.  $R_{po}$  (gözenek direnci), kaplamada gelişen iyon ileten yolların direncidir. Böyle devreler için çizilen Nyquist diyagramı Şekil 3.15'de gösterilmektedir.



**Şekil 3.15.** Kaplamalı modeller için Nyquist diyagramı

### 3.3.4. Yaşlandırma (Aging)

Elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının (ECSA) pil performansı üzerinde etkisi oldukça önemlidir. Reaksiyonların gerçekleştiği katalizör alanlarının azalması performansı olumsuz etkileyen faktörlerin başındadır. Aktif yüzey alanlarının azalmasının sebebi ise zamanla meydana gelen platin aglomerasyonudur. Yani zamanla gelişen katalizör topaklaşması. Aglomerasyon; ya düşük gerilim değerlerinde yüzey enerjisini düşürmek isteyen platin partiküllerinin iyonlaşarak katalizör yüzeyinden kopup başka bir platin partikülü üzerine indirgenmesiyle olur ya da yüksek gerilim değerlerinde (0,85 V'dan yüksek voltajlarda) kolaylıkla iyonlaşabilen platin partikülünün gidip başka bir platin taneciğine bağlanmasıyla olur. İyonlaşma sonucu ortaya çıkan elektronlar da platin aglomerasyonunun olduğu bölgeye doğru hareket eder ve buna Ostwald Ripening tipi aglomerasyon denir. İşte bu Pt partiküllerinin birleşmesiyle oluşan aglomerasyon sonucu katalizör aktif yüzey alanlarında ciddi bir azalma olur (Gasteiger *et al.* 2008).

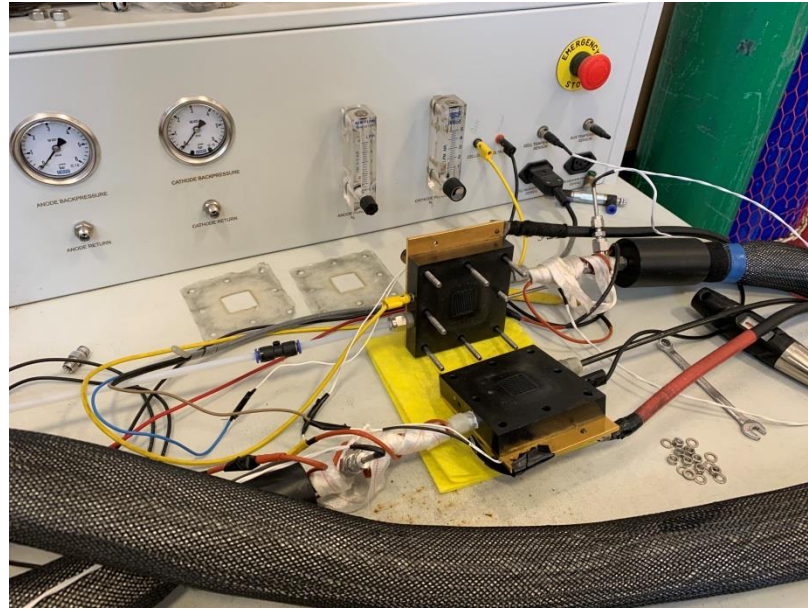


**Şekil 3.16.** Üç elektrotlu bir çevrimsel voltammetri ve elektrotu

Yaşlandırma (aging) sıvı elektrolit ortamında katalizör çözeltileri için bir dayanıklılık testidir. Bu tezde camı karbon elektrotlarına katalizör çözeltisi emdirilip kuruduktan sonra CV, ORR ve EIS analizleri gerçekleştirildi. Şekil 3.16'da bu analizlerin hepsinin gerçekleştirildiği üç elektrotlu çevrimsel voltametri sistemi gösterilmektedir. Elektrotlara dayanıklılık testi için bu analizlerden sonra 0,6 ile 1,2 V arasında 50 mV/s tarama hızında 1000 potansiyel çevrimde döngüsel dayanıklılık yani yaşlandırma testi yapıldı. Yaşlandırma (aging) testleri ile zamanla katalizör yüzeyinde meydana gelen aşınmalar, aglomerasyonlar incelenip hem katalizör dayanıklılığı hakkında fikir sahibi olunup hem de yaşlandırma öncesi ve sonrası katalizörlerin aktif yüzey alanları, transfer edilen elektron sayıları ve empedans analizleri hakkında bilgi sahibi olunur.

### 3.3.5. Yakıt pili performans analizi

Hazırlanan MEA'ların performansları (Henatech™, HENAtwin™) maksimum 600 W'lık kapasiteye sahip yakıt pili test istasyonunda gerçekleştirildi.



Şekil 3.17. Yakıt pili test hücresi

MEA Şekil 3.17’de gösterilen anot ve katot olarak iki kısımdan oluşan Electrochem yakıt pili hücreğine yerleştirilip vidalar 2,5 Nm tork kuvvetiyle sıkıştırılmıştır. MEA hücre içinde bipolar tabakada akış kanallarının önüne gelecek şekilde dikkatlice yerleştirildi ve sızdırmazlık sağlayan silikon contalar MEA’nın her iki tarafında konumlandırıldı. Sistemin arındırılması, akış kanallarının varsa kirlilikten kurtulması, kararlı hale gelmesi için önce azot gazı 0,1 L/dak hızında sistem sıcaklığı 70°C’ye ulaşınca kadar gönderildi. Sistem hidrodinamik dengeye geldikten sonra azot gazı gönderimine son verilip, anot elektrot tarafına hidrojen gazı, katot elektrot tarafına oksijen gazı 0,25 L/dak hızında gönderildi. Gazlar hücreye gelmeden bir PID sıcaklık kontrol cihazıyla kontrolü sağlanan nemlendirici tanklar yardımıyla istenilen sıcaklıkta nemlendirildi. Çünkü bilindiği gibi membranın protonların iletimini sağlamasında nemlendirme çok önemli bir faktördür. Hücreye gönderilen nemlendirilmiş reaktif gazlar, membranın nemlenmesini sağlar ve böylece proton transferine yardımcı olur. Hazırlanan her MEA’nın 50, 60 ve 70°C’de pil performans ölçümleri alındı. Gazların nemlendirme sıcaklıkları değişse de ölçümler sırasında yakıt pili hücre sıcaklığı 70°C’de sabit tutuldu. Sistem kararlı halde istenilen sıcaklığa gelip, nemlendirme koşulları sağlandıktan sonra sisteme bağlantılı olan ve voltaj akım değerlerini bilgisayar ekranına yansıtan elektronik yük açıldı. İlk okunan akım değerine açık devre voltajı (OCV) denir. OCV değerinden başlanıp 0,1 V’a kadar, 0,05 V aralıklarla voltaj düşürülerek bu potansiyele karşılık gelen akım değerleri okundu. Her yarım saatte bir bu performans alımı tekrarlanmış akım değerleri sabit olana kadar devam edilmiştir. İki performans alımı arasındaki yarım saatlik sürede hücre 0,6 V’da bekletildi. Elde edilen voltaj-akım değerleri grafik edilerek yorumlandı. Hazırlanan yakıt pillerinin test edildiği yakıt pili test istasyonu ve otomasyon sistemi Şekil 3.18’de gösterilmiştir.





**Şekil 3.18.** Deneylerde kullanılan yakıt pili test istasyonu ve otomasyon sistemi

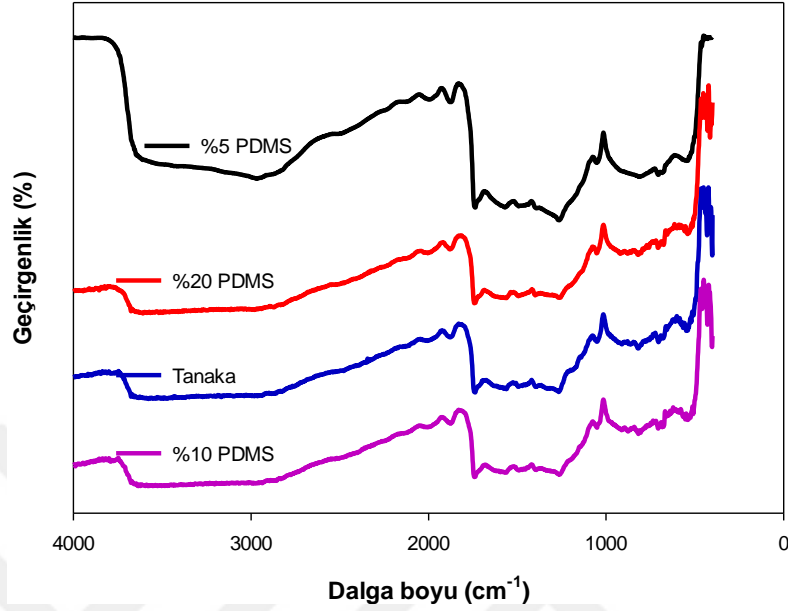
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları

Karakterizasyonun temel amacı çalıştığımız yüzey hakkında moleküler boyutta bilgi sahibi olmaktır. Uygun karakterizasyon teknikleri yardımıyla yüzey atom atom incelenir, hem gerçek yapı hem de yüzeydeki kusurlar tanımlanır. Bu çalışmada farklı polimerler kullanılarak farklı yüzeylerde hazırlanan numunelerin FTIR analizi yapılarak, moleküler bağ karakterizasyonu incelenmiş, polimerlerin fonksiyonel grupları tanımlanmış, SEM ve EDS analizleriyle yüzey morfolojileri yorumlanmış, yüzeyde bulunan elementlerin kantitatif analizi gerçekleştirilmiş ve temas açısı ölçümleri alınarak yüzey hidrofobikliği hakkında bilgi edinilmiştir.

#### 4.1.1. Gaz difüzyon tabakalarının FTIR analiz sonuçları

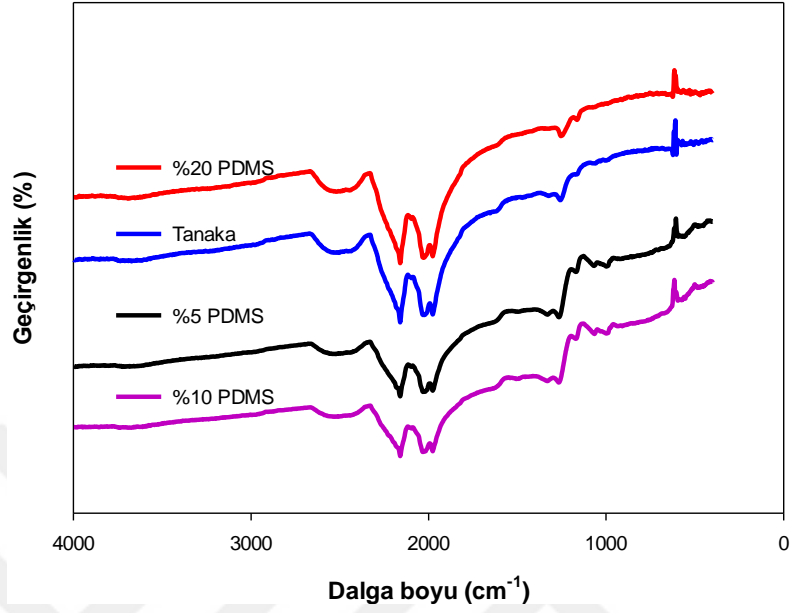
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmasına dayanan bir spektroskopi türüdür. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olmadığı belirlenebilir. APTES ve PDMS içeren katalizör çözeltileriyle kaplanan GDL yüzeylerinin FTIR analizleri yapılarak polimerlerin moleküler bağ karakterizasyonu yapılmış, yapısındaki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir.



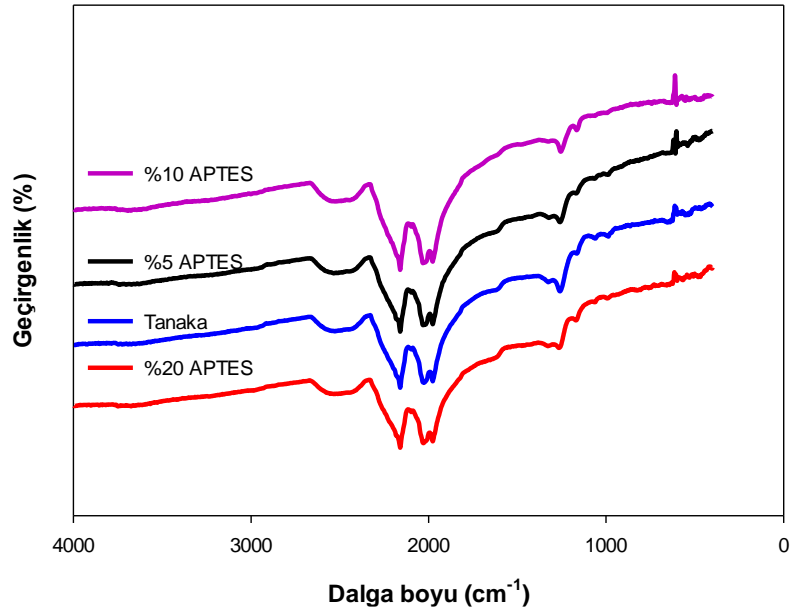
**Şekil 4.1.** PDMS içermeyen (Tanaka) ve farklı oranlarda PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin FTIR analizleri

Ticari Pt/C katalizörü (Tanaka) ve farklı oranlarda PDMS polimeri eklenerek hazırlanan GDL 34 BC yüzeylerinin FTIR analiz spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu spektruma göre C-H metil gerilme bağı  $2965\text{ cm}^{-1}$ ’de, tipik silisyum-metil bağı  $1260\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. %10 PDMS içeren yüzeye ilişkin spektrumda görülen  $1403\text{ cm}^{-1}$ ’deki bantlar, C-H bağının asimetric deformasyonu ile ilgilidir.  $1262$  ile  $1266\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  grubunun C-H bağının simetric deformasyonları ile ilgilidir (Jankauskaite *et al.* 2019).

Şekil 4.2, Tanaka ve farklı oranlarda PDMS polimeri eklenerek hazırlanan GDL 25 BC yüzeylerinin FTIR analiz spektrumlarını gösterir.  $2960$  ve  $1108\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler sırasıyla PDMS polimerinde yer alan  $-\text{CH}_3$  ve Si-O-Si bağı yapılarından kaynaklanmaktadır (Li *et al.* 2014).  $1000$  ile  $1130\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler, polimer bantları ile ilgilidir (Stafie *et al.* 2005). İki komşu siloksan bağının simetric ve asimetric titreşimlerini gösterir.  $\text{CH}_3$  gruplarının asimetric ve simetric bükülme titreşimleri de sırasıyla  $1410$  ve  $1258\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir (Aguiar *et al.* 2014).

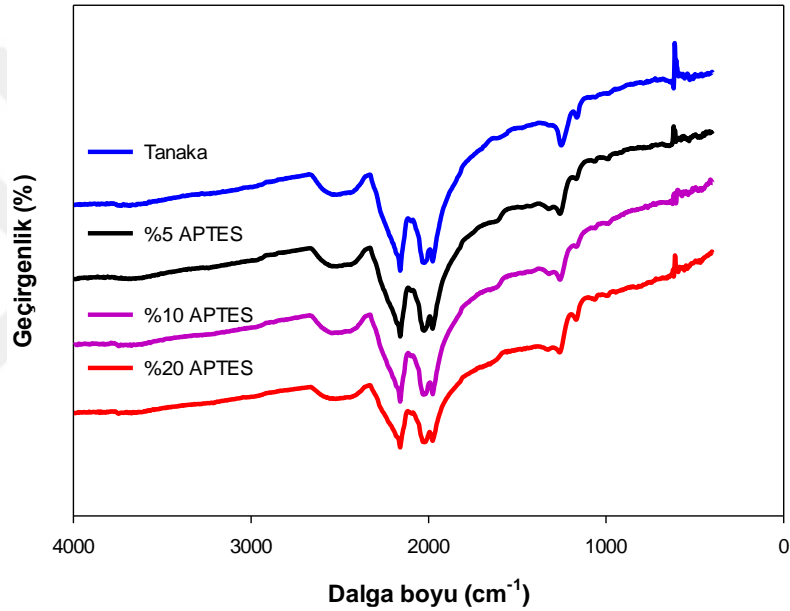


**Şekil 4.2.** Tanaka ve farklı oranlarda PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin FTIR analizleri



**Şekil 4.3.** Tanaka ve farklı oranlarda APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin FTIR analizleri

Şekil 4.3 Tanaka ve farklı oranlarda APTES polimeri eklenerek hazırlanan GDL 34 BC yüzeylerinin yapısal analizi için FTIR sonuçlarını göstermektedir. APTES polimerine ait karakteristik Si-O-Si  $1050\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-C  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_2$   $2890\text{ cm}^{-1}$  ve  $-\text{NH}$   $1630\text{ cm}^{-1}$  (Aneja *et al.* 2015) tepe noktaları spektrumda gözlenmiştir.  $2852$  ve  $2932\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar, APTES polimerinde bulunan propil grubunun C-H bağı titreşimine atfedilebilir. (Bashiru and Azlan 2014).



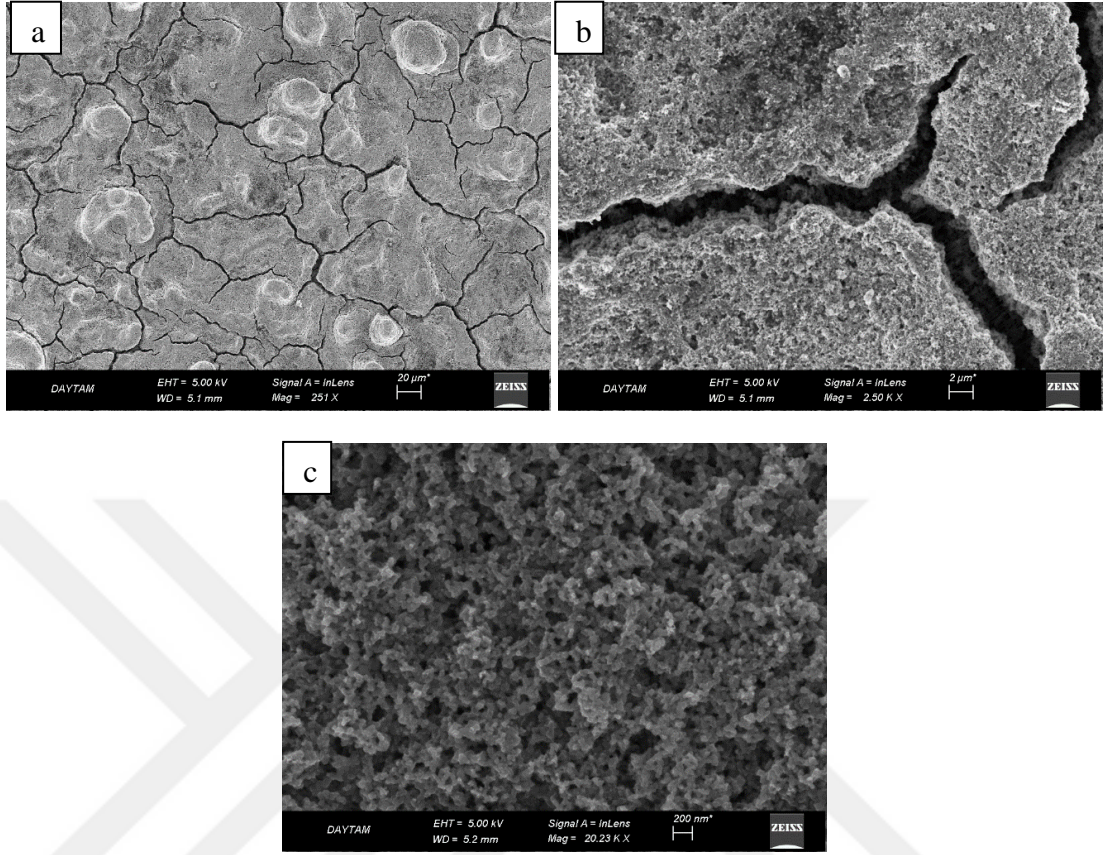
**Şekil 4.4.** Tanaka ve farklı oranlarda APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin FTIR analizleri

Şekil 4.4 ile Şekil 4.3'deki FTIR spektrumları arasında sadece yükleme yapılan GDL yüzeyi farkı vardır. GDL 34 BC yüzeyine ait tüm pikler GDL 25 BC yüzeyinde de gözlenmiştir. Yüzey farklılığının sadece APTES polimerine ait karakteristik piklerin şiddetinde bir artışa sebep olduğu Şekil 4.4'de görülmektedir. Özellikle C-N  $1302\text{ cm}^{-1}$  ve C=N  $1610\text{ cm}^{-1}$  piklerin yoğunluğunda bir artış gözlenmiştir. GDL 25 BC yüzeyleri GDL 34 BC yüzeylerinden daha ince olduğu için çözeltinin yüzeye daha iyi absorplandığı düşünülmektedir.

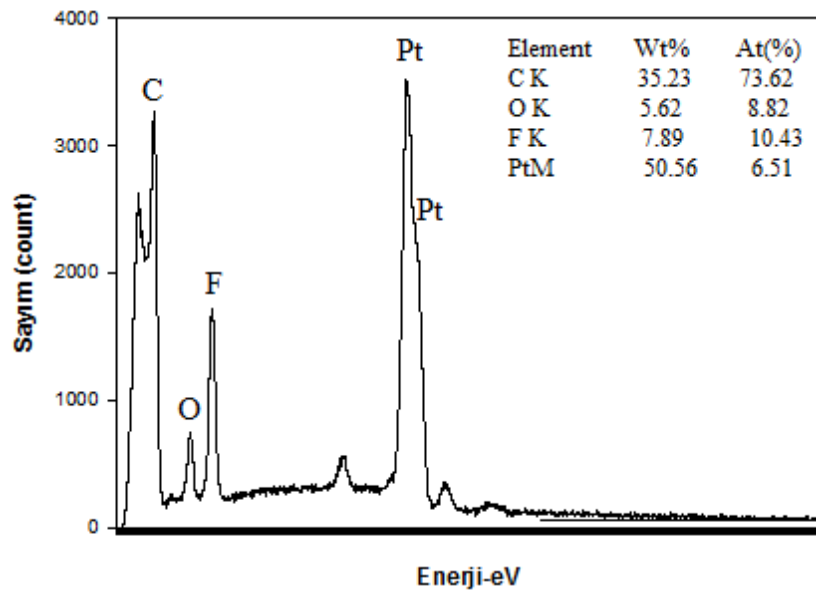
#### 4.1.2. Gaz difüzyon tabakalarının SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları

Spreyleme yöntemiyle hazırlanan farklı oranlarda polimer içeren gaz difüzyon tabakalarının morfolojik yüzey karakterizasyonu SEM analiz cihazı ile yapılmıştır. Analiz hem yüzey homojenizasyonu hem de farklı oranlarda polimer yüklemenin yüzeyde oluşturacağı morfolojik değişiklikler açısından fikir verici olmaktadır. Ayrıca elektrotlar arasında bir karşılaştırma imkanı sunmaktadır. Yapılan EDS analizi sonucu gaz difüzyon tabakalarının elementel analizi de elde edilmiş, elektrotlara yüklenen elementlerin kantitatif tayini yapılmıştır. Kantitatif analiz ile elektrot yüzeylerinde bulunan elementlerin kütlece (%wt) ve atomca (%at) ağırlıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.5, 4.7, 4.9 ve 4.11’de GDL 34 BC elektrotunun sırasıyla PDMS içermeyen ve %5, %10 %20 oranlarında PDMS içeren yüzeylerinin SEM görüntüleri, Şekil 4.6, 4.8, 4.10 ve 4.12’de bu yüzeylerin EDS analizleri verilmiştir.

Şekil 4.5’de PDMS içermeyen sadece ticari katalizör Tanaka kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan elektrotun SEM görüntüsü verilmiştir. Analizi gerçekleştirilen tüm numunelerde en sık rastlanan deformasyon şekli katalizör tabaka üzerinde meydana gelen çatlak oluşumudur. Çatlak oluşumu için birçok muhtemel sebep vardır. Bunların başında deneysel hatalar gelmektedir. Katalizör tabakası elde etmek için, ticari katalizör iyonomer ile uygun bir çözelti içinde karıştırılır. Sonra bu karışım elektrolit yüzeyine spreylenebilir, çözücü uçurularak (buharlaştırılarak) katalizörün elektrot yüzeyinde katılması sağlanır. Bu katılma esnasında tabakanın üst tarafı daha çabuk kurur ve altta kalan çözücü buharı tabakayı terk etmek isterken yüzeyde kırılmalara ve çatlaklara yol açar (Kundu *et al.* 2006). Şekilde oluşan çatlaklar bu sebebe atfedilmektedir.

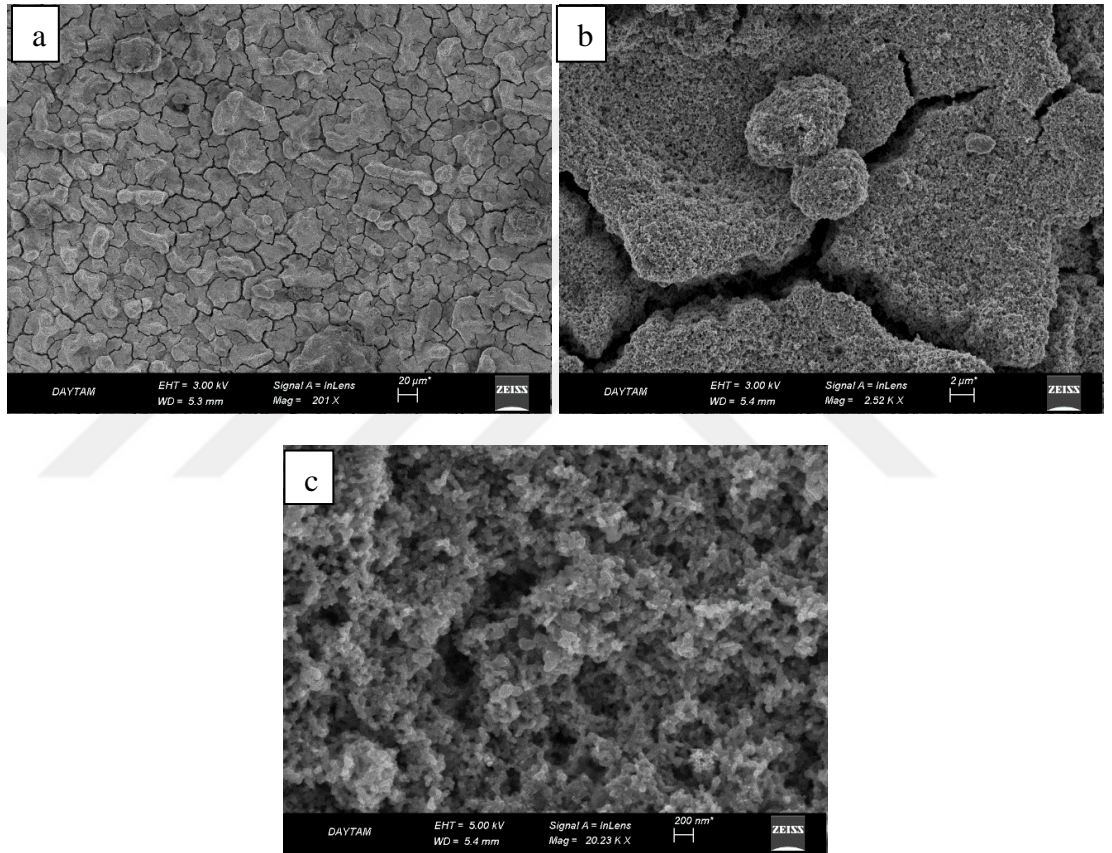


Şekil 4.5. PDMS içermeyen Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 250 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.6. Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

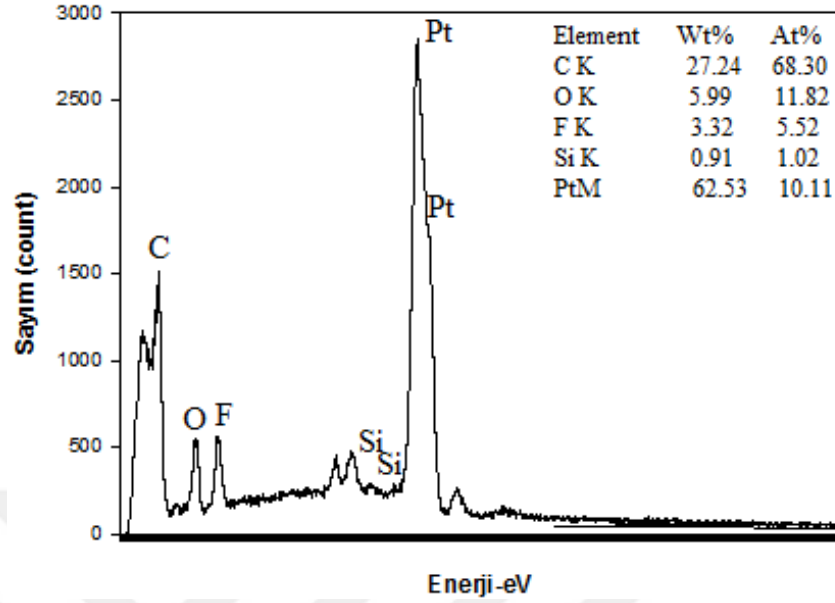
Şekil 4.6, GDL 34 BC elektrotuna Tanaka katalizörü yüklenerek hazırlanan elektrota ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. Analiz sonucunda elde edilen karbon (C) elementi GDL içeriğindeki karbon kağıttan ve ticari katalizörde bulunan karbondan, flor (F) elementi hem Nafion iyonomerinden hem de GDL yapısında bulunan PTFE polimerinden kaynaklanmaktadır. Platin (Pt) elementi ise spreyleme işlemi ile elektrota yüklenen ticari katalizör içeriğini ifade etmektedir.



**Şekil 4.7.** %5 PDMS polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 200 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.7’de %5 PDMS ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisinin yüklendiği elektrot yüzeyine ait SEM görüntüsü verilmektedir. Polymer ilavesi daha yoğun bir yüzey elde edilmesine sebep olsa da yüzey çatlak oluşumu bu elektrotlarda da görülmektedir. Bu yapısal çatlakların yakıt pili test istasyonunda performans ve dayanıklılık açısından olumsuz etkileri olacağı düşünülmektedir.

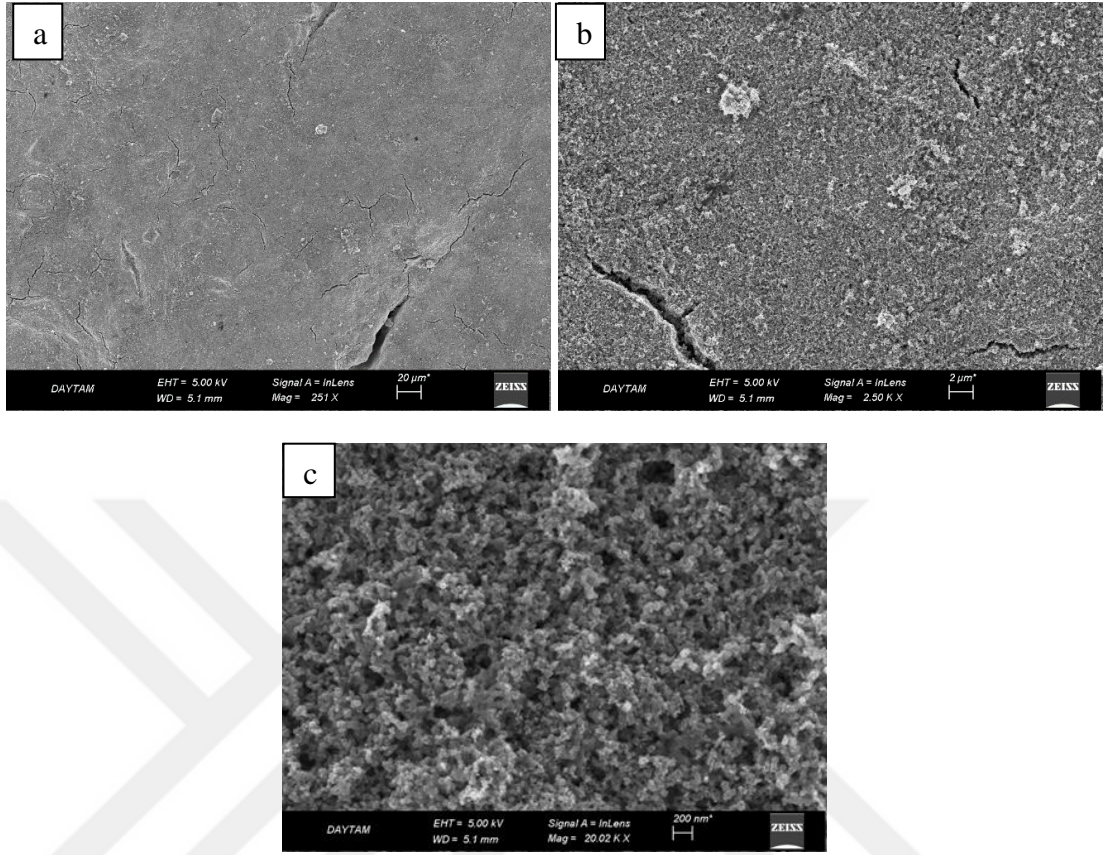




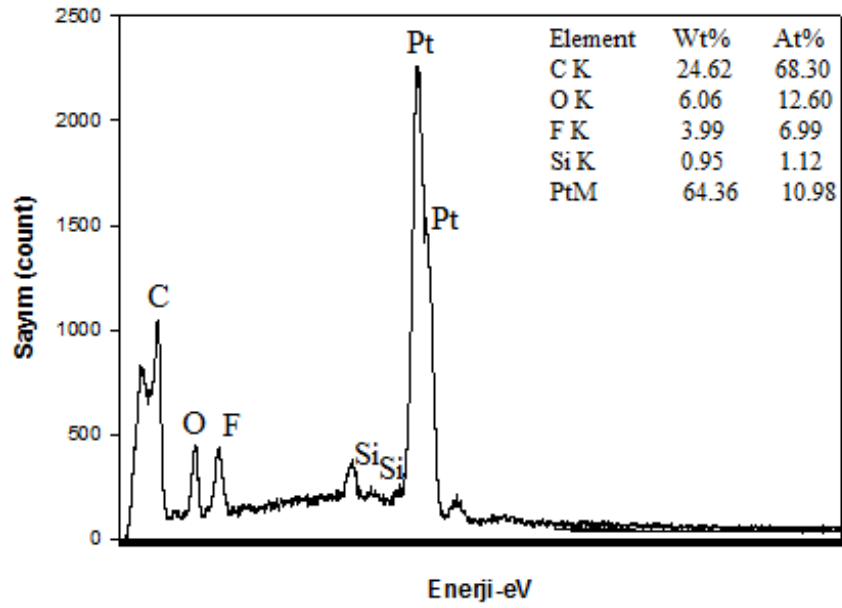
**Şekil 4.8.** %5 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.8, %5 PDMS ilave edilerek hazırlanan GDL yüzeyinin EDS analizini vermektedir. GDL yüzeyinin kendi yapısından kaynaklanan C, F elementlerine ek olarak Pt elementinin varlığı katalizör çözeltisinin yüzeye başarıyla yüklendiğini göstermektedir. Si elementi ise PDMS polimerinin yapısında bulunan silan gruplarının bir sonucudur.

Şekil 4.9’da artan PDMS polimeri miktarıyla yüzeyde meydana gelen çatlak oluşumunun azaldığı görülmektedir. Her bir büyütmede ki görüntü katalizör çözeltisinin elektrot yüzeyinde uniform bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Çözeltinin elektrot yüzeyinde böyle homojen dağılması kontak direncin azalmasını dolayısıyla elektriksel iletkenliğin artmasını sağlamaktadır (Park and Park 2012).

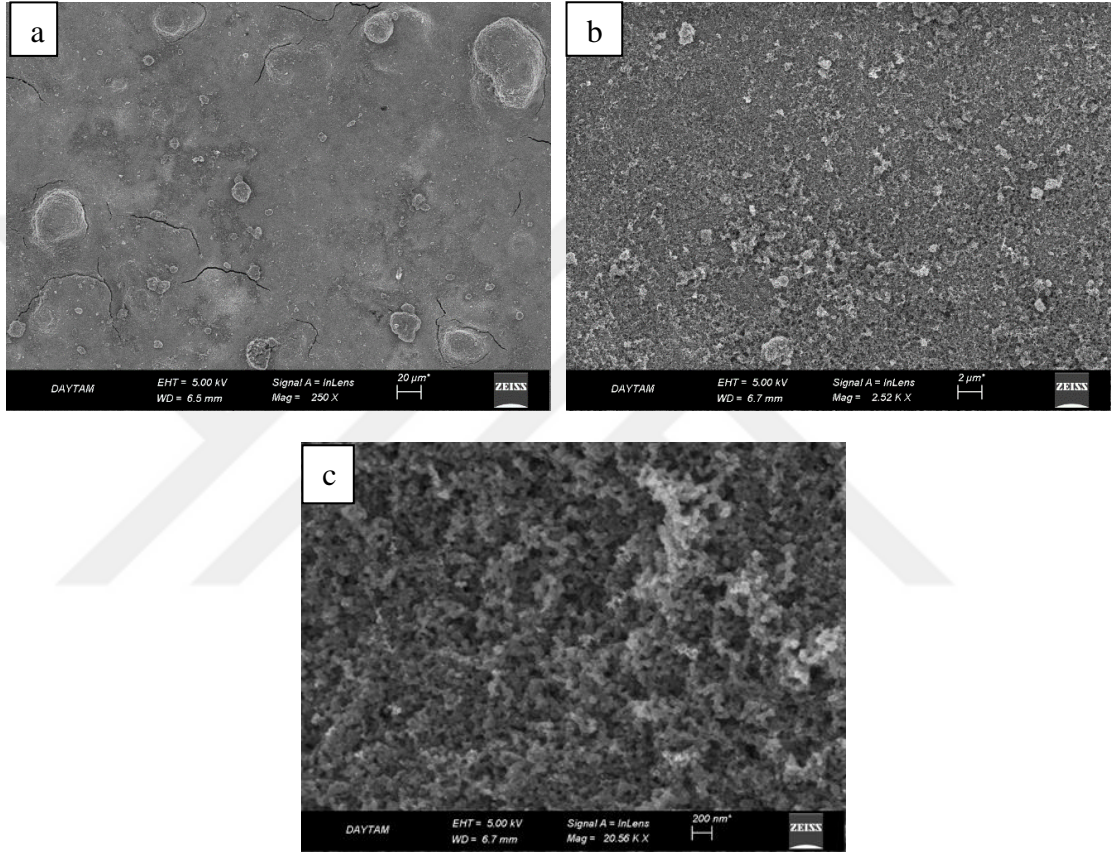


Şekil 4.9. %10 PDMS polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 250 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri



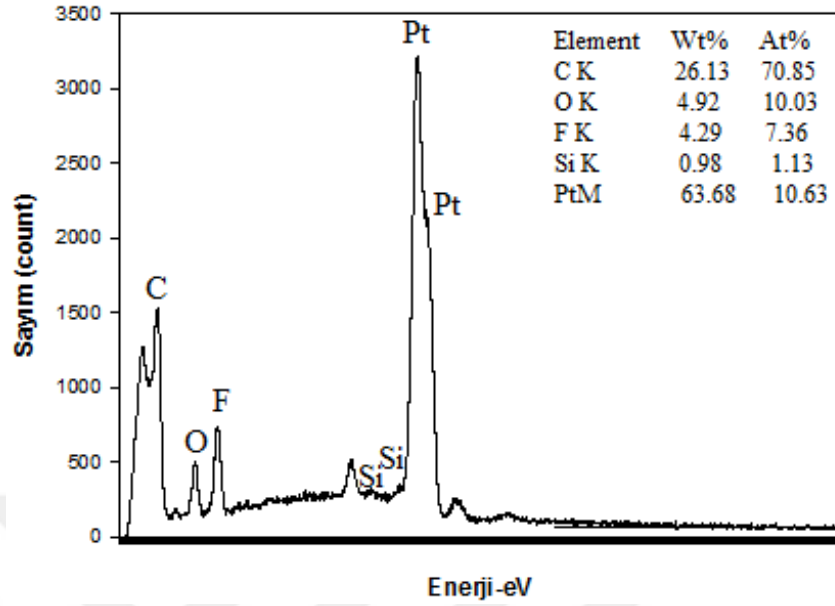
Şekil 4.10. %10 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.10'da verilen EDS analiz sonucuna göre artan PDMS miktarıyla az da olsa Si elementi miktarında bir artış olmuştur. Ama bu beklenenden daha az bir artış olmuştur. Hem GDL yüzeyinden hem de Pt/C katlizöründen kaynaklanan C elementinin ağırlıkça %24,62 oranında Pt ise kütlece %64,36 oranında olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.11.** %20 PDMS polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 250 büyütmedeki (b) 2500 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri

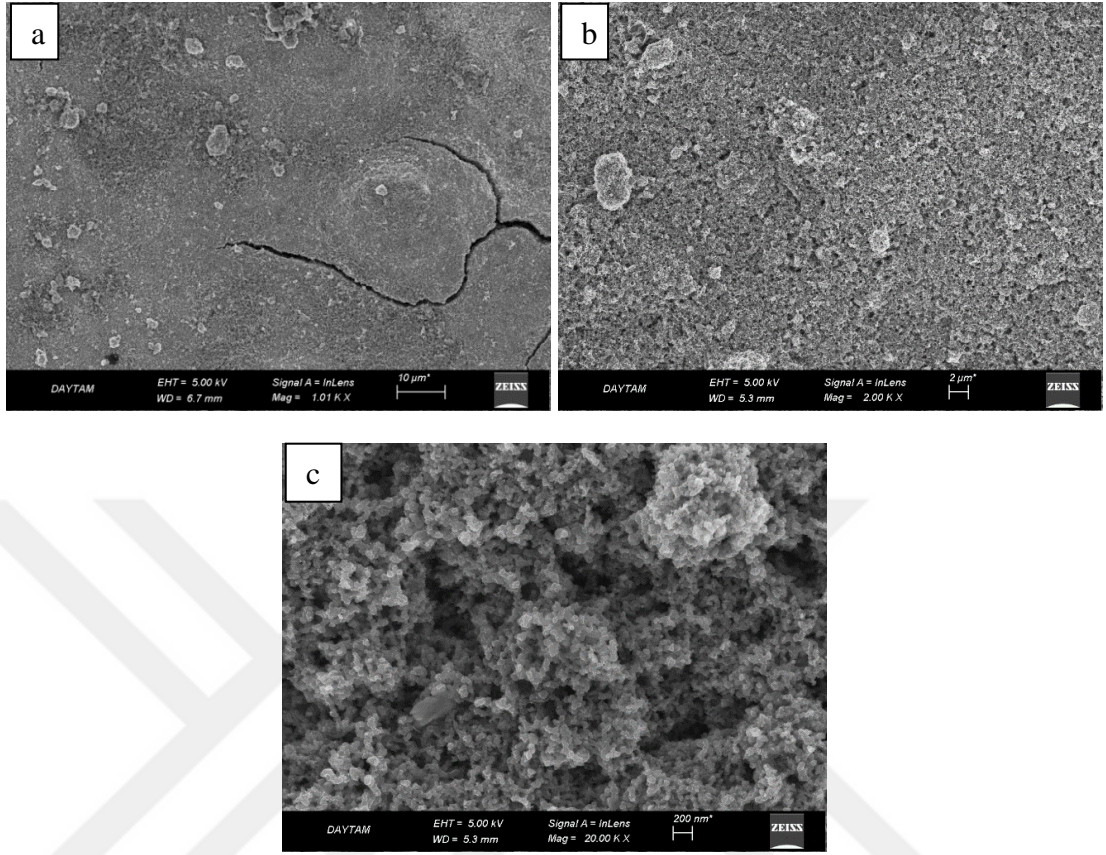
Şekil 4.11, GDL 34 BC elektroduna yapılan tüm yüklemeler arasında en homojen yapıyı sunmaktadır. Yüzeyde hemen hemen hiçbir çatlak oluşumu gözlenmemektedir. Katalizör çözeltisinin elektrot yüzeyi boyunca dağılımı daha homojen olmuştur. Artan polimer miktarı yüzey homojonizasyonuna katkı sağlamıştır.



**Şekil 4.12.** %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

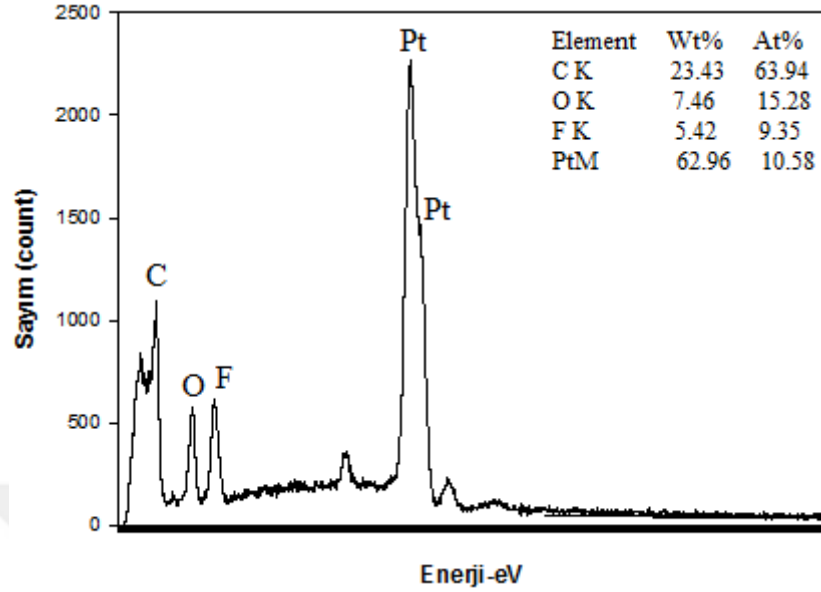
Şekil 4.12, en yüksek oranda PDMS polimeri yüklemesine sahip elektrota ait EDS analizi sonucunu göstermektedir. Analiz sonucu katalizör çözeltisinin başarıyla gaz difüzyon tabakasına yüklendiğini göstermektedir. PDMS polimerinin karakteristik silan grubunun sonucu olarak Si elementinin en yüksek yükleme yüzdesi bu analizde elde edilmiştir.

PDMS polimeri aynı katalizör çözelti hazırlama prosedürü ile hazırlanıp aynı laboratuvar koşullarında GDL 25 BC elektroduna spreyleme yöntemiyle yüklenmiştir. GDL 34 BC yüzeylerine uygulanan tüm analizler GDL 25 BC yüzeylerine de uygulanmıştır. Şekil 4.13, 4.15, 4.17 ve 4.19'de GDL 25 BC elektrotunun sırasıyla PDMS içermeyen ve %5, %10 %20 oranlarında PDMS içeren yüzeylerinin SEM görüntüleri, Şekil 4.14, 4.16, 4.18 ve 4.20'de bu yüzeylerin EDS analizleri verilmiştir.



**Şekil 4.13.** PDMS içermeyen Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 100 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri

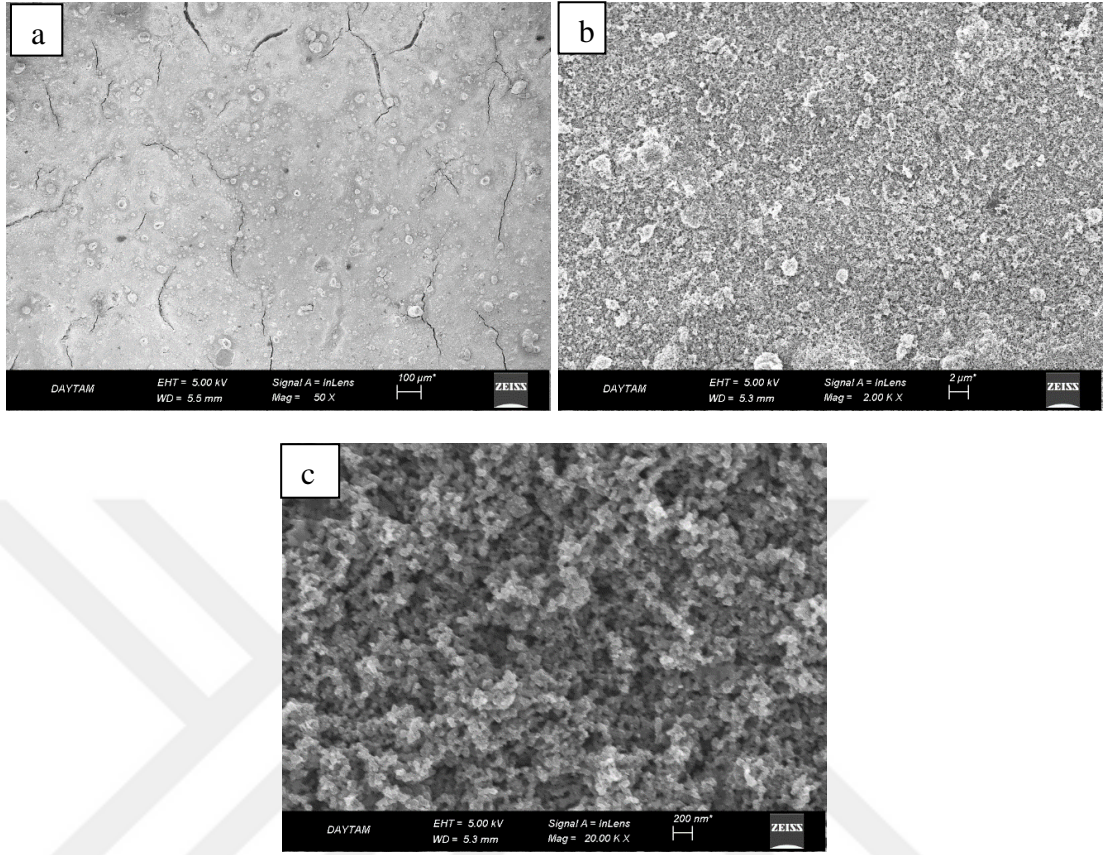
Şekil 4.13, PDMS polimeri içermeyen sadece Pt/C tanaka katalizörü ile kaplanan GDL 25 BC yüzeyine ait SEM görüntülerini vermektedir. GDL yüzeylerinin homojen olarak dağıtılmış karbon tozu/hidrofobik ajan aglomeralardan oluşan oldukça kompakt ve gözenekli bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Bazı yerlerde, muhtemelen kullanılan karbon siyahının veya GDL üretim sürecinin özelliklerine (kurutma koşulları) bağlı olarak oluşan makro ölçekli delikler ve yüzey çatlakları da vardır ve bunların yüzeyde oluşacak kütle transferi için düz yollar sağlaması beklenmektedir (Shahgaldi *et al.* 2019).



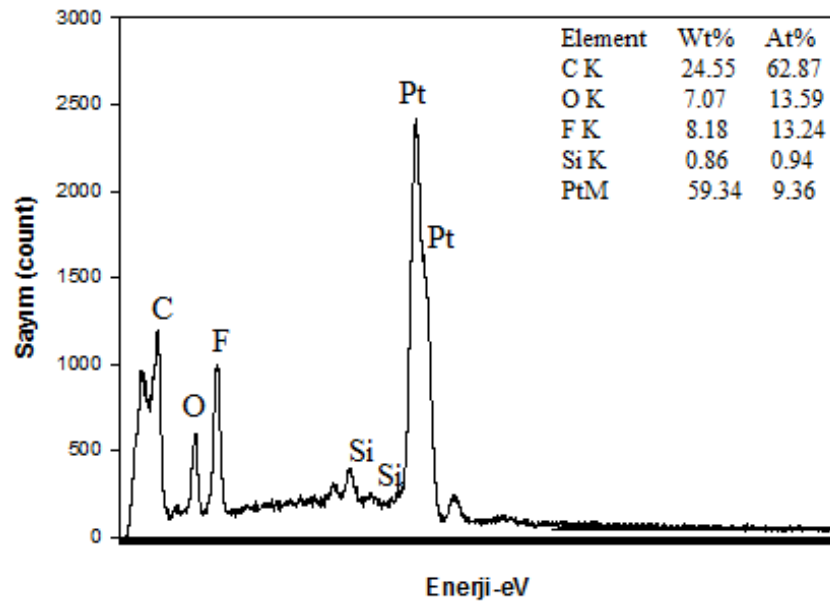
**Şekil 4.14.** Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.14, Tanaka katalizör yüklemesi yapılan GDL 25 BC yüzeyine ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. Sonuçlardan elde edilen Pt elementi ticari katalizörün yapısında bulunan Pt metalinden kaynaklanmakta ve katalizör çözeltisinin yüzeye absorbe olduğunu göstermektedir. C elementi ise hem katalizör yapısındaki karbon metalinden hem de GDL'nin kendi yapısı olan karbon kağıttan ileri gelmektedir. F ise katalizör çözeltisine eklenen Nafion iyonomerinin ve GDL yapısındaki PTFE polimerinin bir sonucudur.

Şekil 4.15'de %5 PDMS içeren katalizör çözeltisinin spreylenerek kaplandığı GDL 25 BC yüzeyine ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. GDL yüzeylerinde, iyonomer tarafından birbirine bağlanan Pt/C parçacıkları (beyaz parçacıklar olarak gösterilir), yüzey boyunca görünür bir iyonomer aglomerasyonu (topaklaşması) olmaksızın homojen bir dağılım sağladığı görülür. Nitekim böyle bir kompakt, homojen ve gözenekli yüzey morfolojisi oldukça arzu edilir. Şekil 4.15 (c)'de özellikle görülebilen karanlık bölgeler katalizör tabakası içindeki nano ölçekli gözenekleri temsil eder ve elektrokimyasal reaksiyon bölgelerine reaktan taşınmasını kolaylaştırması beklenir.

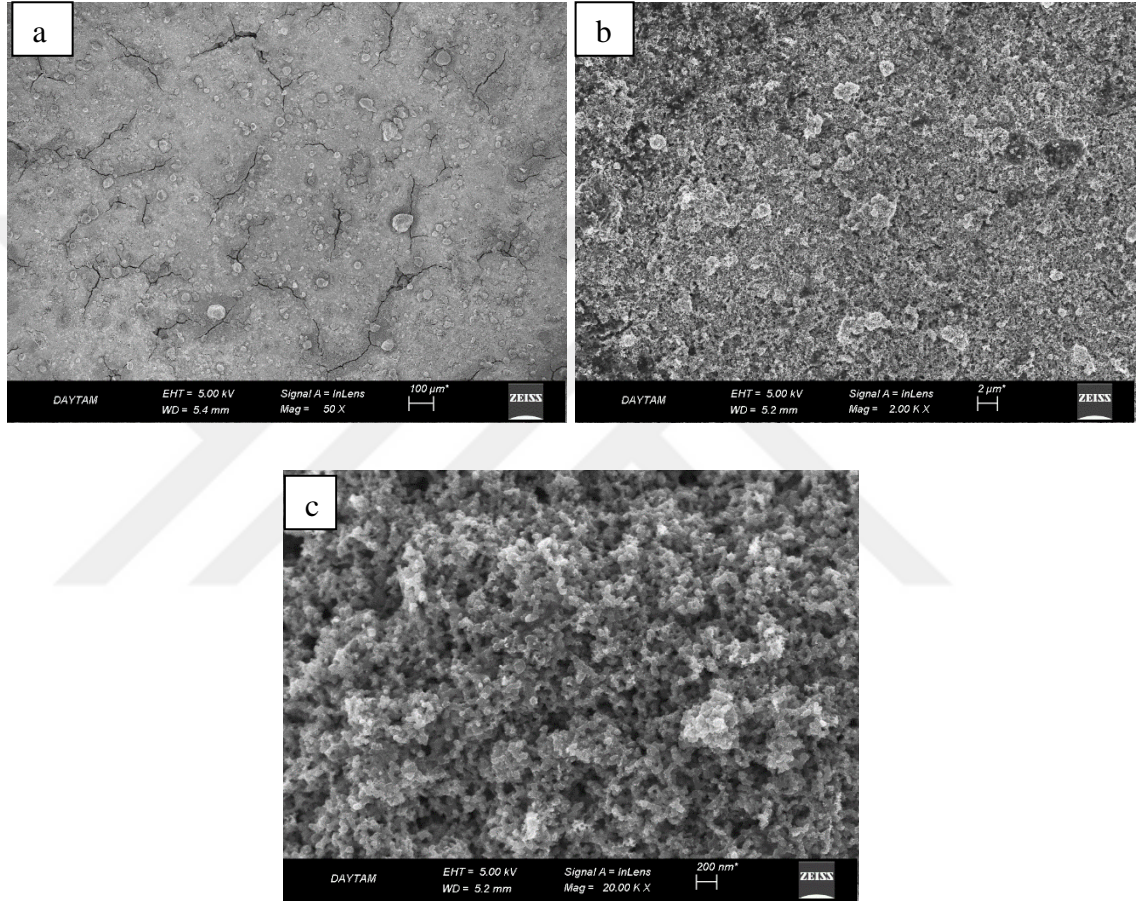


**Şekil 4.15.** %5 PDMS polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 50 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri



**Şekil 4.16.** %5 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.16, %5 PDMS yüklemesine sahip elektrotun EDS analizini göstermektedir. Bu nedenle bu grup için yapılan EDS analizlerinde PDMS polimerini temsil eden Si elementinin en düşük miktarı bu yüzeyde bulunmaktadır. Yüzeye ait diğer C, O, F, Pt elementlerin varlığı ve yüzdeleri şekilde gösterilmektedir.

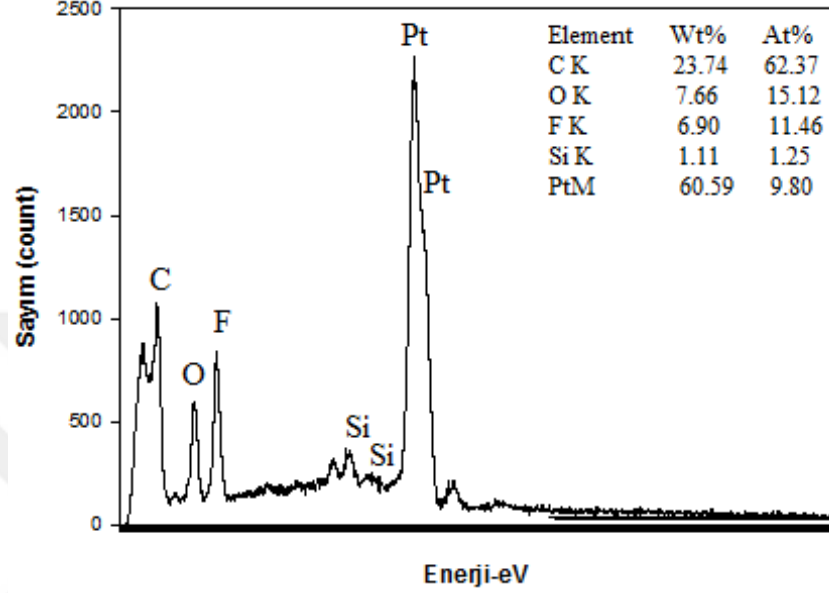


**Şekil 4.17.** %10 PDMS polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 50 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.17, %10 PDMS içeren GDL 25 BC yüzeyine ait SEM görüntülerini vermektedir. Katot katalizör tabakası olarak kullanılan bu GDL yüzeylerinde görüldüğü gibi Pt/C parçacıkları 4.17 (b) ve (c), birbirine bağlanma eğilimindedir ve iyonomerin varlığına atfedilebilen çoklu parçacıklardan oluşan aglomeralar oluşturur, ancak bu aglomeralar oldukça küçüktür (çoğunlukla birkaç Pt/C parçacığından oluşur) ve yüzey boyunca homojen olarak dağıtılır. Şekil 4.17 (c)'de görülen gözenekler, özellikle yüksek nem



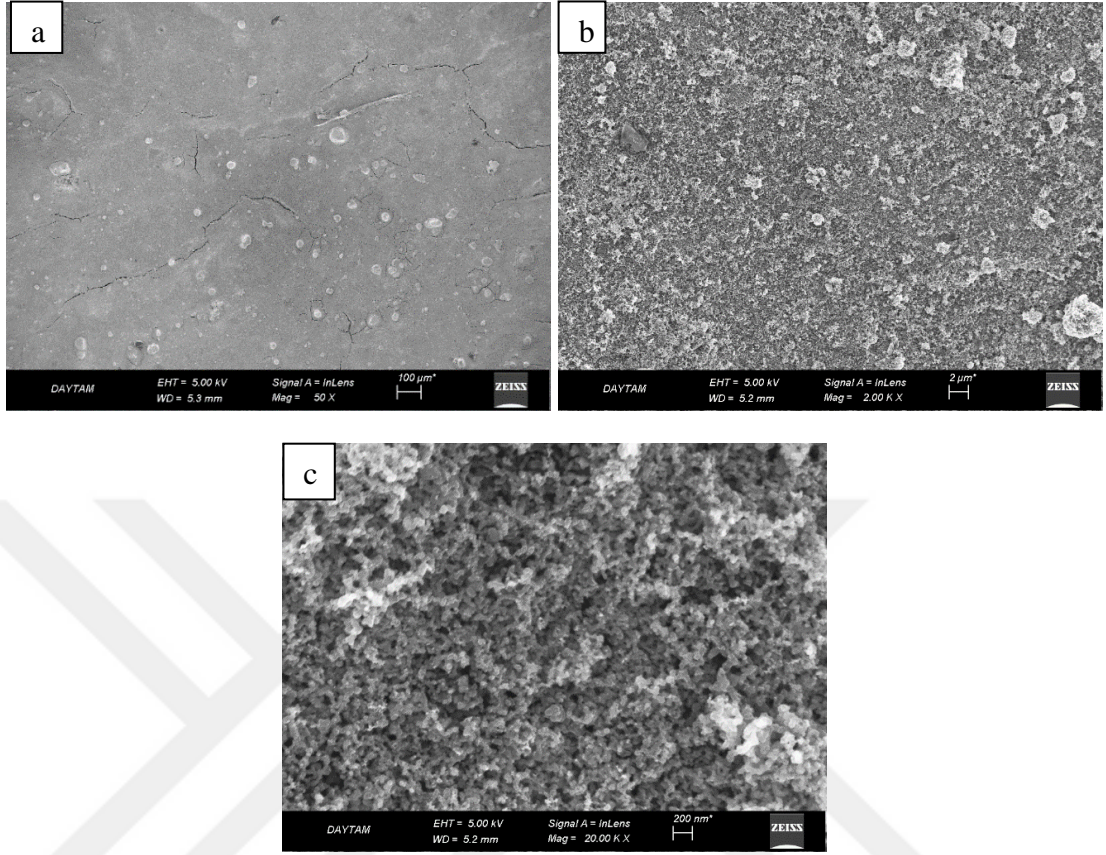
koşullarında suyun giderilmesini kolaylaştıracak düz yollar sağlayabilir (Shahgaldi *et al.* 2019).



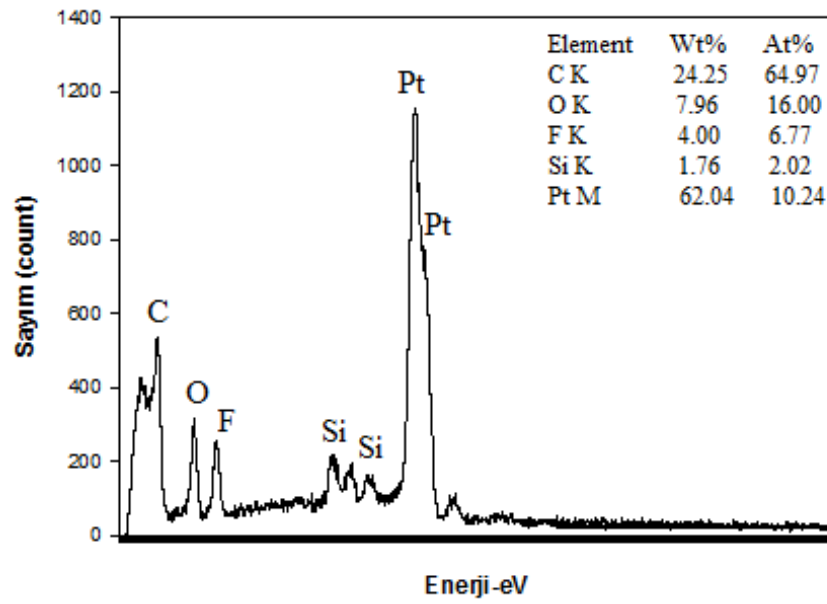
**Şekil 4.18.** %10 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.18, %10 PDMS polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyine ait EDS analizi sonucunu göstermektedir. %10 PDMS polimeri yüklenen Şekil 4.10’da gösterilen GDL 34 BC yüzeyi ile kıyaslandığında Si elementinin GDL 25 BC yüzeyine tutunma yüzdesinin daha fazla olduğu görülmektedir.

En fazla polimer yoğunluğuna sahip %20 PDMS içeren GDL yüzeyine ait SEM görüntüsü Şekil 4.19’da verilmektedir. Yüzey boyunca Pt taneciklerinin varlığı burada açıkça görülmektedir. Birbirine Nafion iyonomeri sayesinde tutunan Pt/C taneciklerinin bazı bölgelerde birleşerek aglomere olduğunu Şekil 4.19 (c)’de kümelenmiş beyaz bölgelere atfederek söyleyebiliriz.



Şekil 4.19. %20 PDMS polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 50 büyütmedeki (b) 2000 büyütmedeki (c) 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri



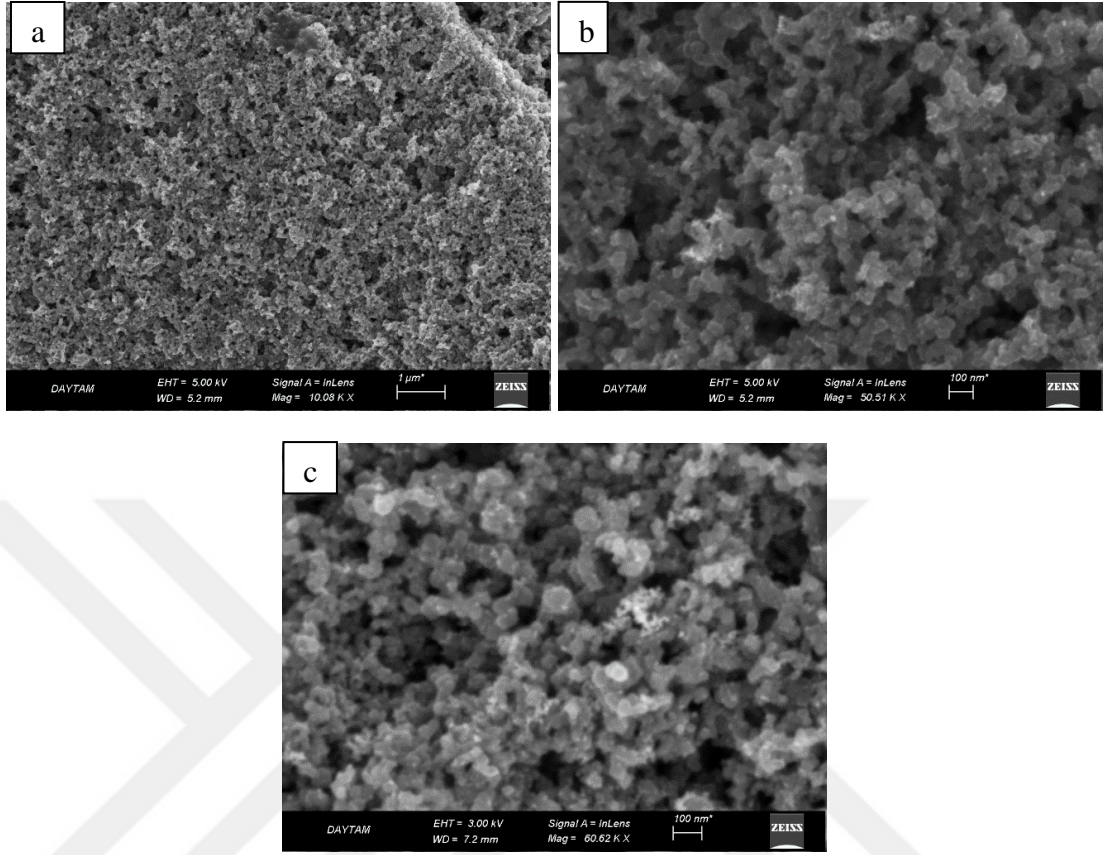
Şekil 4.20. %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.20, GDL 25 BC yüzeyine yüklenen %20 PDMS içeren elektrota ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. Artan PDMS polimeri yüzdesi ile EDS analiz sonucunda yüzeyde bulunan Si elementi yüzdesinin de arttığı görülmektedir. Bu grup içinde en yüksek yüzdeye sahip Si elementi %20 PDMS polimeri içeren bu yüzeye aittir.

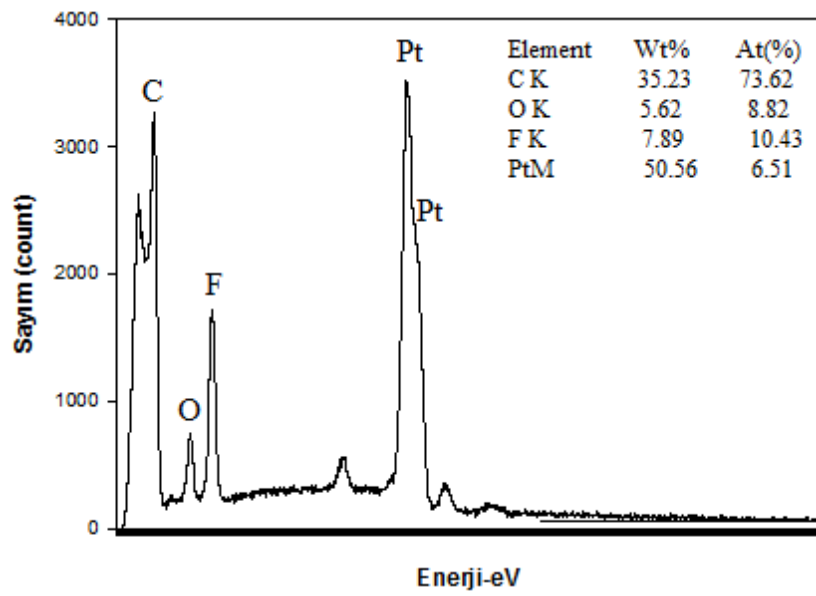
GDL 25 BC yüzeyi GDL 34 BC yüzeyinden daha ince ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Gözeneklilik oranları GDL 34 BC için %75 GDL 25 BC için %80 dir, birbirine çok yakın bu iki değer, yüzeylere katalizör çözeltisinin benzer şekilde nüfus edilebilmesini sağlamıştır. Morfolojik şekilleri yukarıdaki SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi birbirine çok benzerdir.

PDMS polimeri gibi APTES polimeri de aynı laboratuvar koşullarında hazırlanıp spreyleme yöntemiyle hem GDL 34 BC yüzeyine hem de GDL 25 BC yüzeyine spreyleme yöntemiyle yüklenmiştir. Şekil 4.21, 4.23, 4.25 ve 4.27'de GDL 34 BC elektrotunun sırasıyla APTES içermeyen ve %5, %10 %20 oranlarında APTES içeren yüzeylerinin SEM görüntüleri, Şekil 4.22, 4.24, 4.26 ve 4.28'de bu yüzeylerin EDS analizleri verilmiştir.

Şekil 4.21'de ticari katalizör Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyine ait SEM görüntüsünde yüzeye tutunan küp şeklindeki Pt ve karbon parçacıklarının varlığı belirgin bir şekilde görülmektedir. Polimer içermeyen katalizör çözeltisiyle sadece karbon ve platin elementi yüklemesi yapılan GDL yüzeyinde kısmen homojen bir görünüm elde edilmiştir.

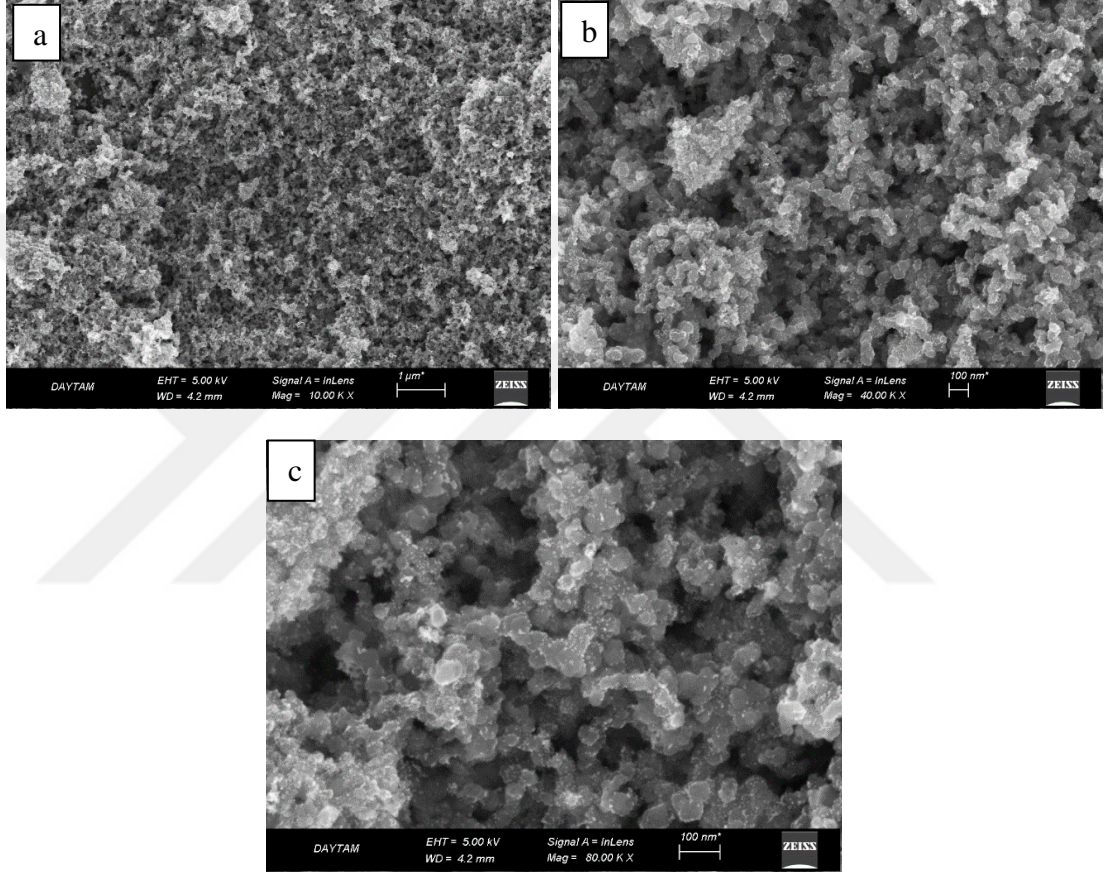


**Şekil 4.21.** APTES içermeyen Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 60000 büyütmedeki SEM görüntüleri



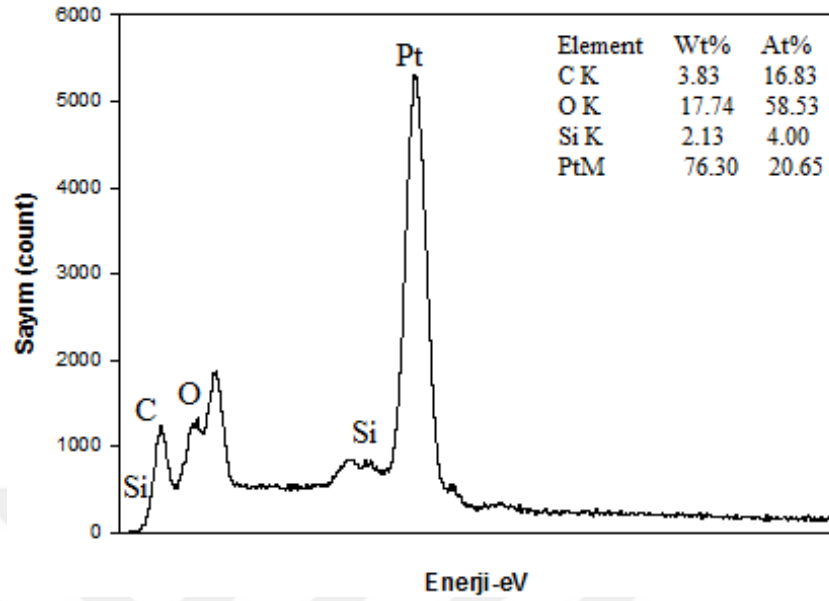
**Şekil 4.22.** Tanaka yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.22’de verilen GDL 34 BC elektrotuna ait EDS analizi sonucu yapıda bulunması beklenen C, Pt başta olmak üzere tüm elementlerin varlığı ispat edilmiştir. Hazırlanan katalizör çözeltisi yüzeye spreylemiş ve malzeme kaybı olmadan istenilen oranlarda yükleme yapılmıştır.



**Şekil 4.23.** %5 APTES polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 80000 büyütmedeki SEM görüntüleri

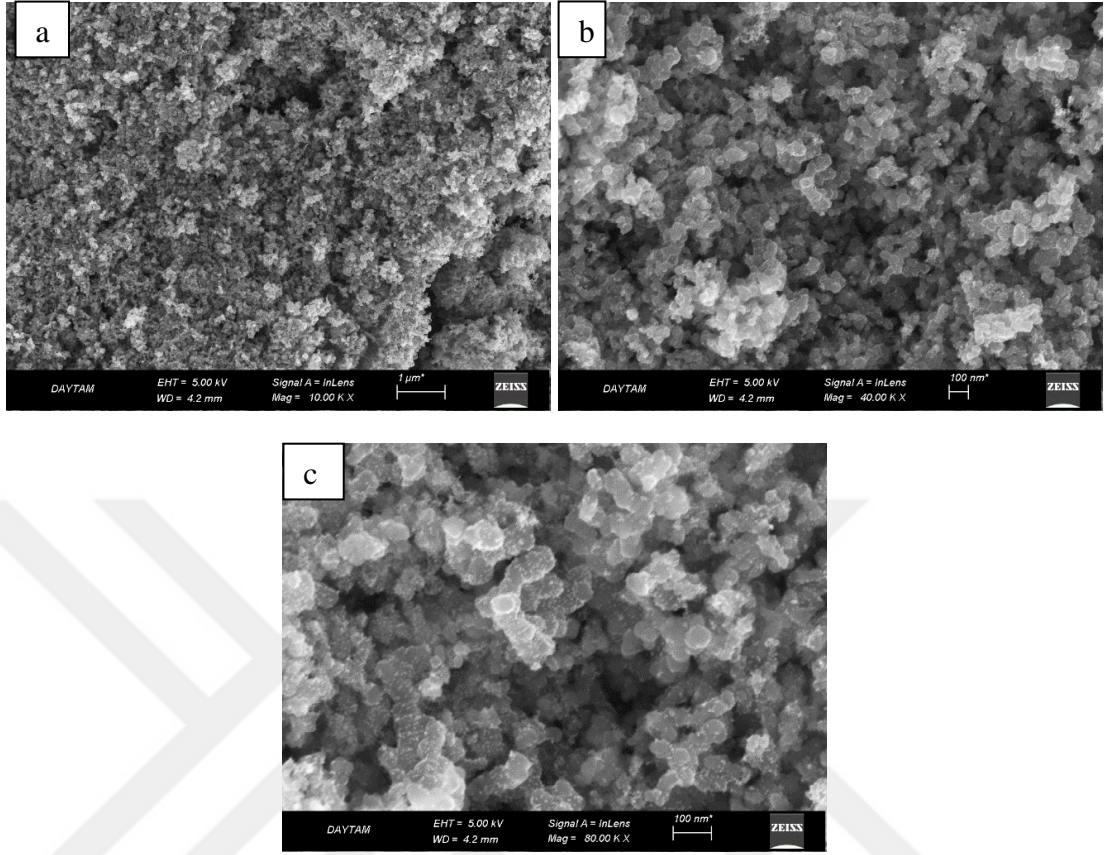
Şekil 4.23’de %5 oranında APTES içeren katalizör çözeltisinin GDL 34 BC yüzeyinde ki SEM görüntüsü verilmiştir. Çözeltideki polimer miktarının düşük olmasından dolayı karbon yapıları arasının dolmadığı boşluklar olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra analiz sonucundaki SEM görüntülerinden Pt parçacıklarının karbon yapıları üzerindeki varlığı açıkça görülmektedir.



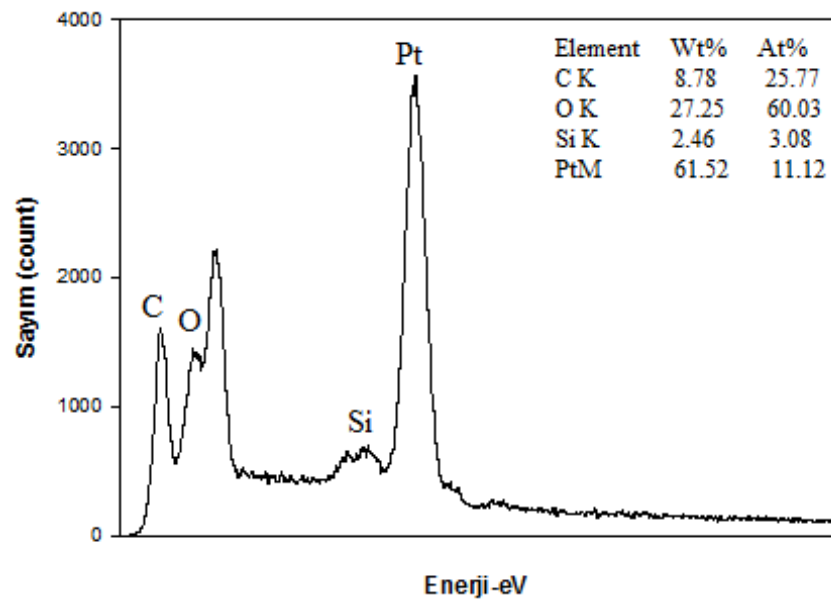
**Şekil 4.24.** %5 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.24'de GDL 34 BC yüzeyine %5 APTES içeren katalizör çözeltisine ait EDS analizi sonucu verilmiştir. Analiz sonucunda yüzeydeki Si elementi miktarının aynı GDL yüzeyine (GDL 34 BC) %5 PDMS yüklemesi yapılan Şekil 4.8'de verilen analiz ile karşılaştırıldığında oldukça fazla olduğu görülmektedir.

%10 APTES polimeri ilave edilerek hazırlanan yüzeyin SEM görüntüsü Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekilde yüzey boşluk yapılarının varlığına rağmen, karbon yapılar arasında daha yoğun bir polimer ağı görülmektedir. Pt taneciklerinin varlığı Şekil 4.25 (c)'de oldukça belirgin bir şekilde görülmektedir.

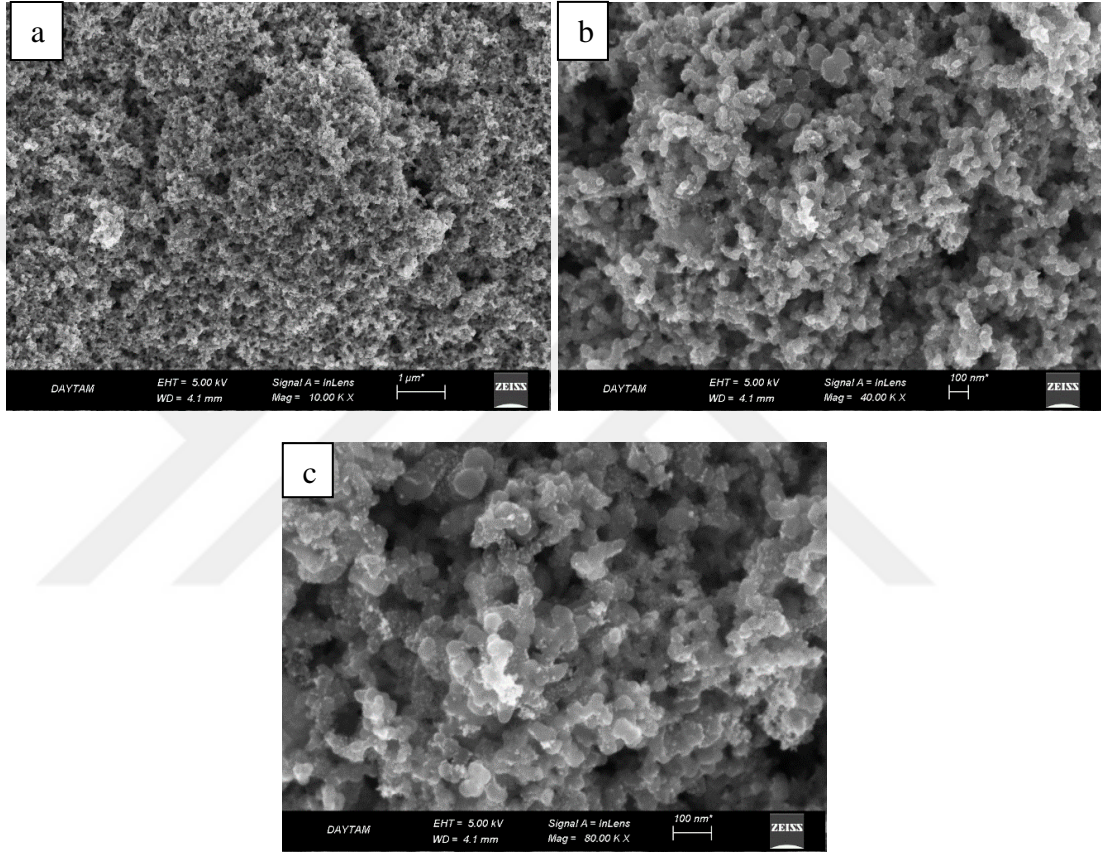


**Şekil 4.25.** %10 APTES polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 80000 büyütmedeki SEM görüntüleri



**Şekil 4.26.** %10 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

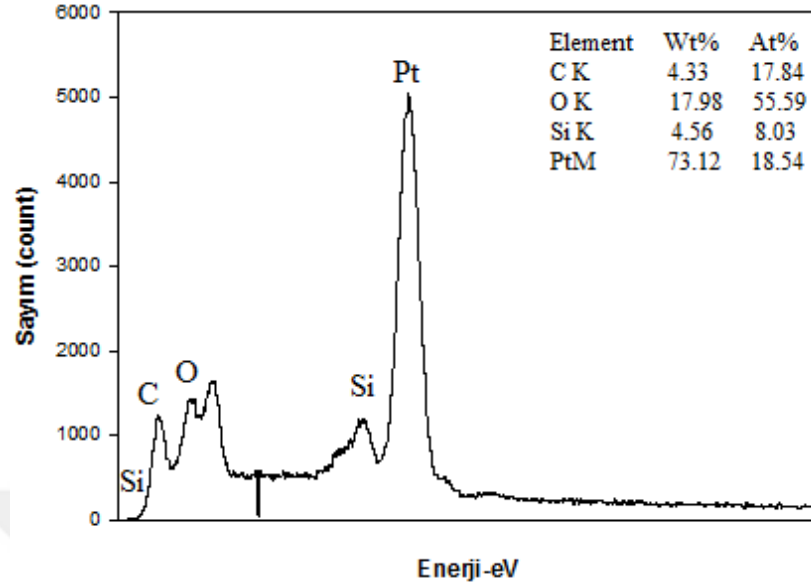
Şekil 4.26'daki %10 APTES polimeri içeren GDL 34 BC yüzeyine ait EDS analizi sonucu artan PDMS miktarıyla yüzeyde belirlenen Si elementinin yüzdesinin de arttığı ve ağırlıkça % 2,46 değerine ulaştığı görülmüştür. Ayrıca analiz sonucunda gözlenmesi beklenen C, O ve Si elementide EDS analizi sonucunda yüzeyde bulunmuştur.



**Şekil 4.27.** %20 APTES polimeri yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 80000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.27'de %20 APTES polimeri ilavesiyle hazırlanan GDL 34 BC yüzeylerinin SEM görüntüsü verilmiştir. Aynı yüzeyin EDS analiz sonucu yüzeydeki Si elementinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Bu silan gruplarının yüzey hidrofobikliğini artırması sonucu yüzeyin adezyon kuvvetini etkilediği ve şekilde görülen boşlukların oluştuğu düşünülmektedir.



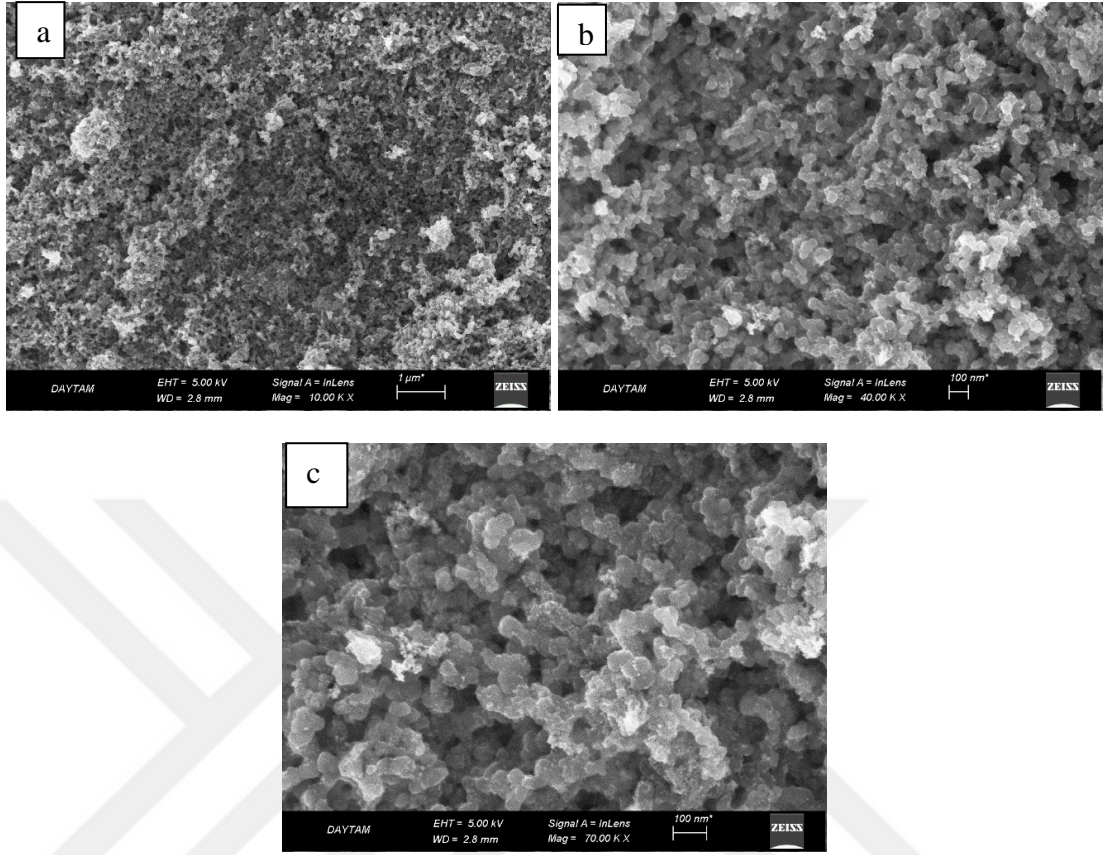


**Şekil 4.28.** %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeyinin EDS analizi

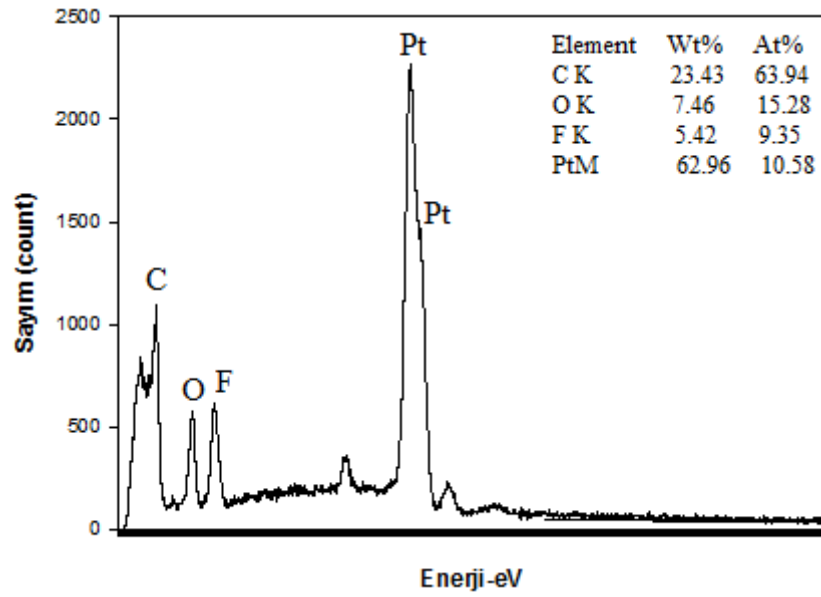
%20 APTES polimeri ilavesiyle hazırlanan katalizör çözeltisinin yüklenmediği GDL 34 BC yüzeyine ait EDS analiz sonucu Şekil 4.28’de gösterilmiştir. Analiz sonucu Si elementinin yüzeye yüksek oranda yüklendiği görülmektedir.

APTES polimeri aynı çözelti hazırlama tekniği kullanılarak aynı şartlar altında GDL 25 BC yüzeyine spreylenecek şekilde yüklenmiştir. Elde edilen elektrotların yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29, 4.31, 4.33 ve 4.35’de GDL 25 BC elektrotunun sırasıyla APTES içermeyen ve %5, %10 %20 oranlarında APTES içeren yüzeylerinin SEM görüntüleri, Şekil 4.30, 4.32, 4.34 ve 4.36’de bu yüzeylerin EDS analizleri verilmiştir.

Şekil 4.29’da APTES içermeyen GDL 25 BC yüzeyine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Bu yüzeyler aynı zamanda her MEA için anot katalizör tabakasını da oluşturmaktadır. Burada yapıdaki Pt/C tanecikleri açıkça görülmektedir. Şekilde gözlenen beyaz kümecikler platin aglomerasiyonuna atfedilmektedir.

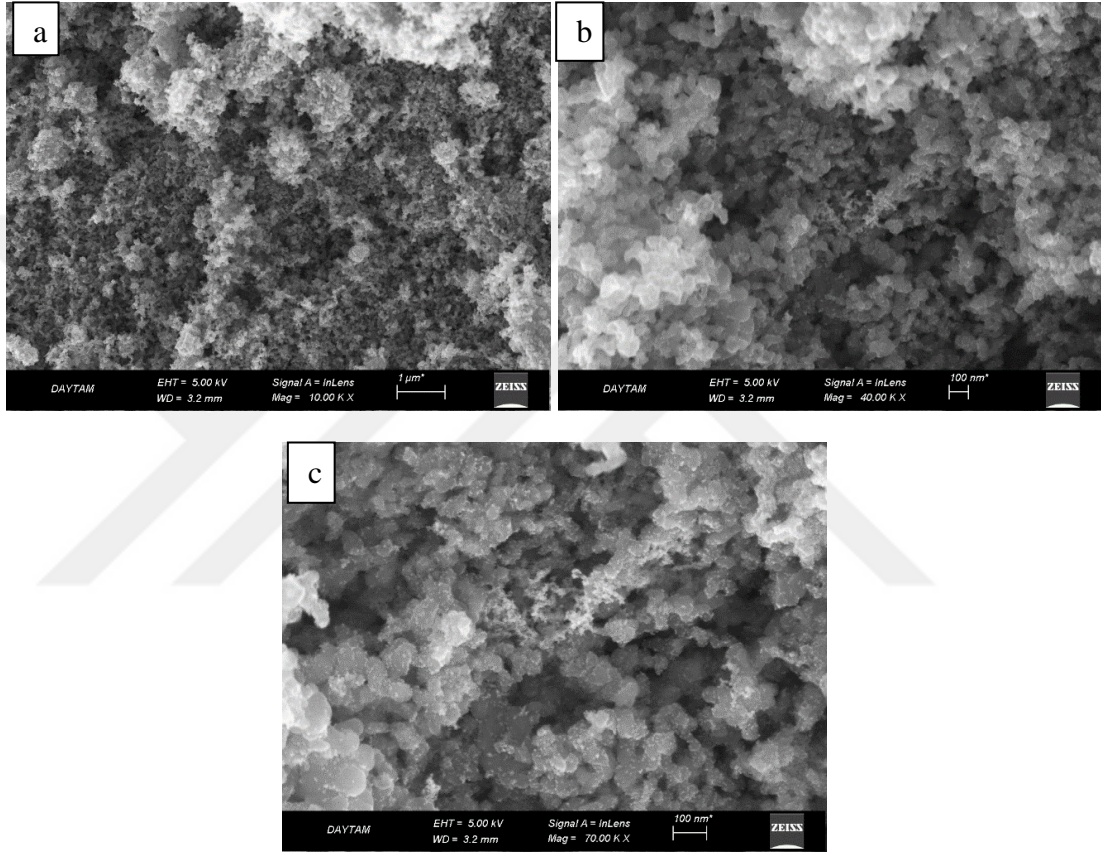


Şekil 4.29. APTES içermeyen Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri



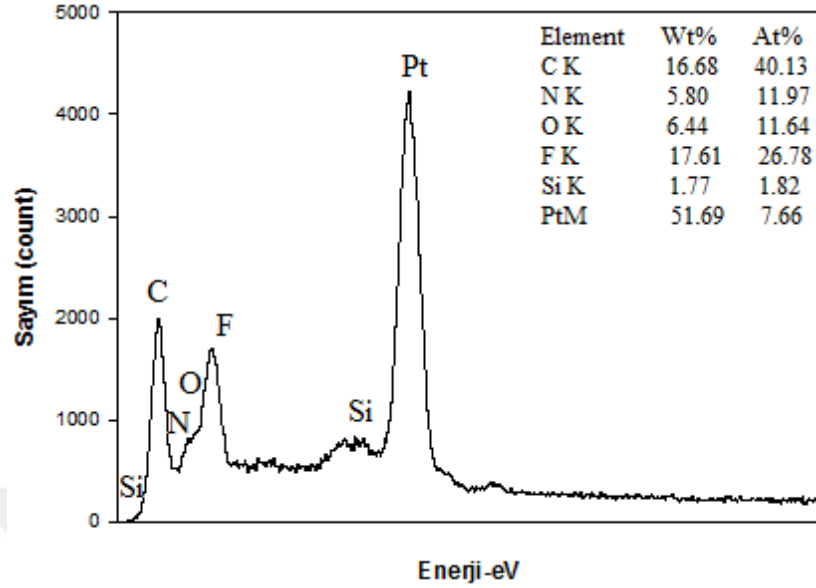
Şekil 4.30. Tanaka yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.30, APTES polimeri içermeyen GDL yüzeyinin EDS analizini göstermektedir. Tüm yüzeylerde olduğu gibi karakteristik Pt, C, F elementleri bu yüzeyde de elde edilmiştir. Karbon elementi kütlece % 23,43 Pt elementi kütlece %62,96 oranında elde edilmiştir. Yüzeyde hidrofobik bir polimer olmadığı için Si elementine rastlanmamıştır.



**Şekil 4.31.** %5 APTES polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri

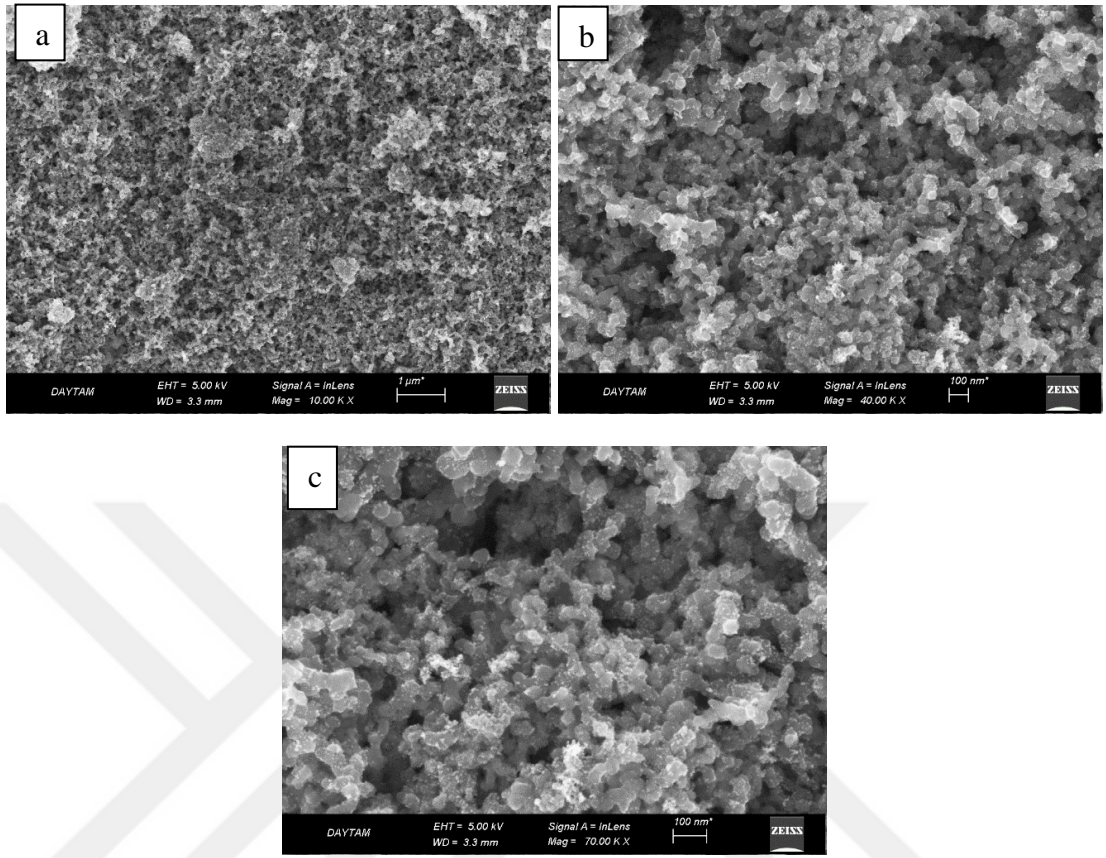
Şekil 4.31'deki SEM görüntülerinden yüzeydeki katalizör çözeltisi yüklemesinin istendiği kadar homojen olmadığı görülmektedir. Homojen bir kaplamanın sağlanamadığı bölgelerde elektron ve proton geçirgenliği direnci artmaktadır. Artan direnç ile birlikte bu bölgeler daha fazla ısınmaktadır. Bu ısı ile artan bölgesel sıcaklıklar iğne deliği (pinhole) oluşumlarına sebep olabilir (Kundu *et al.* 2006).



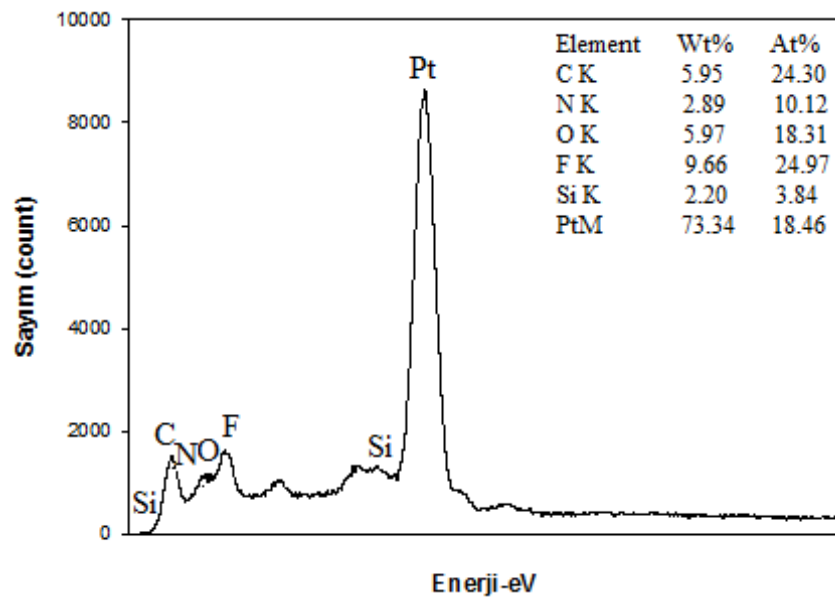
**Şekil 4.32.** %5 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.32, APTES polimeri ilave edilen yüzeyin EDS analiz sonucunu gösterir. APTES polimeri ilave edilmesine bağlı olarak Si elementi kütlece %1,77 oranında yüzeyde bulunmaktadır. Ayrıca yüzeyde APTES polimerinden kaynaklanan N elementi kütlece %5,8 oranında bulunmuştur. C, O, F ve Pt elementlerinin varlığı ısıpatlanmıştır.

Şekil 4.33'de %10 APTES içeren katalizör çözeltisinin GDL 25 BC yüzeyine yüklenmesiyle elde edilen katot elektrotuna ait SEM görüntüleri verilmektedir. Yüzey boyunca homojen olarak dağıtılan nano ölçekli gözenekler görünmektedir; her elektrot yüzeyine aynı miktarda katalizör yüklemesi ( $0,4 \text{ mg/cm}^2$ ) bize hemen hemen birbirine yakın gözenek boyutu ve sayısına sahip yüzeyleri sunmuştur. Böyle bir yüzey morfolojisi ve mikroyapı oldukça arzu edilir, çünkü reaktan moleküllerin elektrokimyasal olarak aktif bölgeler üzerinde iyi dağılımını sağlayabilen ve doymuş suyun üç fazlı sınırdan etkili bir şekilde çıkarılmasını kolaylaştıran birçok yol yani gözenek oluşmuştur.

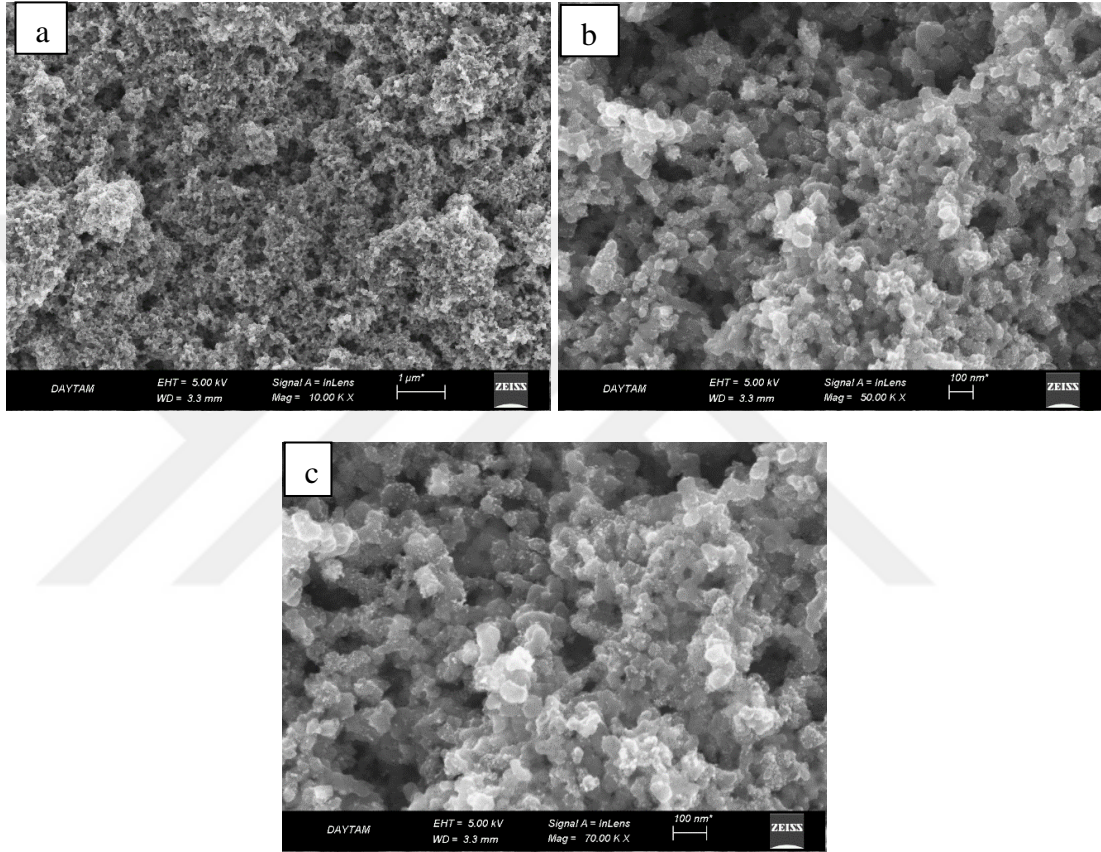


Şekil 4.33. %10 APTES polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri



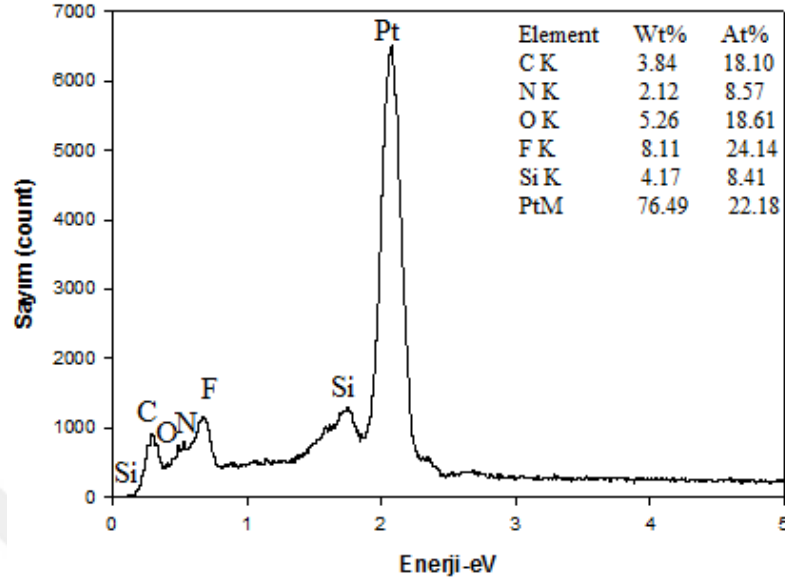
Şekil 4.34. %10 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.34, %10 APTES içeren yüzeyin EDS analiz sonucunu vermektedir. Artan APTES polimer miktarıyla yüzeydeki Si elementi yüzdesi de artmış %2,20 olmuştur. Yine APTES polimerinin amino gruplarından kaynaklanan N elementi yüzeyde gözlenmiştir.



**Şekil 4.35.** %20 APTES polimeri yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin (a) 10000 büyütmedeki (b) 40000 büyütmedeki (c) 70000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.35, içerisinde %20 APTES polimeri bulunduran GDL 25 BC yüzeyine ait SEM görüntüsünü vermektedir. Yüzeylerin gözenekli yapısı ve Pt/C taneciklerinin polimer ağı üstünde konumlanması buradan da açıkça görülmektedir. Şekilde ki beyaz noktalar Pt elementine atfedilmektedir.



**Şekil 4.36.** %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeyinin EDS analizi

Şekil 4.36’da GDL 25 BC yüzeyinde katalizöre ait Pt, C elementleri ve artan APTES miktarı ile %4.17 olan Si elementinin bulunduğu görülmektedir.

APTES polimerinin GDL 34 BC ve GDL 25 BC yüzeylerine farklı oranlarda ilave edilmesiyle elde edilen yüzey morfolojileri yukarıda gösterilmiştir. PDMS polimeri için varılan sonuçlar bu polimer için de gözlenmiştir. SEM görüntüleri iki yüzey içinde benzerlik göstermektedir. Tabiki GDL 25 BC yüzeylerinde, bu kağıdın hafif ve kırılğan yapısından dolayı deneysel hataların gözlenme olasılığı artmıştır. Ayrıca EDS analizi sonuçlarında APTES polimerinden kaynak olarak Si yüzdelерinin daha fazla olduğu gözlenmiştir.

#### 4.1.3. Gaz difüzyon tabakalarının temas açısı ölçüm sonuçları

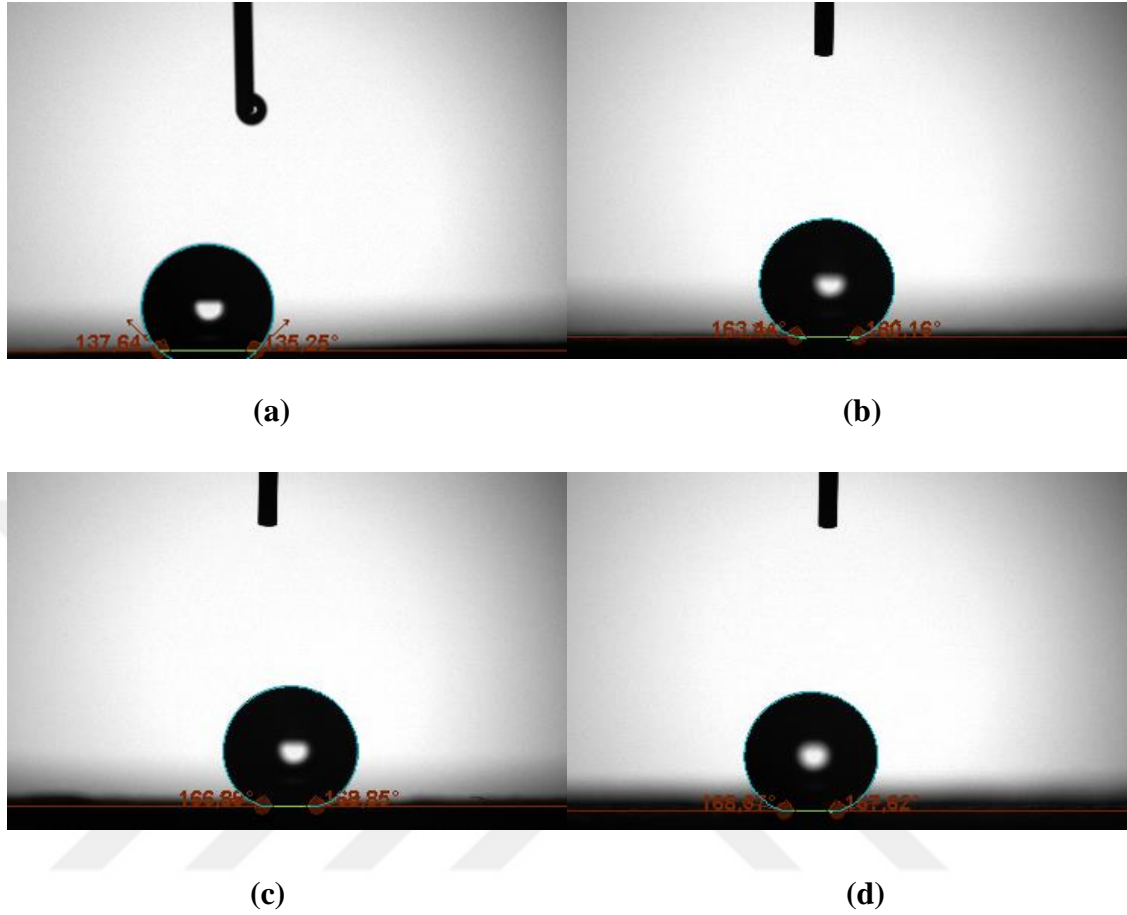
Temas açısı bir katının bir sıvıyla ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Bir katı yüzey ile bir sıvı arasındaki temas açısı sıfır derece ile 180° arasında olabilir. Temas açısının büyüklüğü, sıvının katı yüzeyinde dağılmasına bağlıdır. Sıvı ne kadar dağılmadan kalıyorsa o kadar büyük açı oluşur. Mükemmel bir ıslatma için temas açısının sıfır

derece olması gerekir. Bu durumda sıvı, katı yüzey üzerinde ince bir film halinde yayılır. Eğer açı  $90^\circ$ 'den küçük ise sıvının yüzeyi ıslattığı, eğer  $90^\circ$ 'den büyükse yüzeyi ıslatmadığı söylenebilir. Buna göre eğer katı ile sıvı arasındaki açı  $90^\circ$ 'den daha az ise bu yüzeylere hidrofilik yüzey,  $90^\circ$  veya daha fazla ise bu tür yüzeylere hidrofobik yüzey adı verilir.  $150^\circ$ 'den yüksek temas açısına sahip yüzeylere de süperhidrofobik yüzey denir. Hidrofobik yüzeylerde su damlası yüzeye yayılmaz ve küresel bir şekil alır. Hidrofilik yüzeylerde ise damla formunu koruyamaz ve yüzeye dağılır.

PEM yakıt pillerinde su yönetiminin önemi reaktif gazların GDL yüzeyine ulaşmasıyla ilgilidir. Eğer yüzeylerde aşırı miktarda su birikirse bu yüzeylerin bloke olmasına ve reaktanların GDL'ye ulaşıp difüzyonuna engel olur. Haliyle bu pil performansını olumsuz etkiler (Anderson *et al.* 2010). Bu nedenle GDL yüzeyleri hem aşırı su birikmesinin önüne geçecek kadar hidrofobik hem de iletkenliği sağlayacak kadar nemli olmalıdır.

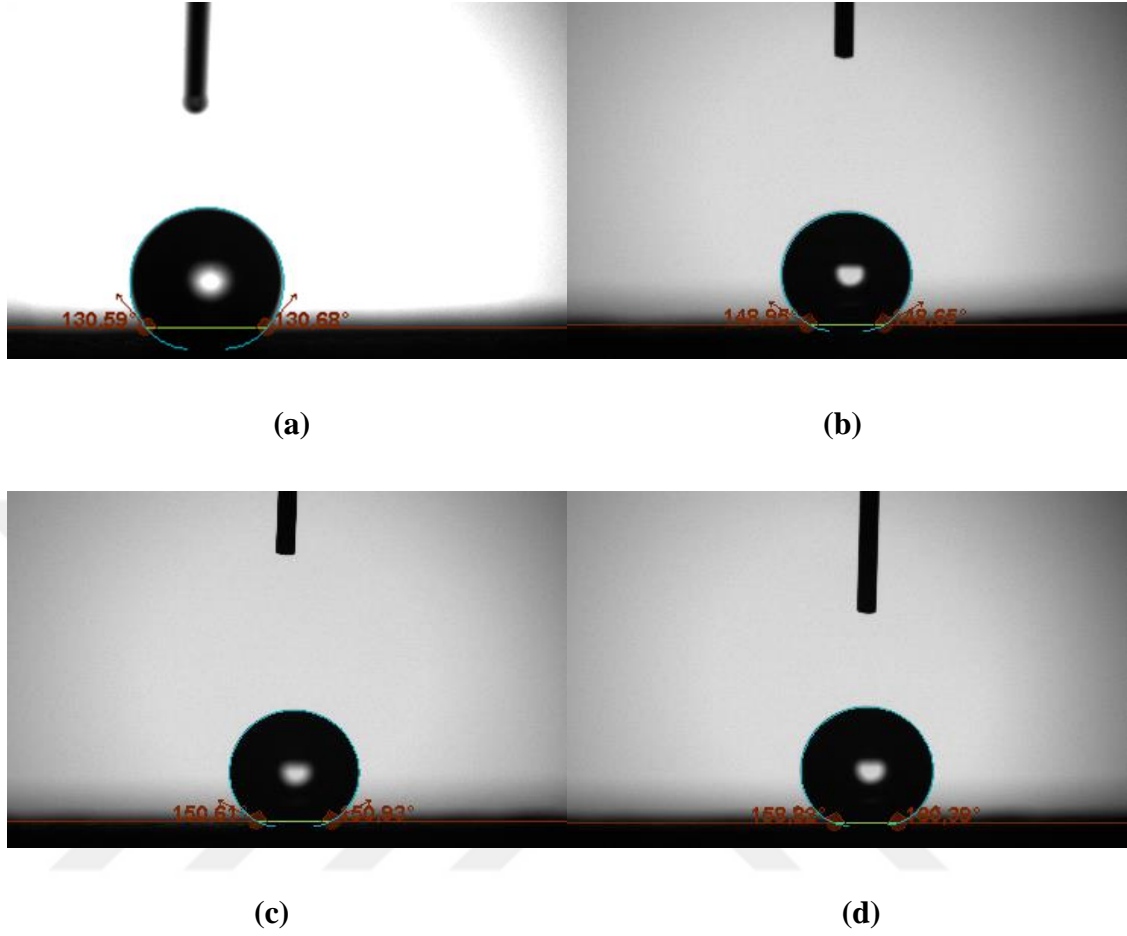
Bu çalışmada farklı polimerler kullanılarak farklı GDL yüzeylerine yükleme yapılarak hazırlanan her elektrodun temas açısı ölçümleri alınarak hidrofobik karakteristik özellikleri açısından birbirleriyle kıyaslaması yapılmıştır. Hazırlanan bütün elektrot yüzeylerinin oda sıcaklığında,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  ve  $70^\circ\text{C}$ 'de temas açısı ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40'da GDL 34 BC yüzeyine PDMS polimerinin farklı miktarlarda eklenmesiyle elde edilen elektrot yüzeylerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir.





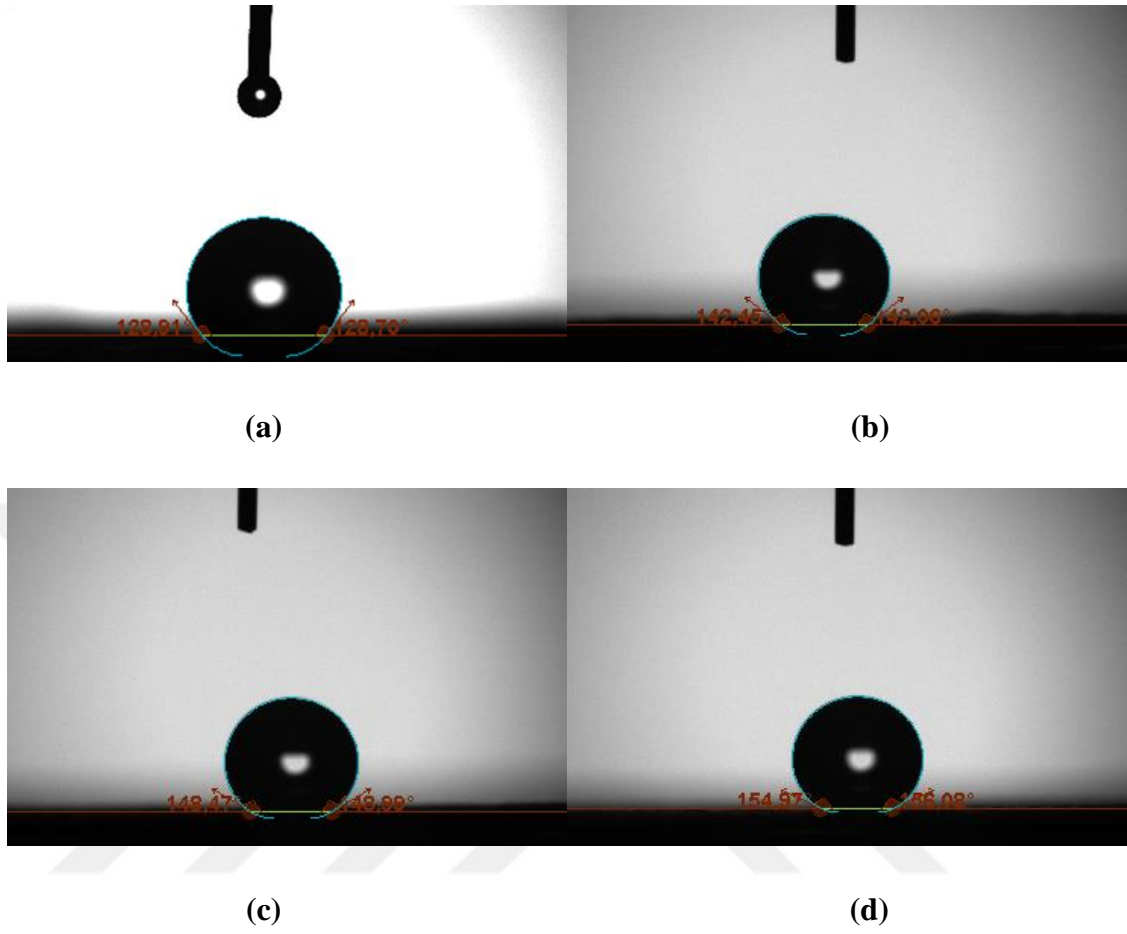
**Şekil 4.37.** a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında ki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.37’de oda sıcaklığında PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 34 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 136,44°, 161,8°, 167,87° ve 168,24° olarak elde edilmiştir. Artan PDMS miktarıyla temas açısının yani yüzey hidrofobikliğin artması beklenen bir sonuçtur. Katalizör çözeltisi yüklenen tüm yüzeylerin temas açıları 150°C’nin üzerinde olup süperhidrofobik karakter sergilemektedirler.



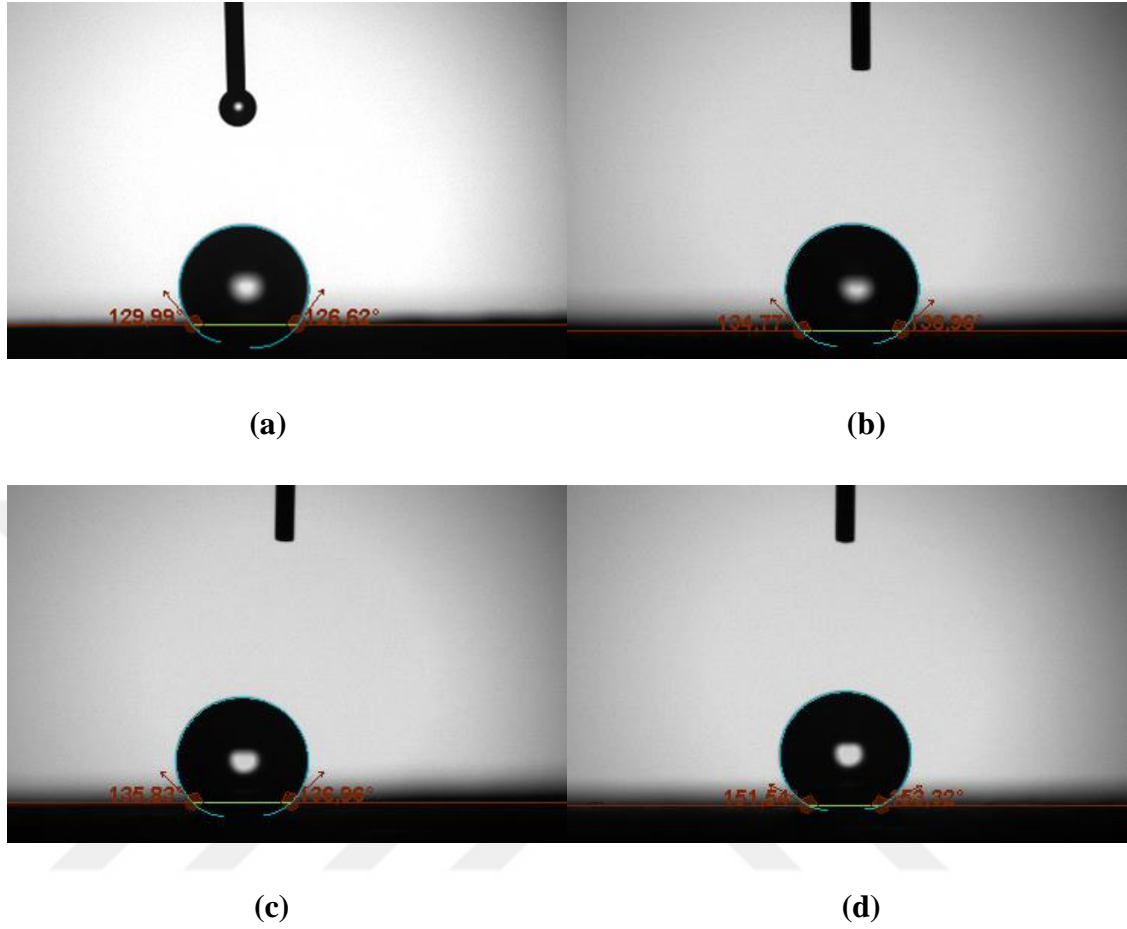
**Şekil 4.38.** a) PDMS içermeyen %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 50°C'deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.38'de 50°C'de PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 34 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 130,63°, 148,8°, 150,77° ve 159,60° olarak elde edilmiştir. PDMS miktarının çözeltideki miktarı arttıkça yüzey hidrofobikliği artmıştır. Artan temas açısı değerleri bunu kanıtlamaktadır.



**Şekil 4.39.** a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 60°C deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.39'da 60°C'de PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 34 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 128,80°, 142,25°, 148,73° ve 155,52° olarak elde edilmiştir. PDMS miktarının çözeltideki artan yüzdesi yüzey hidrofobikliğini de arttırmıştır.



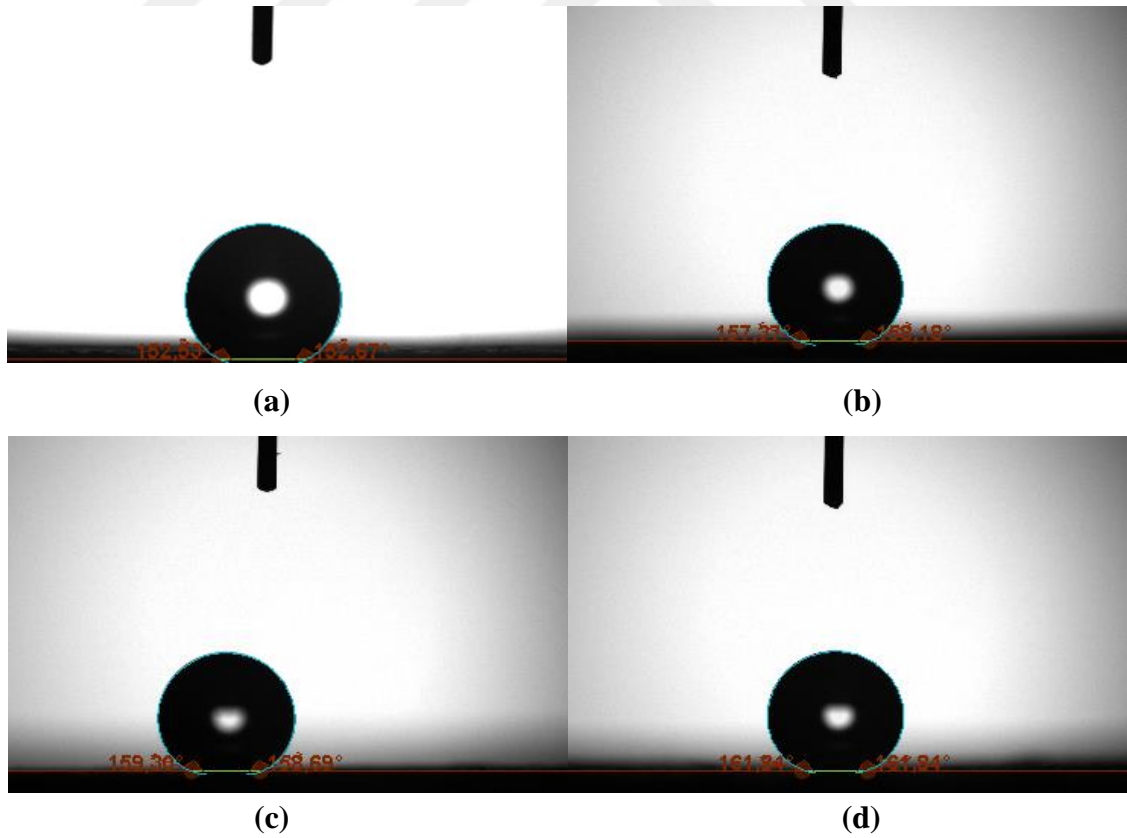
**Şekil 4.40.** a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 70°C deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.40'da 70°C'de PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 34 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 128,30°, 135,86°, 136,39° ve 152,43° olarak elde edilmiştir. PDMS polimerinin oda sıcaklığında, 50°C ve 60°C'de verdiği sonuçlar gibi 70°C sıcaklıkta da artan PDMS miktarıyla temas açısı değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu dört farklı sıcaklık kendi arasında artan sıcaklığın hidrofobikliğe olan etkisi açısından kıyaslanırsa; sıcaklık artışının su damlasının yüzeyde yayılmasını kolaylaştırıp hidrofobikliği azalttığı görülmüştür. PDMS molekülünün farklı yüzdeler ile yüklendiği GDL 34 BC yüzeylerinin farklı sıcaklıklarda alınan temas açısı ölçüm sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Farklı sıcaklıklarda PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları

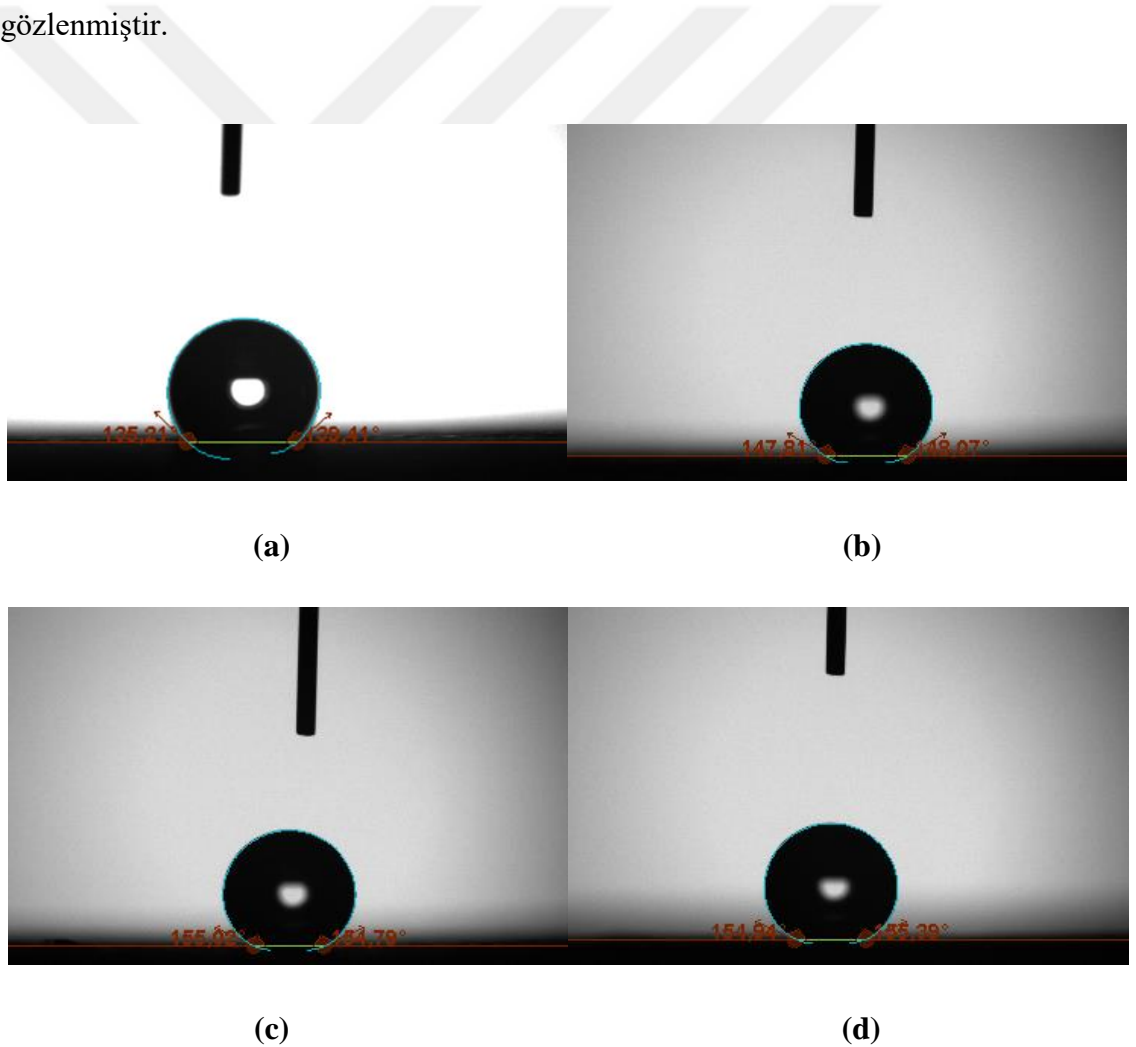
Sıcaklıklar	PDMS içermeyen yüzey	%5 PDMS içeren yüzey	%10 PDMS içeren yüzey	%20 PDMS içeren yüzey
Oda sıcaklığı	136,44	161,8	167,87	168,24
50°C	130,63	148,8	150,77	159,60
60°C	128,80	142,25	148,73	155,52
70°C	128,30	135,86	136,39	152,43

Şekil 4.41, 4.42, 4.43 ve 4.44'da GDL 25 BC yüzeyine PDMS polimerinin farklı miktarlarda eklenmesiyle elde edilen elektrot yüzeylerinin sırasıyla oda sıcaklığında, 50°C, 60°C ve 70°C'deki temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir.



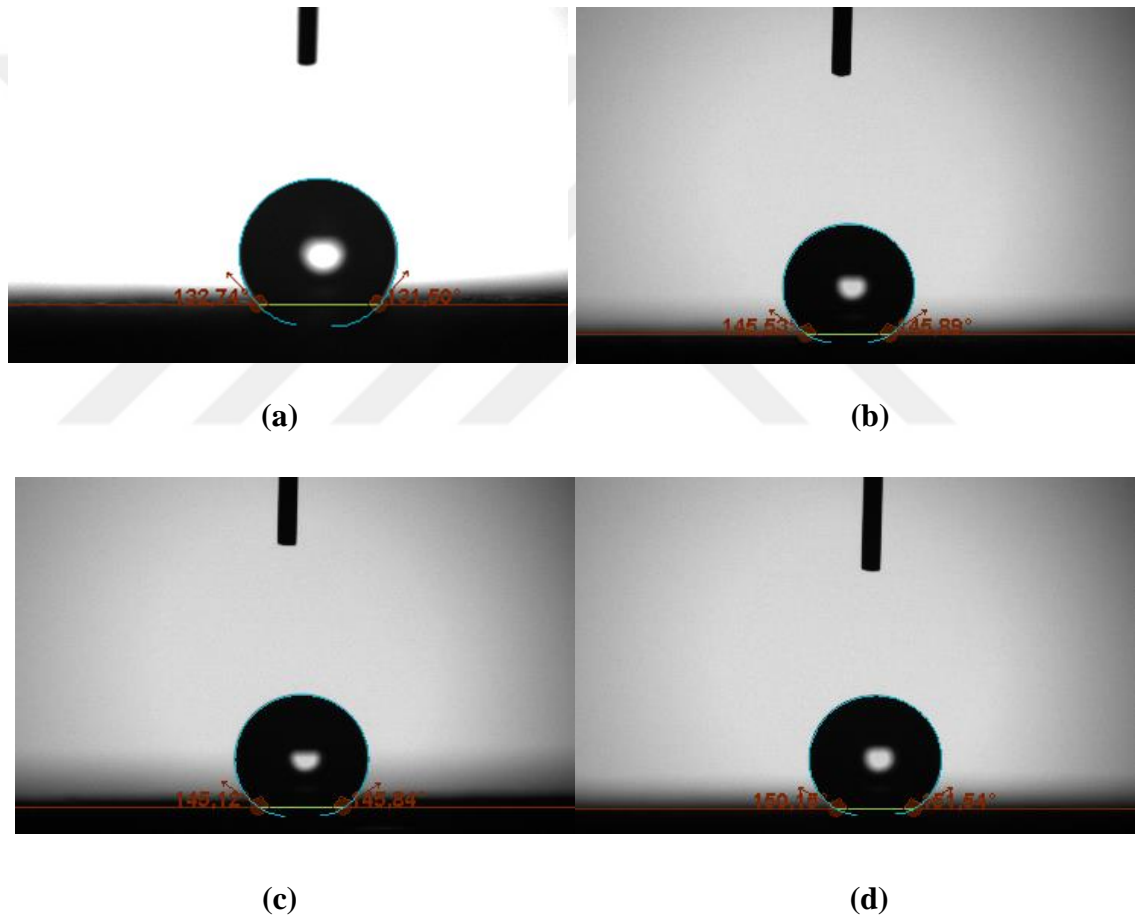
**Şekil 4.41.** a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında ki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.41’de oda sıcaklığında PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 25 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 152,60°, 157,77°, 158,99° ve 161,84° olarak elde edilmiştir. Artan PDMS miktarıyla temas açısının yani yüzey hidrofobikliğin artması beklenen bir sonuçtur. Katalizör çözeltisi yüklenen tüm yüzeylerin temas açıları 150°C’nin üzerinde olup süperhidrofobik karakter sergilemektedirler. Bu sonuçlar aynı polimerin yüklendiği Şekil 4.37’de verilen GDL 34 BC yüzeylerinin temas açısı sonuçlarıyla kıyaslanacak olursa; GDL 25 BC de aynı GDL 34 BC gibi süperhidrofobik karakter sergilemiştir. Yalnız ölçülen temas açıları değerlerinde biraz düşüş gözlenmiştir.



**Şekil 4.42.** a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 50°C deki temas açısı ölçümleri

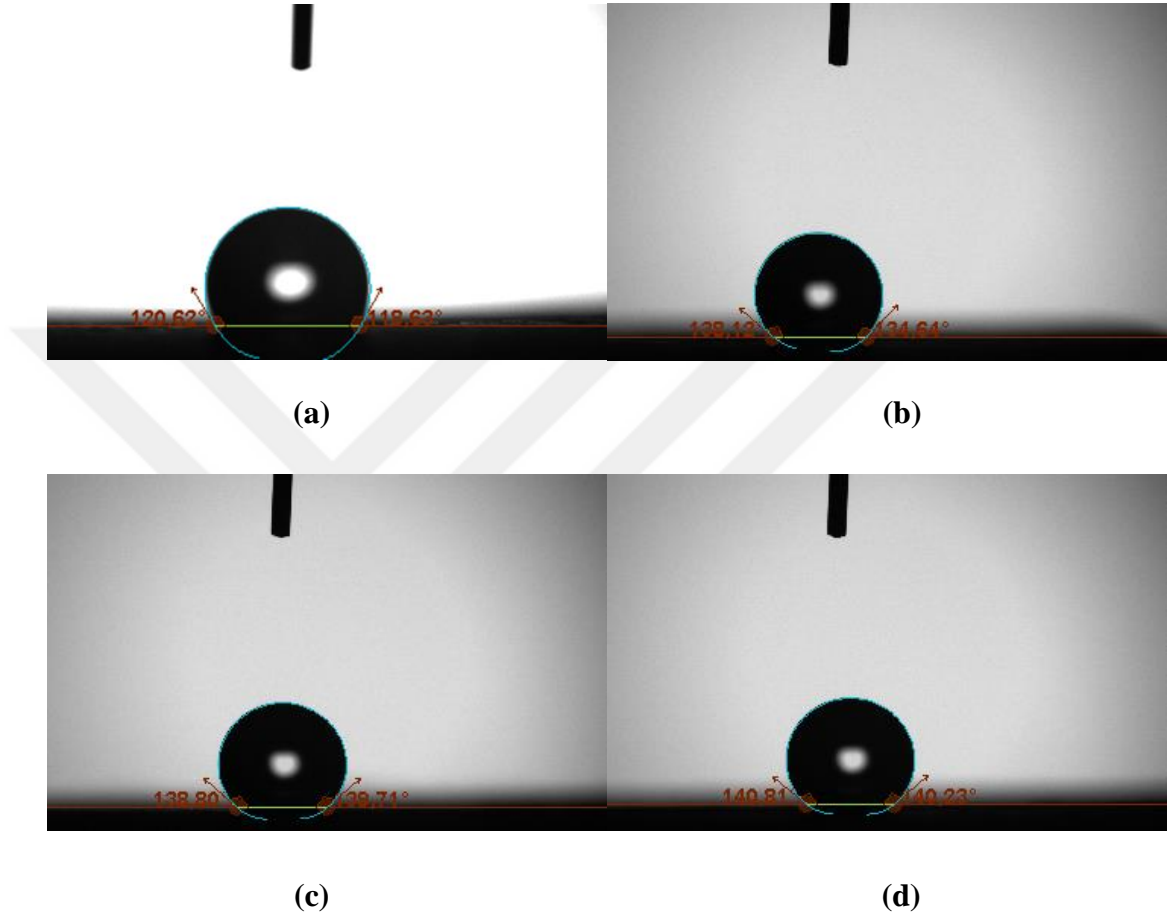
Şekil 4.42'de 50°C'de PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 25 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 137,31°, 148,39°, 154,90° ve 155,16° olarak elde edilmiştir. Çözeltiye eklenen PDMS miktarı arttıkça temas açısı değerlerinin arttığı görülmektedir. PDMS polimerinin artan oranıyla paralel olarak yüzey hidrofobikliğin de arttığı görülmektedir. Kütlece %20 PDMS yüklenen yüzey en yüksek temas açısı değerini vermiştir.



**Şekil 4.43.** a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 60°C'deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.43'de 60°C'de PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 25 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Diğer tüm yüzeylerde olduğu gibi bu yüzeyler içinde katalizör çözeltisindeki polimer

miktarı arttıkça yüzey hidrofobikliğin arttığı görülmüştür. Yüzey temas açıları sırasıyla 132,12°, 145,27°, 145,48° ve 150,84° olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.44.** a) PDMS içermeyen b) %5 PDMS yüklenen c) %10 PDMS yüklenen d) %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 70°C'deki temas açısı ölçümleri

PDMS polimeri içeren son analiz de Şekil 4.44'de gösterilen farklı oranlarda PDMS içermeyen, %5, %10 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltileri için 70°C'de yapılan temas açısı ölçümüdür. Sıcaklık artışı yüzey hidrofobikliğini azaltmıştır. Artan sıcaklık yüzeye aktarılan su damlalarının yüzeye daha kolay tutunmasını sağlamıştır. Şekil 4.44'e göre sonuçlar 119,62°, 136,38°, 139,25° ve 140,52° olarak elde edilmiştir.

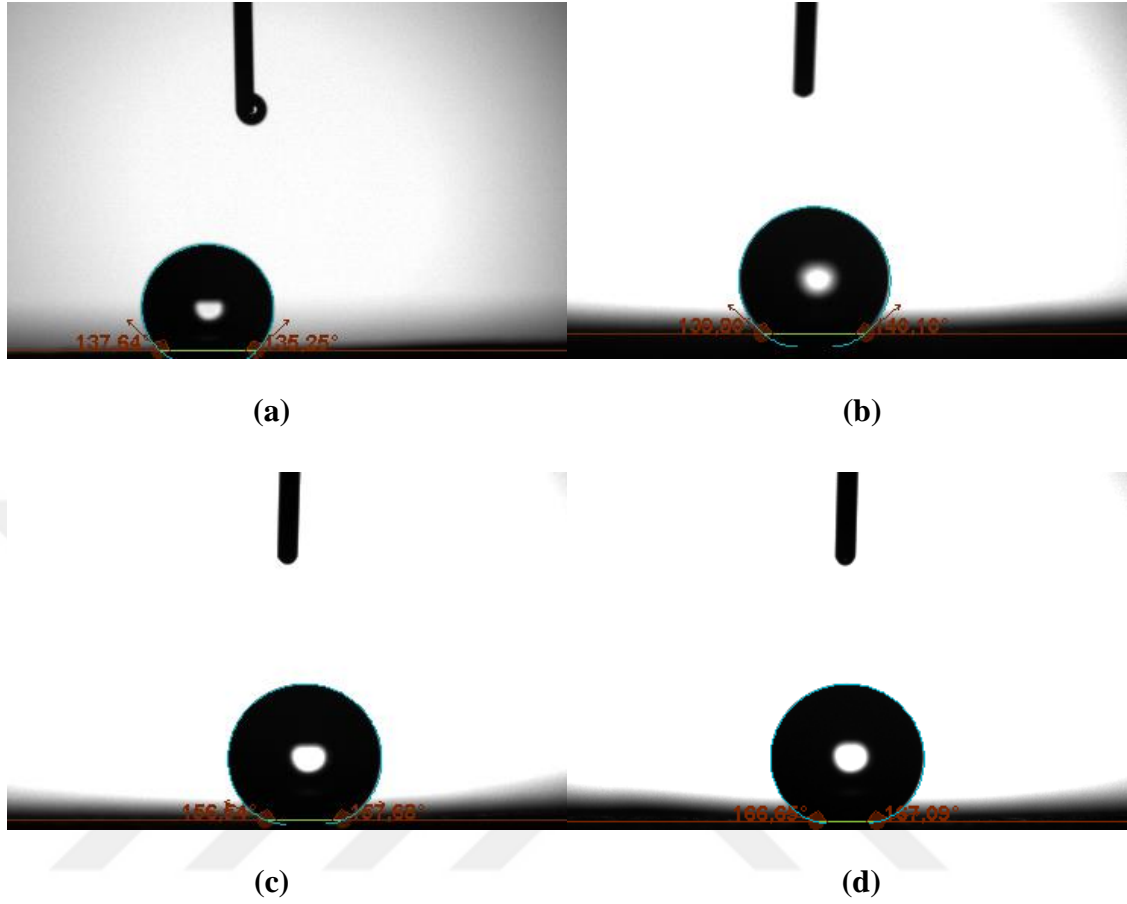


**Çizelge 4.2.** Farklı sıcaklıklarda PDMS yüklenmeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları

Sıcaklıklar	PDMS içermeyen yüzey	%5 PDMS içeren yüzey	%10 PDMS içeren yüzey	%20 PDMS içeren yüzey
Oda sıcaklığı	152,60	157,77	158,99	161,84
50°C	137,31	148,39	154,90	155,16
60°C	132,12	145,27	145,48	150,84
70°C	119,62	136,38	139,25	140,52

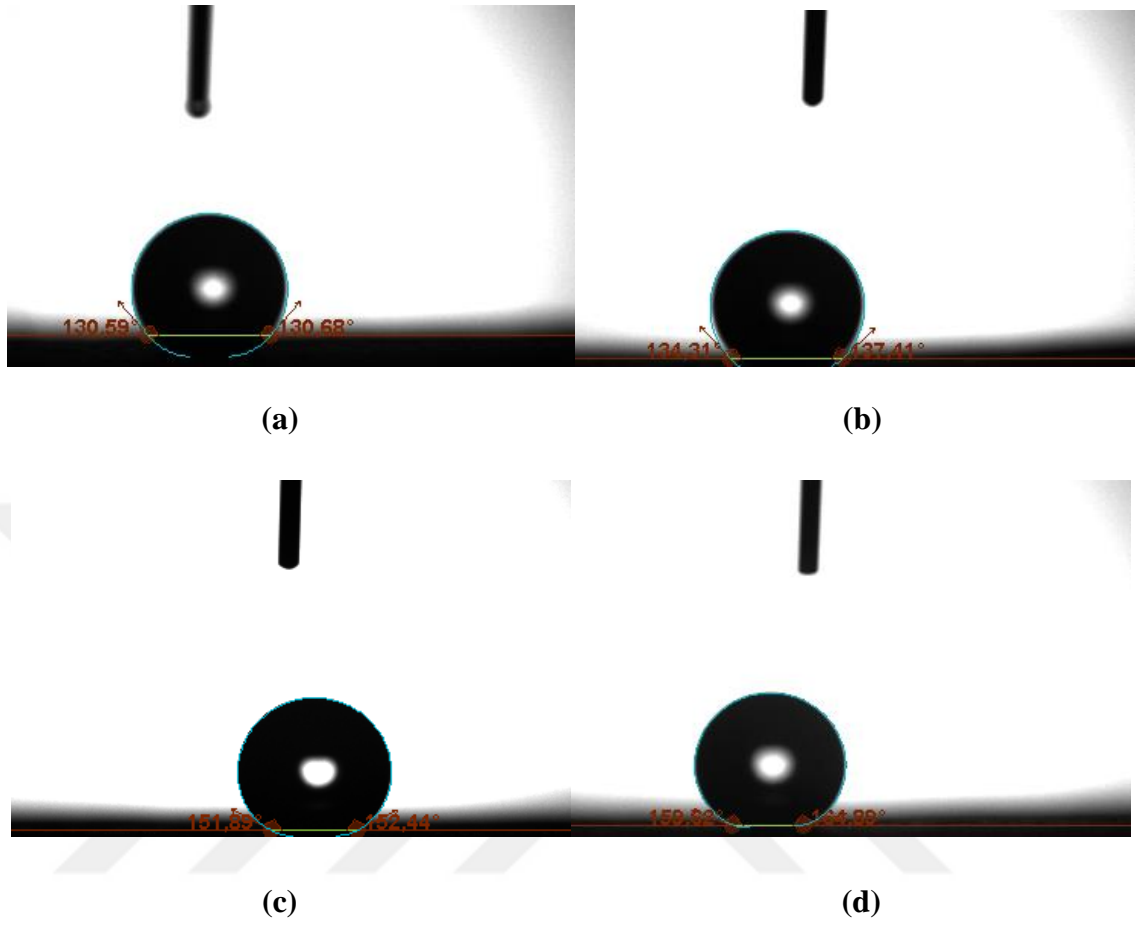
Çizelge 4.2, PDMS polimeri için farklı miktarlarda yükleme yapılan yüzeylerin farklı sıcaklıklarda alınan temas açısı ölçüm sonucunu göstermektedir. Artan sıcaklığın yüzey hidrofobikliğinde bir azalmaya sebep olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, polimerin hidrofobik özellikteki Si-CH<sub>3</sub> karakteristik bağlarının sıcaklık etkisiyle hidrofilik karakterdeki Si-OH bağlarıyla yer değiştirmesidir (Karapanagiotis *et al.* 2014).

APTES polimerinin de oda sıcaklığında, 50°C, 60°C ve 70°C’de temas açısı ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.45, 4.46, 4.47 ve 4.48’de GDL 34 BC yüzeyine APTES polimerinin farklı miktarlarda eklenmesiyle elde edilen elektrot yüzeylerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir.



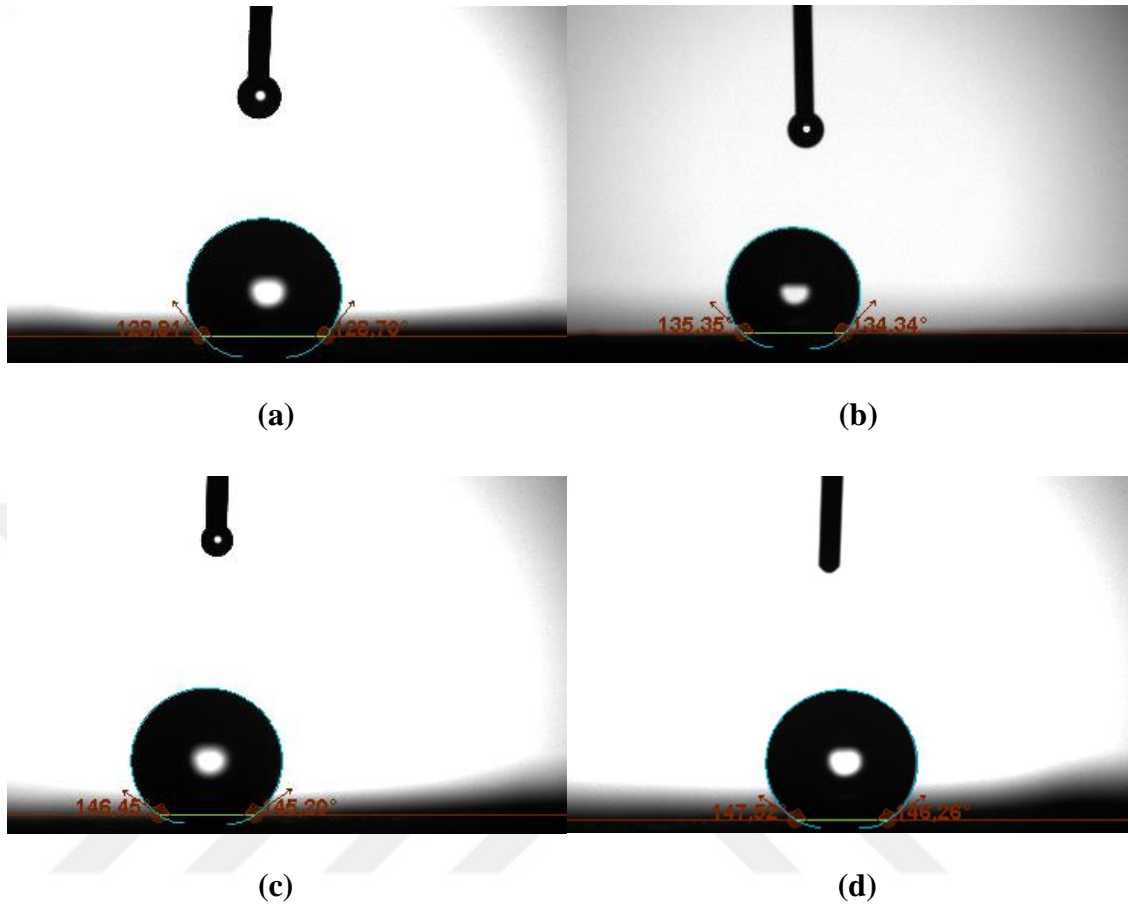
**Şekil 4.45.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında ki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.45'de oda sıcaklığında APTES içermeyen, %5, %10 ve %20 APTES içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 34 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 136,44°, 139,05°, 157,11° ve 166,87° olarak elde edilmiştir. %10 ve %20 APTES içeren yüzeyler oda sıcaklığında süperhidrofobik yapı sergilemektedir.



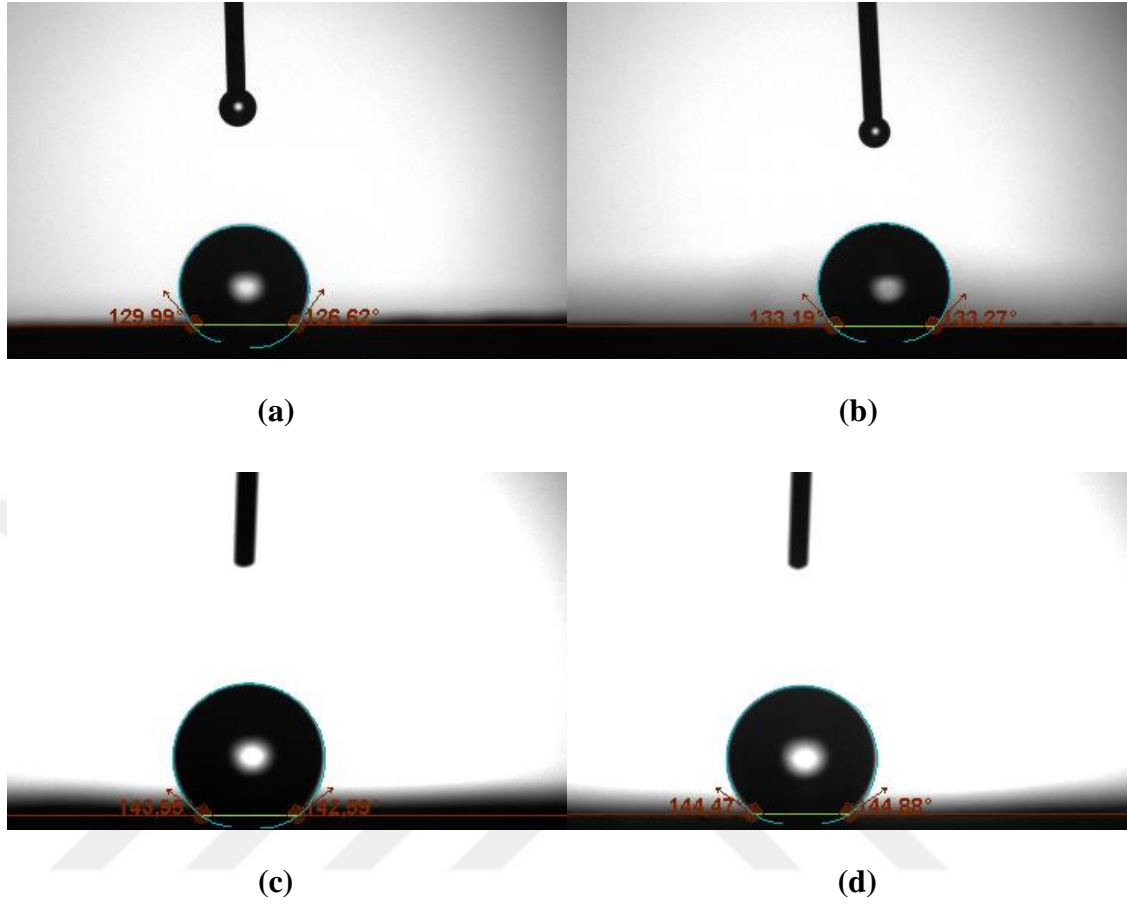
**Şekil 4.46.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 50°C deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.46'da 50°C'de GDL 34 BC elektrotu üzerine hazırlanan APTES içermeyen katalizör çözeltisi için temas açısı 130,63°, %5 APTES içeren katalizör çözeltisi için 135,86°, %10 APTES içeren katalizör çözeltisi için 152,16° ve %20 APTES içeren katalizör çözeltisi için temas açısı 162,25° olarak ölçülmüştür. %10 ve %20 APTES içeren elektrotların 50°C'de süperhidrofobik özellik göstermektedir.



**Şekil 4.47.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 60°C deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.47’de 60°C’de APTES içermeyen, %5, %10 ve %20 APTES içeren katalizör çözeltileri yüklenen GDL 34 BC elektrotlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey temas açıları sırasıyla 128,80°, 134,80°, 145,03° ve 146,89° olarak elde edilmiştir. Artan APTES polimeri miktarıyla ölçülen temas açısı değerlerinin arttığı görülmektedir. Ancak artan sıcaklığın etkisiyle temas açısı değerleri azalmıştır. Süperhidrofobik özellik gösteren yüzeyler hidrofobik özellik sergilemeye başlamıştır.



**Şekil 4.48.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) 20% APTES yüklenen GDL 34 BC yüzeylerinin 70°C'deki temas açısı ölçümleri

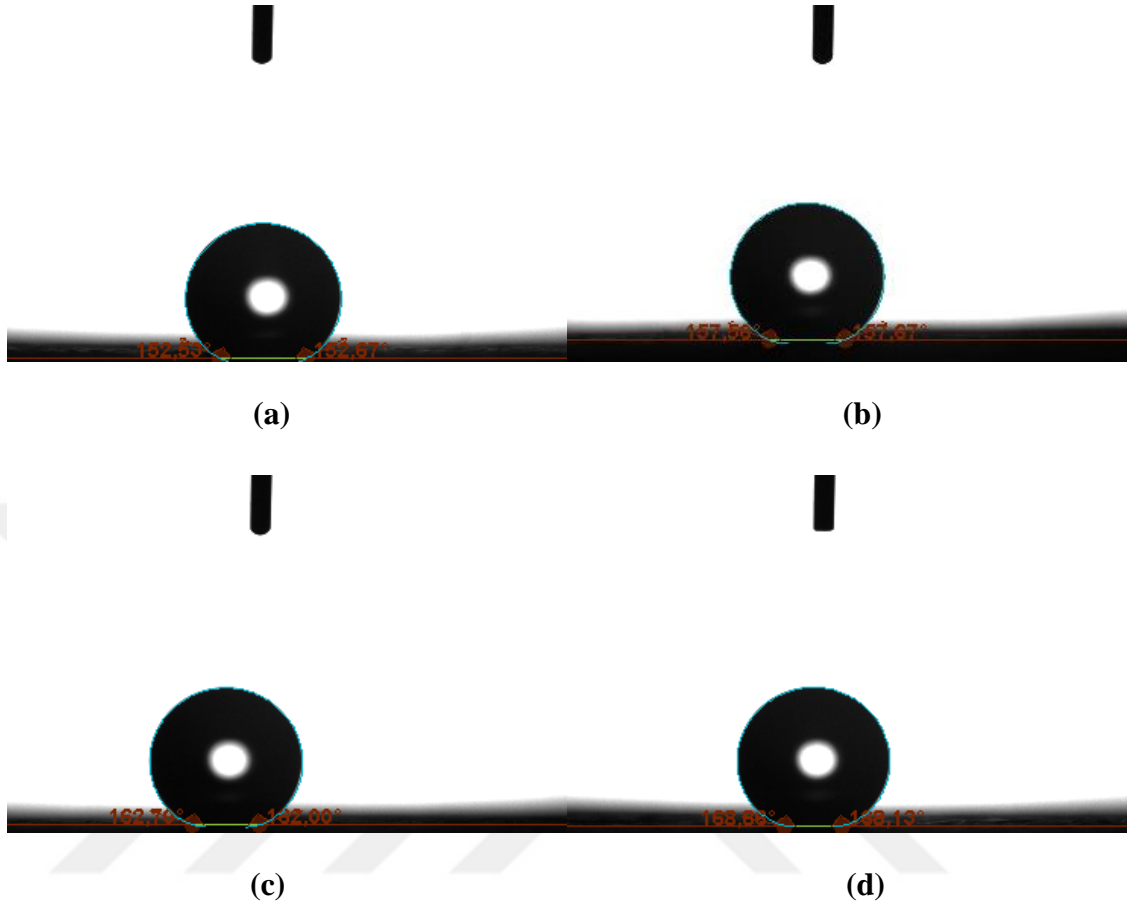
Şekil 4.48, 70°C'de GDL 34 BC elektrotuna yüklenen APTES içermeyen, %5, %10 ve %20 APTES içeren katalizör çözeltilerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Sonuçlar sırasıyla 128,30°, 133,10°, 143,27° ve 144,67° olarak ölçülmüştür. Diğer gruplarda da olduğu gibi APTES polimeri içinde sıcaklığın yüzeyin hidrofobik karakterinin üzerinde önemli derecede etkin olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.3.** Farklı sıcaklıklarda APTES yüklenmeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 34 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları

Sıcaklıklar	APTES içermeyen yüzey	%5 APTES içeren yüzey	%10 APTES içeren yüzey	%20 APTES içeren yüzey
Oda sıcaklığı	136,44	139,05	157,11	166,87
50°C	130,63	135,86	152,16	162,25
60°C	128,80	134,80	145,03	146,89
70°C	128,30	133,10	143,27	144,67

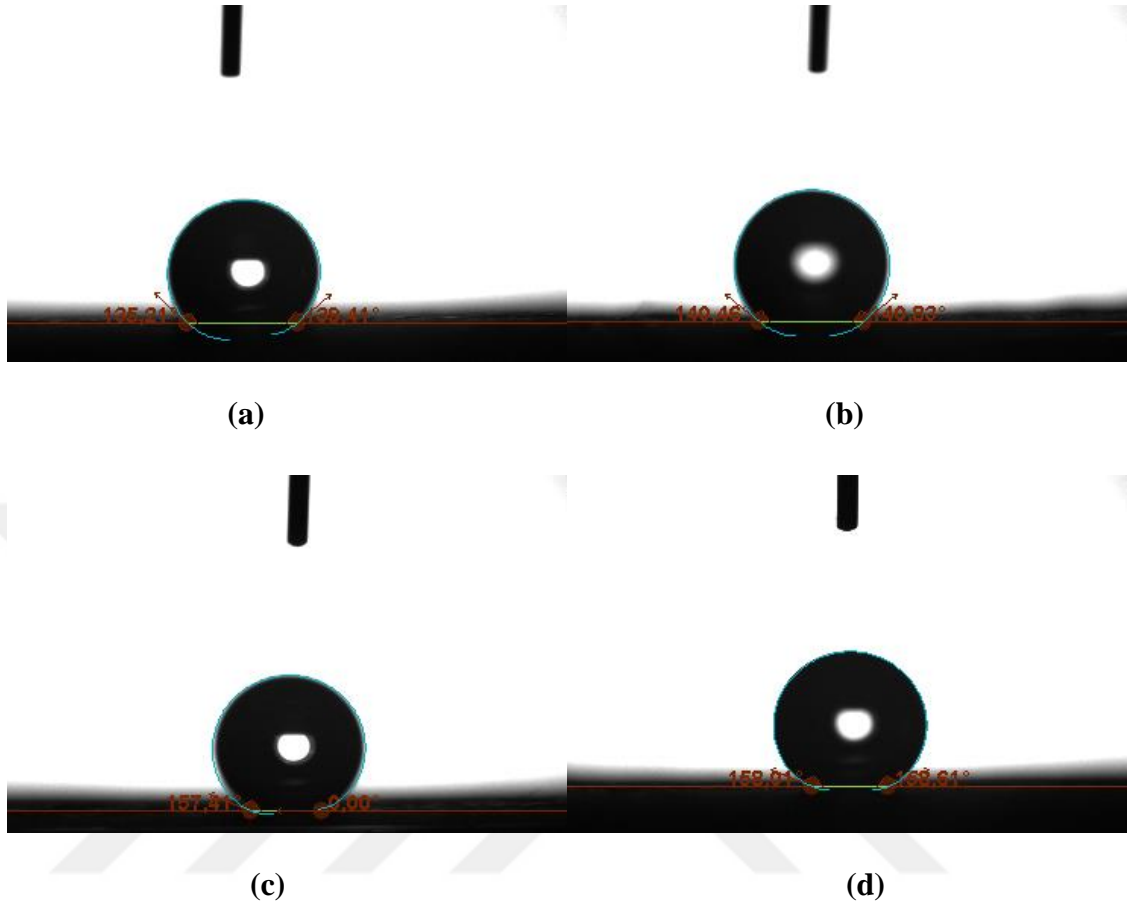
Çizelge 4.3’de APTES polimeri içermeyen %5, %10 ve %20 oranlarında APTES polimeri eklenerek hazırlanan GDL 34 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında, 50°C, 60°C ve 70°C’deki temas açısı ölçüm sonuçları verilmektedir. Sıcaklığın yüzey hidrofobikliğine etkisi azalan temas açısı değerleriyle görülmektedir. Yüzeyler süperhidrofobik özellik sergilese bile sıcaklık etkisiyle yüzey kimyasının ve morfolojisinin değişmesi aynı yüzeyin süperhidrofilik özellik göstermesine sebep olur (Li *et al.* 2014).

GDL 34 BC yüzeyine yükleme yapılan aynı şartlar ve laboratuvar koşullarında aynı prosedürle hazırlanan kimyasal katalizör çözeltileri GDL 25 BC yüzeyine de yüklenmiştir. Oda sıcaklığında, 50°C, 60°C ve 70°C’de temas açısı ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.49, 4.50, 4.51 ve 4.52’de GDL 25 BC yüzeyine APTES polimerinin farklı miktarlarda eklenmesiyle elde edilen elektrot yüzeylerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir.



**Şekil 4.49.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında ki temas açısı ölçümleri

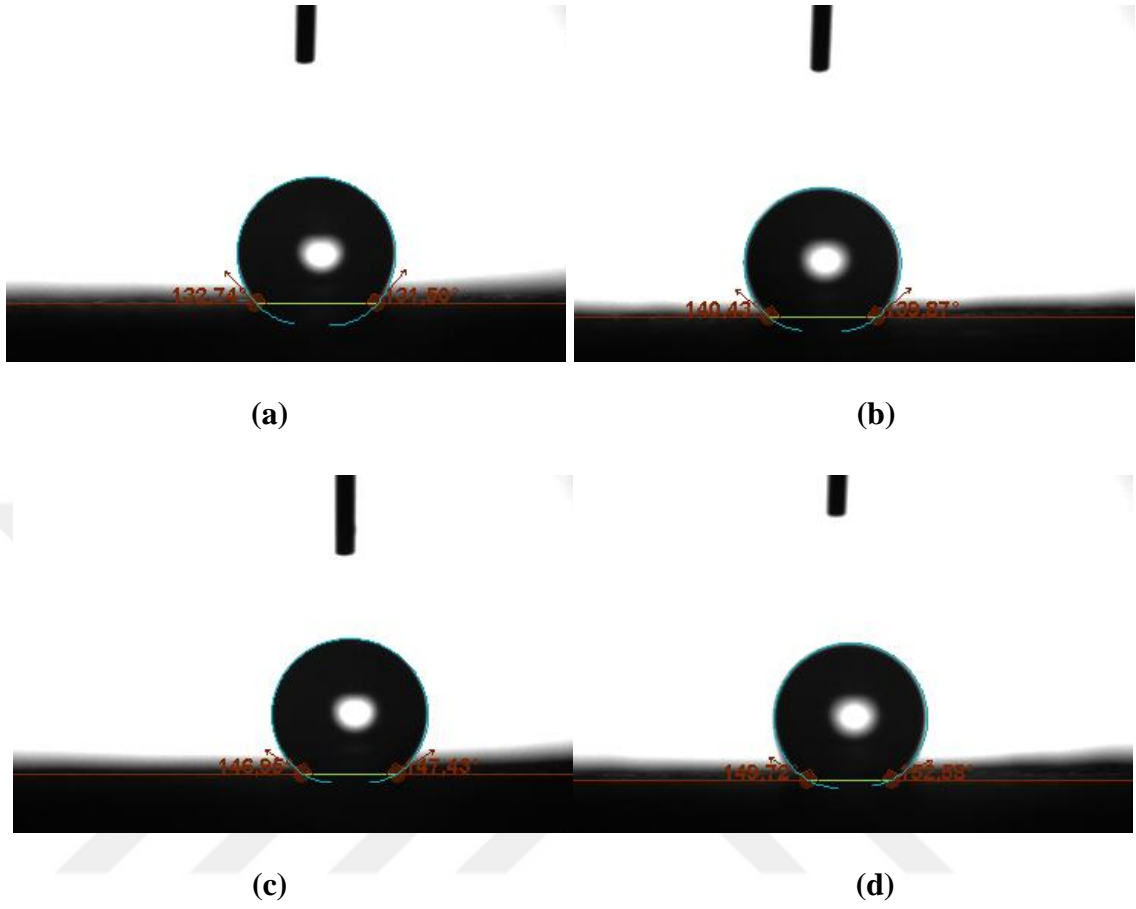
Şekil 4.49'da, oda sıcaklığında GDL 25 BC elektrotuna yüklenen APTES içermeyen, %5, %10 ve %20 APTES içeren katalizör çözeltilerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Sonuçlar sırasıyla 152,60°, 157,62°, 162,35° ve 168,49° olarak ölçülmüştür. Tüm yüzeyler süperhidrofobik karakter göstermektedir. Katalizör çözeltilisine ilave edilen polimer miktarı arttıkça yüzey hidrofobikliği artmaktadır.



**Şekil 4.50.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 50°C'deki temas açısı ölçümleri

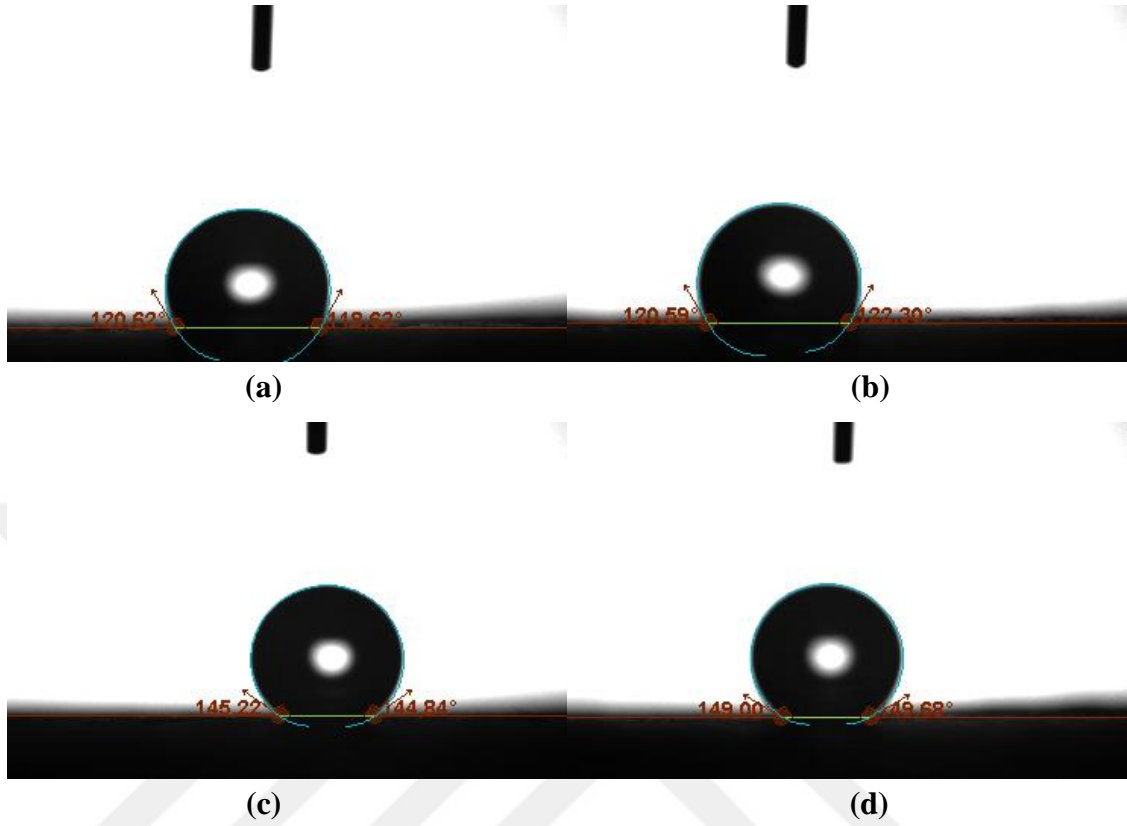
Şekil 4.50'de, 50°C'de GDL 25 BC elektrotuna yüklenen APTES içermeyen, %, %10 ve %20 APTES içeren katalizör çözeltilerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Sonuçlar sırasıyla 137,31°, 140,64°, 157,41° ve 158,31° olarak ölçülmüştür.





**Şekil 4.51.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 60°C'deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.51'de, 60°C'de GDL 25 BC elektrotuna yüklenen APTES içermeyen, %5, %10 ve %20 APTES içeren katalizör çözeltilerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Sonuçlar sırasıyla 132,12°, 140,15°, 147,19° ve 151,15° olarak ölçülmüştür. Diğer elektrotlarda olduğu gibi ilave edilen APTES polimer miktarıyla orantılı olarak yüzey temas açısı değerleri de artmıştır.



**Şekil 4.52.** a) APTES içermeyen b) %5 APTES yüklenen c) %10 APTES yüklenen d) %20 APTES yüklenen GDL 25 BC yüzeylerinin 70°C'deki temas açısı ölçümleri

Şekil 4.52'de, 70°C'de GDL 25 BC elektrotuna yüklenen APTES içermeyen, %5, %10 ve %20 APTES içeren katalizör çözeltilerinin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Sonuçlar sırasıyla 119,62°, 121,44°, 145,03° ve 149,34° olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın yüzey morfolojisini etkilediğini ve temas açısı değerlerini düşürdüğü görülmektedir.

**Çizelge 4.4.** Farklı sıcaklıklarda APTES yüklenmeyen, %5, %10 ve %20 PDMS yüklenen GDL 25 BC yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları

Sıcaklıklar	APTES içermeyen yüzey	%5 APTES içeren yüzey	%10 APTES içeren yüzey	%20 APTES içeren yüzey
Oda sıcaklığı	152,60	157,62	162,35	168,49
50°C	137,31	140,64	158,31	157,41
60°C	132,12	140,15	147,19	151,15
70°C	119,62	121,44	145,03	149,34

Çizelge 4.4'de APTES polimeri içermeyen %5, %10 ve %20 oranlarında APTES polimeri eklenerek hazırlanan GDL 25 BC yüzeylerinin oda sıcaklığında, 50°C, 60°C ve 70°C'deki temas açısı ölçüm sonuçları verilmektedir.

## 4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Yeni nesil hücre elektrotların karakterizasyonu için kullanılan yüzey bilimi analiz yöntemleri (fiziksel karakterizasyonlar), yakıt pili bileşenlerindeki değişiklikleri belirlemek için ve bu şekilde bozulma süreçlerini tanımlamak için kullanılabilir, ancak elektrotlardaki değişikliklerin elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini ölçmek için izin vermezler.

Bu amaçla elektrokimyasal yöntemler gereklidir; özellikle elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), performans kayıplarını ayrı ayrı ayırmaya ve bunları bir model aracılığıyla hücrenin farklı bileşenlerine ve işlemlerine atamaya izin verir. Elektrotların yakıt pili işleminden önce ve sonra yüzey analizi ile iki önemli ve belirgin yapısal bozunma işlemi tanımlanmıştır: ilk olarak, elektrotlarda organik bir bağlayıcı ve bir hidrofobik madde olarak kullanılan polimerlerin ayrışması ikincisi, katalizörlerin yapısının değişmesidir.

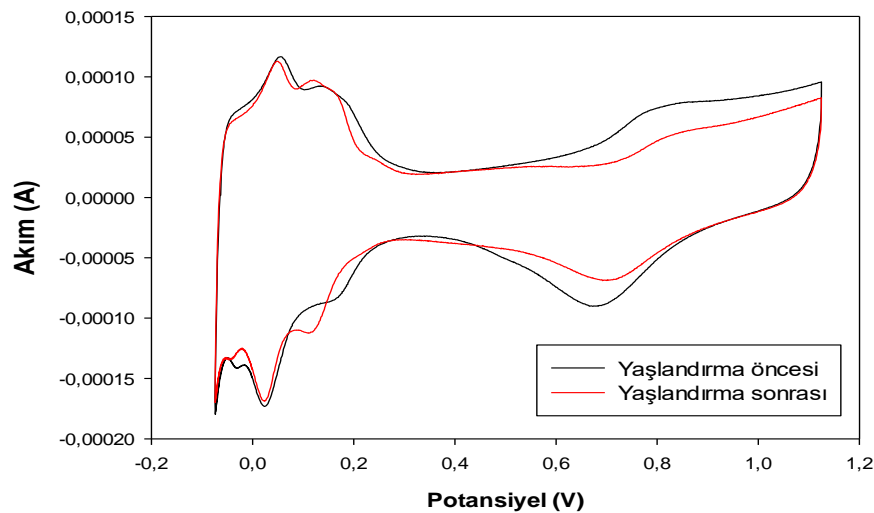
Polimerlerin elektrot yüzeyinden ayrışması, elektrodun hidrofobikliğindeki azalma ile ilişkilidir. Hidrofobiklik kaybı, gerekli çalışma koşullarını büyük ölçüde etkiler ve yakıt pilinde daha kritik bir su yönetimine yol açar. Buna karşılık, katalizörlerin yapısının elektrotlardaki değişimi, elektrokimyasal performansın geri dönüşümsüz azalmasına neden olur. Polimer elektrolit yakıt pillerinde, katot elektrotlarında platin katalizörlerin partikül aglomerasyonu görülmektedir (Schulze *et al.* 2007).

### 4.2.1. Çevrimsel voltametri analizi sonuçları

Çevrimsel voltametri (CV) bir elektrokimyasal hücrede gelişen akımı ölçen elektrokimyasal bir tekniktir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, sabit potansiyeli

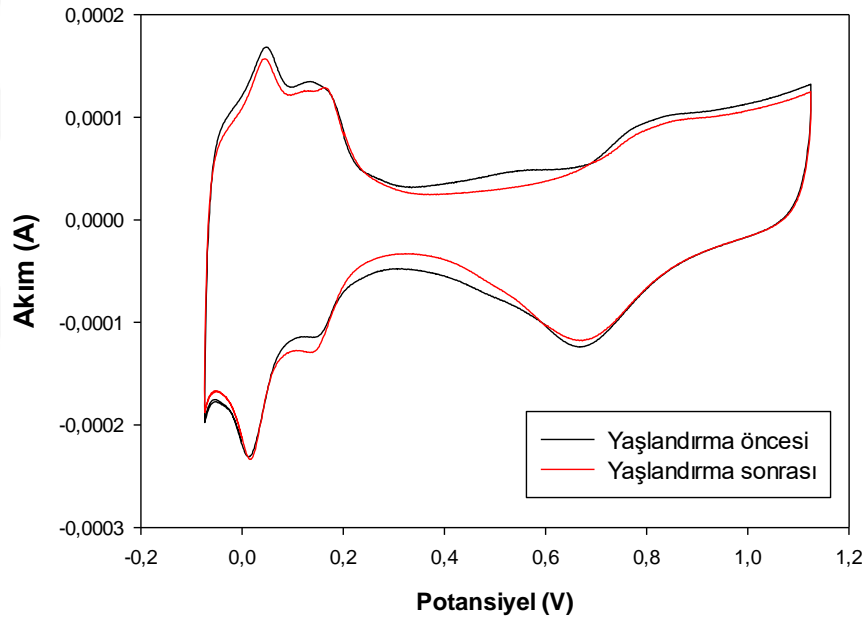
koruyan bir referans elektrotuna karşı ölçülür. Hazırlanan MEA'ların elektrokimyasal karakterlerini anlamak için çevrimsel voltametriden yararlanılır aynı zamanda hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon pikleri belirlenir (Shahgaldi *et al.* 2019). Ölçüm sonucu elde edilen voltamogramlardan katalizöre ait elektrokimyasal yüzey alanları (ECSA) hesaplanır. Pt parçacıklarının elektrokimyasal yüzey alanlarının, yüzeylerin katalitik aktivitesini temsil eden en önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Desteklenen katalizördeki Pt'nin ECSA'sı, CV'nin hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgesinin entegre yükünden hesaplanabilir (You *et al.* 2012).

Pil içindeki kimyasal reaksiyonlar bu aktif yüzey alanlarında gerçekleşmektedir. Katalizör tabakasının dayanıklılığı pil ömrü ve elektrokimyasal kararlılığı için çok önemlidir (Schonvogel *et al.* 2007). Zamanla katalizör yaşlanması ve Pt partiküllerinin bozulmasına bağlı olarak pil performansında bir düşüş gözlenir. Bozulmanın Pt'nin elektrokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisini değerlendirmek için, yaşlandırma öncesi ve sonrasında CV grafiklerinden faydalanarak ECSA hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.53, 4.54, 4.55 ve 4.56'da sırasıyla PDMS içermeyen ve %5, %10 %20 oranlarında PDMS içeren yüzeylerin CV voltamogramları verilmiştir. CV eğrileri literatürde PEM yakıt pillerinin MEA'ları için elde edilen CV'ler ile ortak bir şekle sahiptir; örneğin (Kumpulainen *et al.* 2002; Gouws 2012).



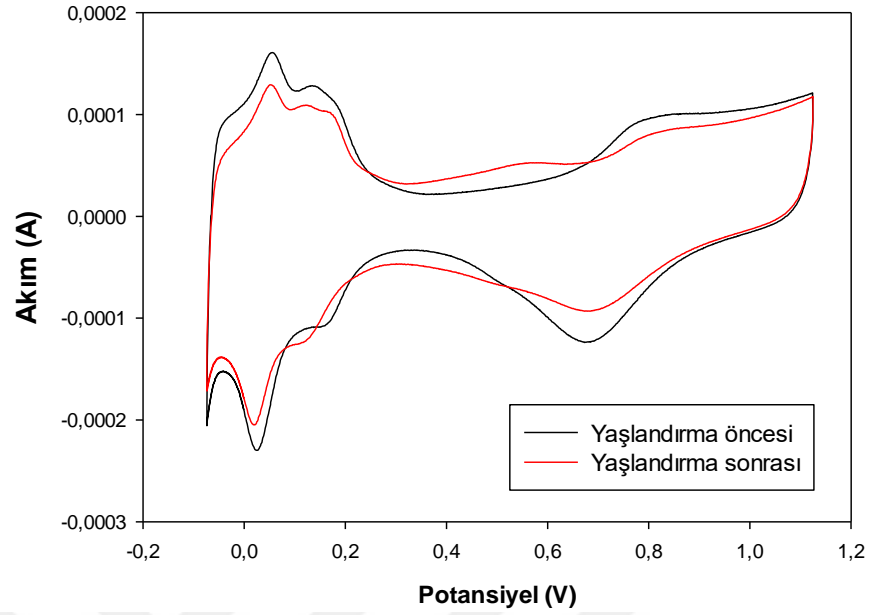
**Şekil 4.53.** PDMS içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı

Şekil 4.53’de ticari katalizör Tanaka ile hazırlanan çözeltinin 50 mV/s tarama hızında 3 çevrimle alınan CV voltamogramı verilmiştir. 0,6 V ile 1,2 V aralığında 1000 çevrimle 50 mV/s tarama hızında yaklaşık 16 saat süren yaşlandırma sonrası elde edilen voltamogram da aynı şekil üzerinde gösterilmiştir. Pt/C katalizörü için oksijen indirgenmesi pik potansiyeli 0,735V olarak ölçülmüştür. Yaşlandırma öncesi katalizöre ait aktif elektrokimyasal yüzey alanı 47,87 m<sup>2</sup>/g, yaşlandırma sonrası ise 35,32 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Şekilden de yaşlandırma sonrasına ait voltagramın daraldığı görülmektedir.



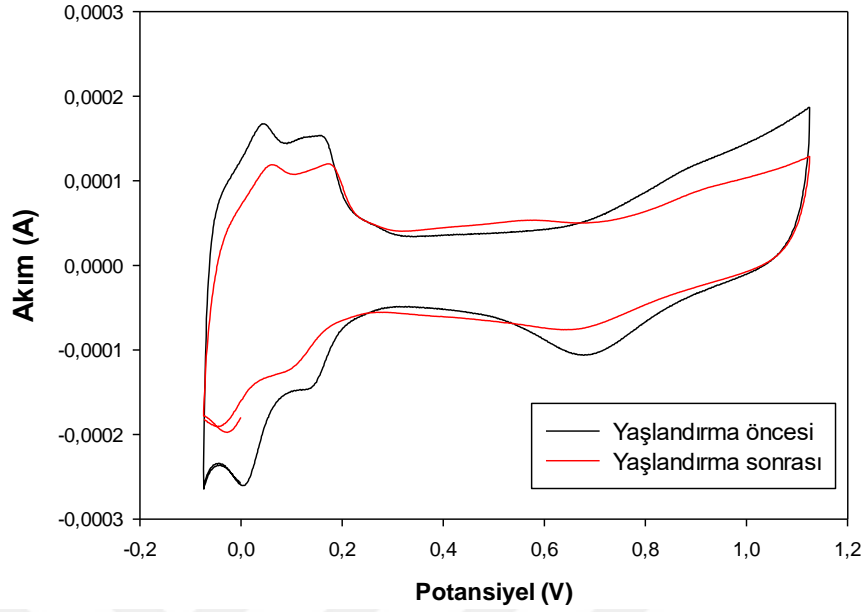
**Şekil 4.54.** %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı

Şekil 4.54, %5 PDMS ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait CV grafiğini göstermektedir. Özellikle çift tabaka (double layer) bölgesinde yaşlanma sonrası ciddi bir daralma görülmektedir. Hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon pikleri her iki durum için de belirgin bir şekilde görülmektedir. %5 PDMS içeren katalizör için oksijen indirgenmesi pik potansiyeli 0,689V olarak ölçülmüştür. Yaşlanma öncesi elektrokimyasal yüzey alanı 48,97 m<sup>2</sup>/g iken yaşlanma sonrası 36,71 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.55.** %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı

%10 PDMS polimeri ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait CV voltamogramı Şekil 4.55’de verilmiştir. %10 PDMS içeren katalizör için oksijen indirgenmesi pik potansiyeli 0,652 V olarak ölçülmüştür. Yaşlandırma öncesi elektrokimyasal aktif yüzey alanı  $51,80 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanırken yaşlandırma sonrası  $44,93 \text{ m}^2/\text{g}$  hesaplanmıştır. Yaşlandırma sonrası yüzde kayba bakıldığında en düşük kayıp oranına bu katalizörün sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu katalizörün stres koşullarına daha dayanıklı olduğu söylenebilir.



**Şekil 4.56.** %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı

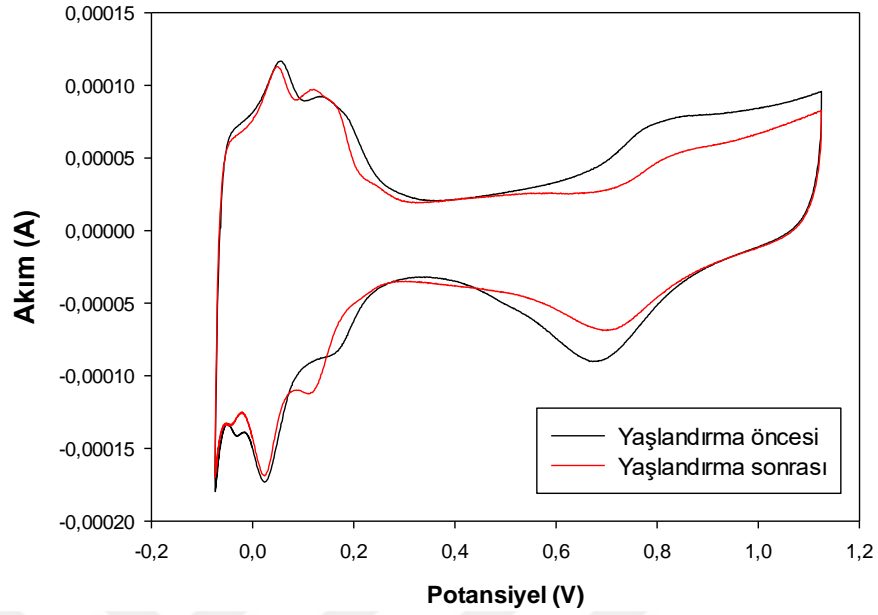
Şekil 4.56, %20 PDMS içeren katalizör çözeltisine ait CV voltamogramını göstermektedir. Yaşlandırma sonrası diğer üç voltamogramda görülen karakteristik  $H_2$  adsorpsiyon bölgelerinin bu CV eğrisinde baskınlığının azaldığı görülmektedir. Bunun PDMS polimerinin yüksek oranda kullanılmasının platinin aktif bölgelerini bloke etmesinden ve elektriksel iletkenliğin azalmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. %20 PDMS içeren katalizör için oksijen indirgenmesi pik potansiyeli 0,618 V olarak ölçülmüştür. Yaşlanma öncesi ve sonrasına ait elektrokimyasal yüzey alanları sırasıyla  $53,84 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $45,40 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.5’de bu farklı dört katalizör çözeltisine ait yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait elektrokimyasal yüzey alanları ve kütlece kayıpları gösterilmektedir.

**Çizelge 4.5.** Farklı PDMS oranlarına sahip katalizör çözeltilerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Hazırlanan Katalizör Çözeltileri	Yaşlandırma öncesi ( $m^2g^{-1}$ )	Yaşlandırma sonrası ( $m^2g^{-1}$ )	ECSA Kaybı (%)
PDMS içermeyen	47,87	35,32	26,21
%5 PDMS içeren	48,97	36,71	25,03
%10 PDMS içeren	51,80	45,40	13,26
%20 PDMS içeren	53,84	44,93	15,67

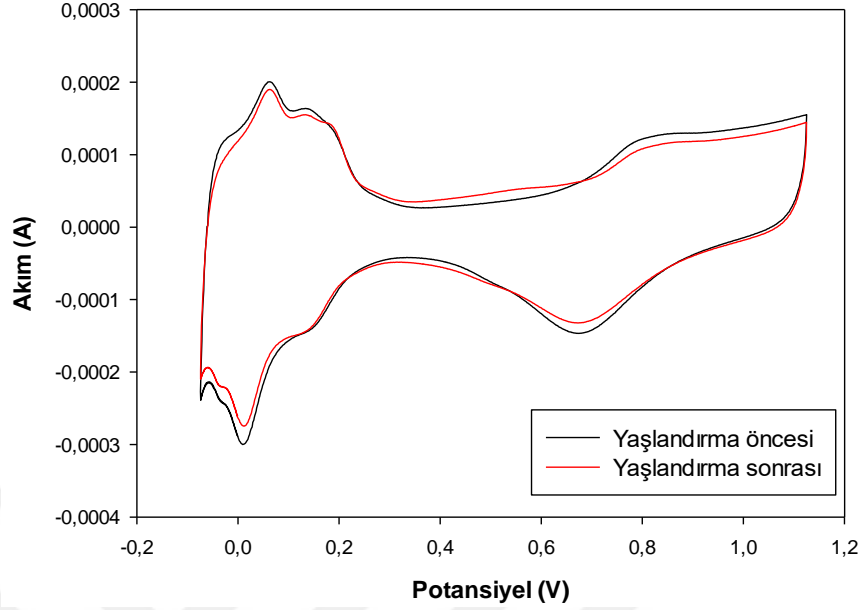
En yüksek elektrokimyasal yüzey alanına sahip katalizörün %20 PDMS ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisi olduğu görülmektedir. Katalizör çözeltisi için nispeten daha yüksek yüzey alanı iki potansiyel nedenle ilişkilendirilebilir. Birincisi, katot elektrodunda kullanılan hidrofobik ajanın gelişmiş elektron taşıma kabiliyeti ile sağlanan nispeten daha hızlı elektron transferi ve dolayısıyla daha hızlı hidrojen desorpsiyon reaksiyon hızıdır. Bununla birlikte, ikincisi, artan hidrofobik polimer miktarı ile daha pürüzsüz ve homojen yüzey morfolojisi sağlanması ve hidrofobik polimerlerin sıkıca ve yatay olarak paklendiği daha yüksek yüzey teması derecesidir (Shahgaldi *et al.* 2019).





**Şekil 4.57.** APTES içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı

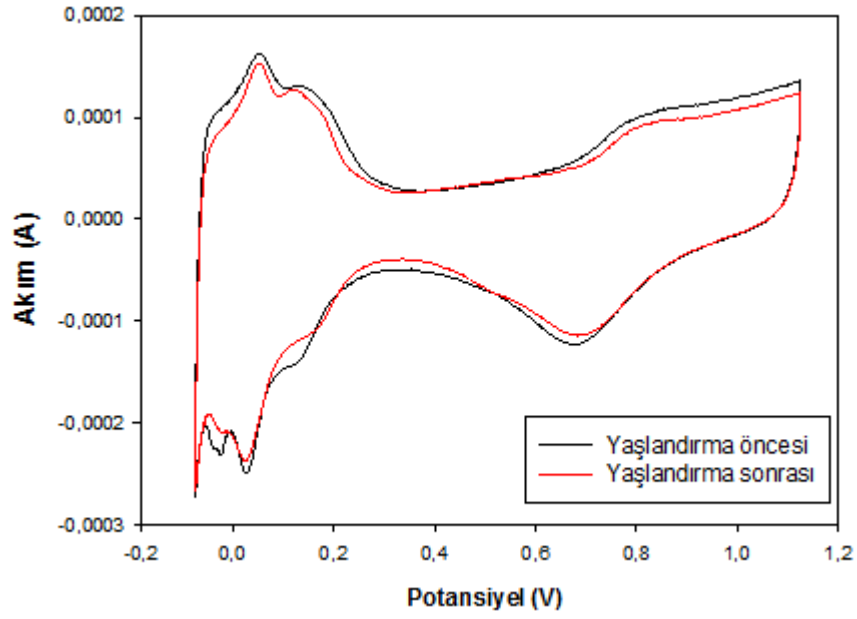
Şekil 4.57’de ticari katalizör tanaka ile hazırlanan çözeltinin 50 mV/s tarama hızında 3 çevrimle alınan CV voltamogramı verilmiştir. 0,6 V ile 1,2 V aralığında 1000 çevrimle 50 mV/s tarama hızında yaklaşık 16 saat süren yaşlandırma sonrasına ait voltamogram da aynı şekil üzerinde gösterilmiştir. Pt/C katalizörü için oksijen indirgenmesi pik potansiyeli 0,735V olarak ölçülmüştür. Yaşlandırma öncesi katalizöre ait aktif elektrokimyasal yüzey alanı 47,87 m<sup>2</sup>/g, yaşlandırma sonrası ise 35,32 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Şekilden de yaşlandırma sonrasına ait voltamogramın daraldığı görülmektedir. Yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon pikleri her iki durum için de belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu pikler zayıf ve güçlü bağlanmış hidrojen atomları olarak ifade edilebilir (Avila-Garcia *et al.* 2007).



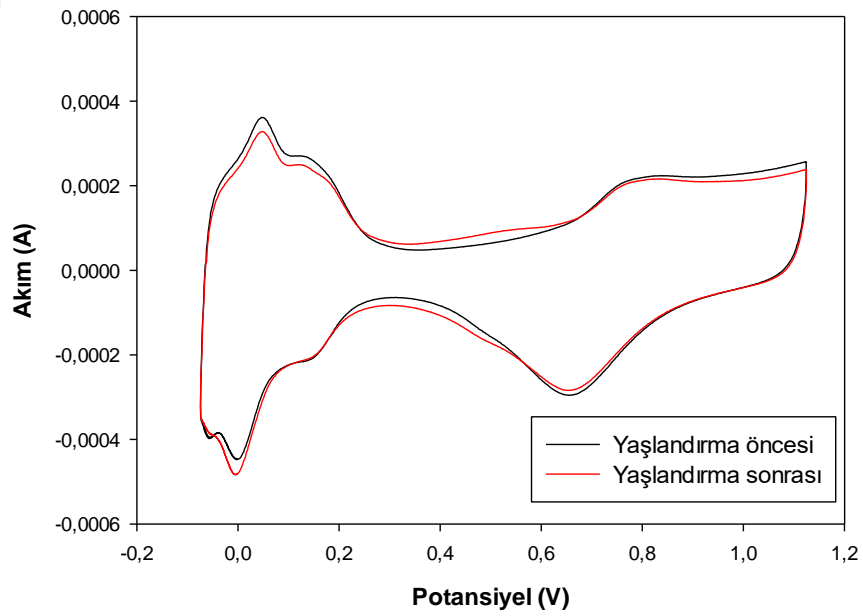
**Şekil 4.58.** %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı

Şekil 4.58, %5 APTES ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait CV garfiğini göstermektedir. Hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon pikleri her iki durum için de belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu piklerin altında kalan alandan hesaplanan aktif yüzey alanları katalizör aktivitesi yorumlamada önemlidir. %5 APTES içeren katalizör için oksijen indirgenmesi pik potansiyeli 0,686 V olarak ölçülmüştür. Yaşlanma öncesi elektrokimyasal yüzey alanı 56,92 m<sup>2</sup>/g iken yaşlanma sonrası 47,21 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma sonrası aktif yüzey alanı azalması beklenen bir durumdur, yalnız hazırlanan katalizörlerin genelinde yaşlanma sonrası çift katman (double layer) bölgesinde ufak bir genişleme görülmektedir. %5 APTES polimeri ilave edilerek hazırlanan katalizör için gerçek elektrokimyasal yüzey alan kaybı %17,05'dir.

Şekil 4.59, %10 APTES polimeri ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait CV voltagramını gösterir. %10 APTES içeren katalizör için oksijen indirgenmesi pik potansiyeli 0,648 V olarak ölçülmüştür. Yaşlandırma öncesi elektrokimyasal aktif yüzey alanı 48,26 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanırken yaşlandırma sonrası 40,24 m<sup>2</sup>/g hesaplanmıştır. %10 APTES ilave edilerek hazırlanan katalizör için gerçek elektrokimyasal yüzey alan kaybı %16,01'dir.



**Şekil 4.59.** %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı



**Şekil 4.60.** %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait çevrimsel voltametri diagramı

%20 APTES polimeri ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait CV voltagramı Şekil 4.60'da gösterilmektedir. %20 APTES içeren katalizör için oksijen indirgenmesi

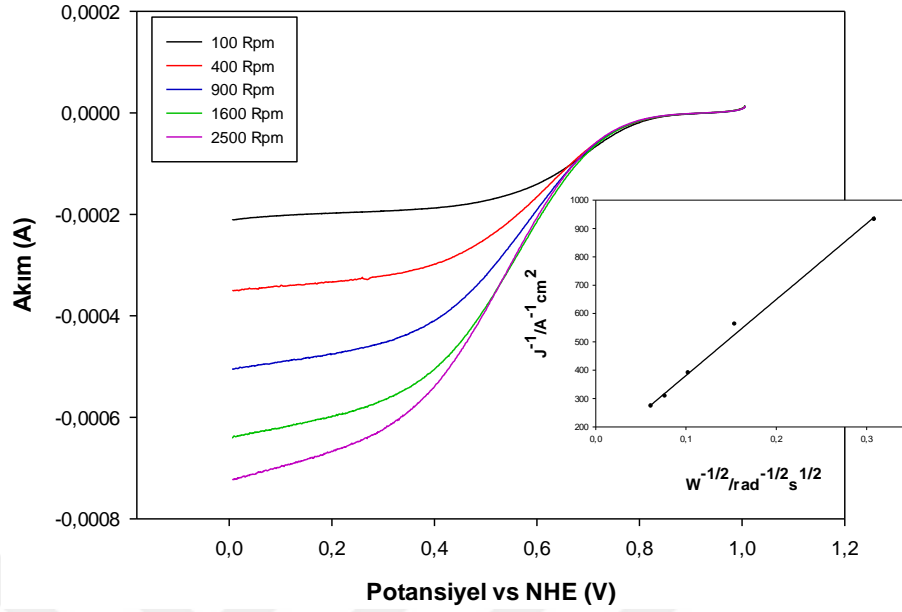
pik potansiyeli 0,635 V olarak ölçülmüştür Yaşlandırma öncesi elektrokimyasal aktif yüzey alanı 52,93 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanırken yaşlandırma sonrası 46,84 m<sup>2</sup>/g hesaplanmıştır. %20 APTES ilave edilerek hazırlanan katalizör için gerçek elektrokimyasal yüzey alan kaybı %11,50'dir. APTES polimerinin katalizör yüzeyinde sabitleyici bir etkisi olduğu ve alan büyüklüğüne bakılmaksızın artan APTES miktarıyla katalizör alan kayıplarının azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.6'da bu farklı dört katalizör çözeltisine ait yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait elektrokimyasal yüzey alanları ve gerçek elektrokimyasal yüzey alan kaybı gösterilmektedir.

**Çizelge 4.6.** Farklı APTES oranlarına sahip katalizör çözeltilerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

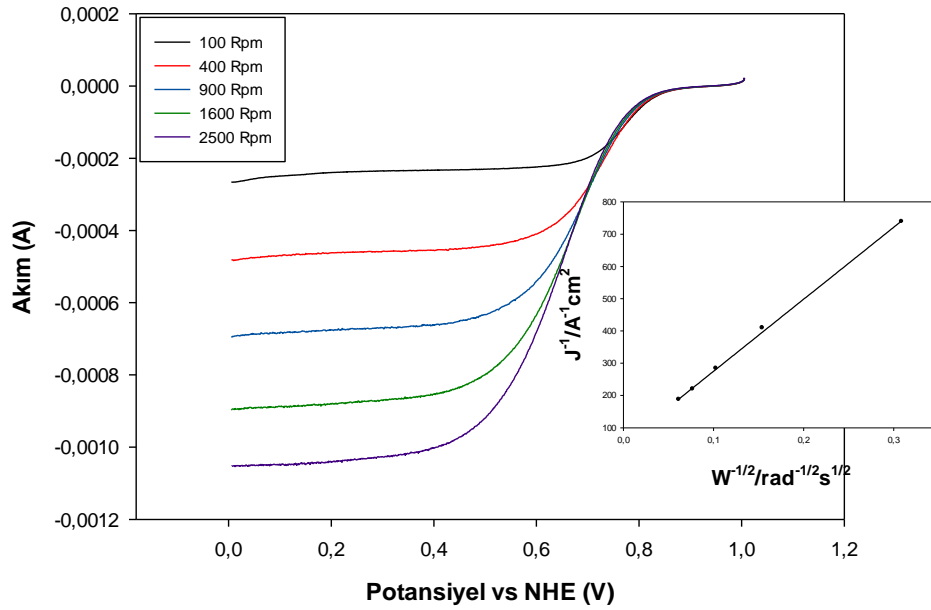
Hazırlanan Katalizör Çözeltileri	Yaşlandırma öncesi (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Yaşlandırma sonrası (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	(%)ECSA Kaybı
APTES içermeyen	47,87	35,32	26,21
%5 APTES içeren	56,92	47,21	17,05
%10 APTES içeren	48,26	40,24	16,01
%20 APTES içeren	52,93	46,84	11,50

#### 4.2.2. Oksijen redüksiyon reaksiyonları (ORR) analizi sonuçları

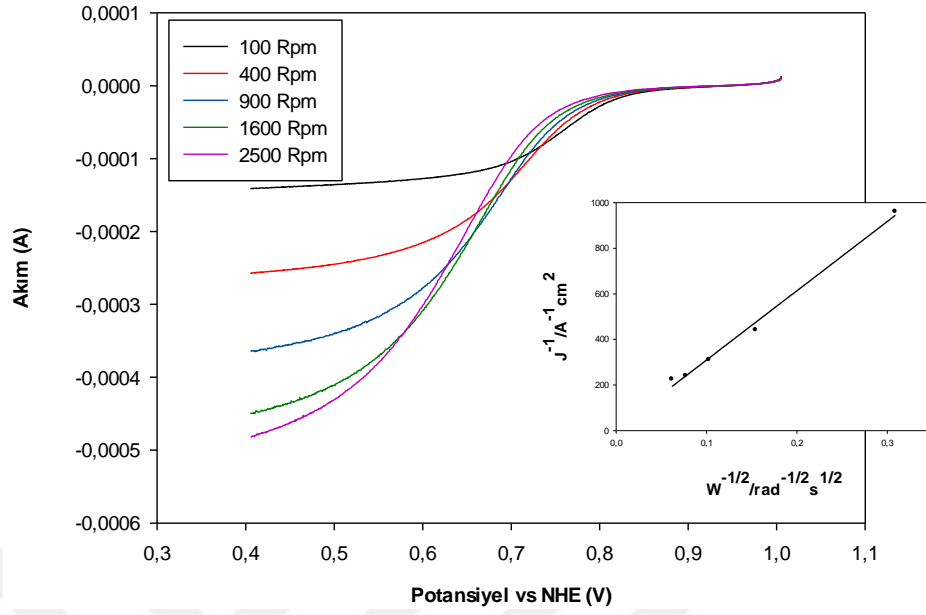
Platin, PEM yakıt pillerinde en çok tercih edilen katalizör malzemesidir. Özellikle elektrokimyasal analizler sırasında asit çözeltisinde sergiledikleri kararlılık ve etkinlik, ORR reaksiyonlarında daha aktif ve seçici olmalarını sağlarlar. ORR reaksiyonları polimer elektrot membranlı yakıt pilleri için temel reaksiyonlardan biridir. ORR kinetiğinin yavaş olmasından kaynaklanan aktivasyon kayıplarını azaltmak özellikle katot elektrodu için daha aktif katalizörler sentezlemek gerekmektedir. Pt katalizörleri benzer ORR polarizasyon eğrileri gösterir. Ancak difüzyon sınırlı akım aralığında farklılıklar gözlenebilir. Şekil 4.61-4.64'de PDMS içermeyen ve farklı oranlarda içeren katalizör çözeltilerinin hidrodinamik voltamogramları gösterilmektedir.



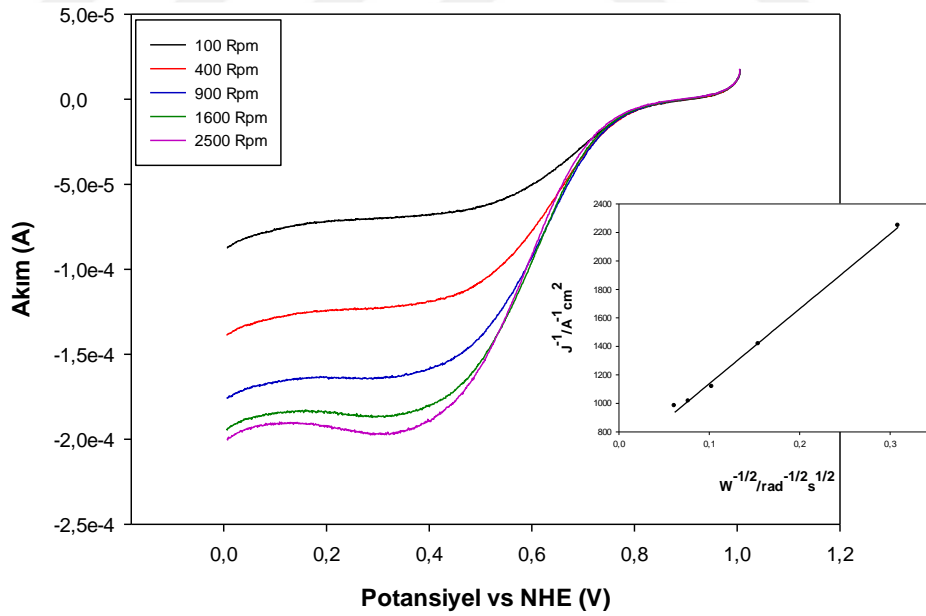
Şekil 4.61. PDMS ve APTES içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram



Şekil 4.62. %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram



**Şekil 4.63.** %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram

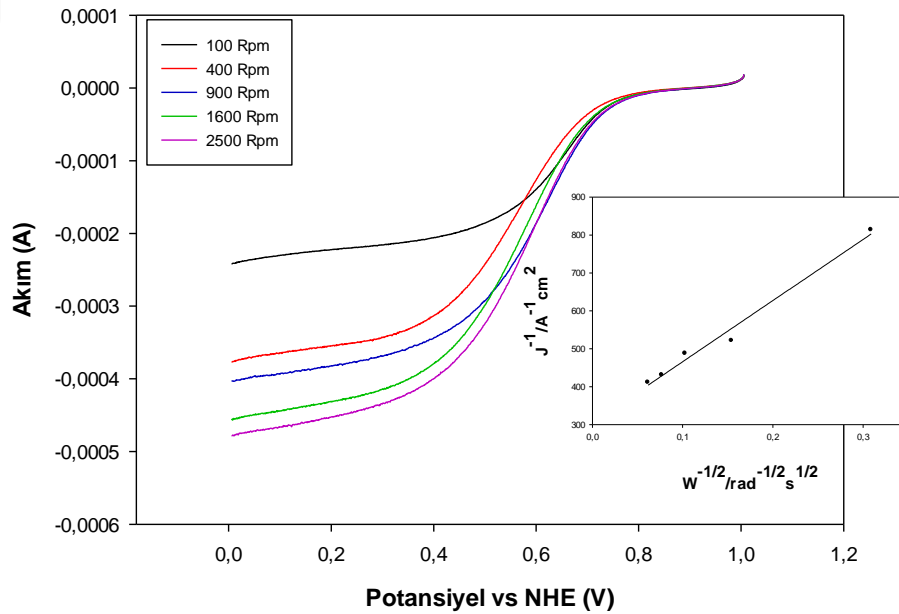


**Şekil 4.64.** %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesine ait hidrodinamik voltamogram

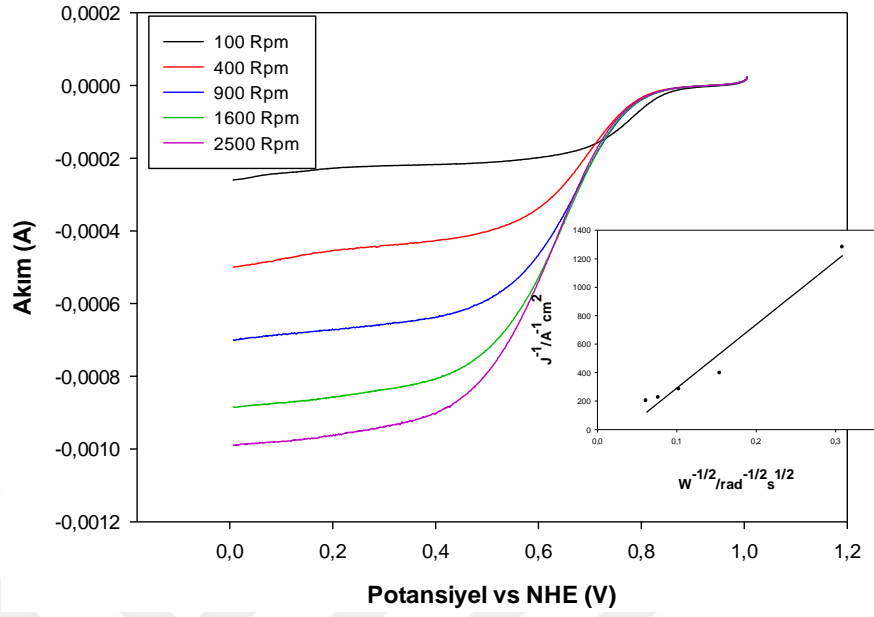
Hazırlanan katalizör çözeltilerinin elektrokatalitik aktivite deneyleri 5 mV/s tarama hızında ve O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde ölçülmüştür. Dönme hızının

fonksiyonu olarak alınan ölçümlerde 100, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm hız temel alınmıştır. Oksijen indirgenme reaksiyonuna ait grafiklerden dönme hızının artırılmasına bağlı olarak difüzyon kontrollü bölgede akım yoğunlukları değişmektedir. Dönme hızının artmasıyla, sınır akım değerlerinin arttığı görülmektedir. PDMS içermeyen katalizör ile %5 PDMS içeren katalizöre ait grafikler, bu katalizörlerin ulaştıkları limit akım yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir. %20 PDMS içeren katalizör için en düşük akım değerleri elde edilmiştir. Çizilen Koutecky-Levich grafiklerinin eğimlerinden reaksiyon sırasında transfer edilen elektron sayıları hesaplanmaktadır. Genellikle çözeltilerin başlangıç potansiyelleri birbirine yakındır. Ancak 2500 rpm için %20 PDMS ve %10 PDMS içeren çözeltilerin başlangıç potansiyellerinin daha yüksek olduğu Şekil 4.63-4.64'den görülmektedir.

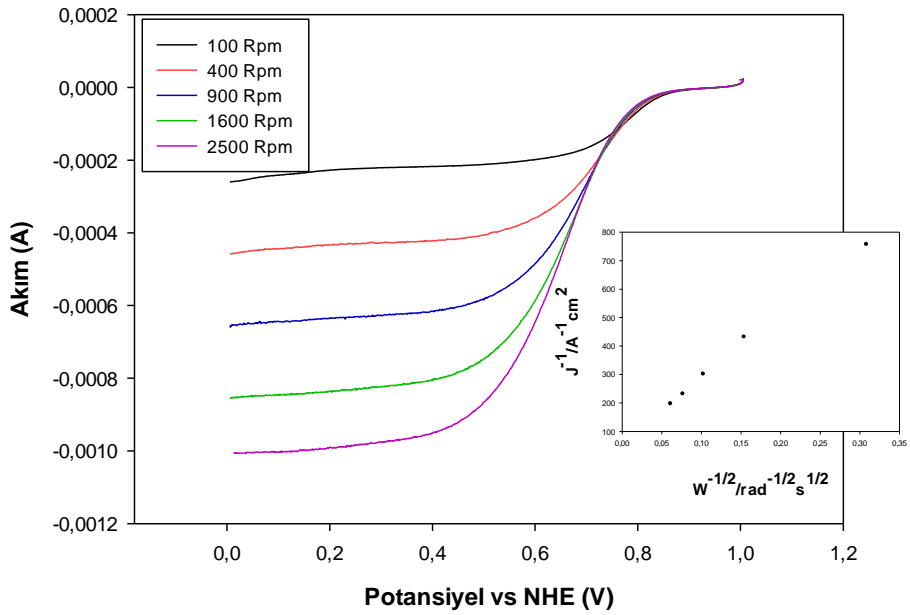
Şekil 4.65-4.68'de ise PDMS içermeyen ve farklı oranlarda PDMS içeren katalizörler için yaşlandırma sonrasında ait hidrodinamik voltamogramlar gösterilmektedir.



**Şekil 4.65.** PDMS ve APTES içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasında ait hidrodinamik voltamogram

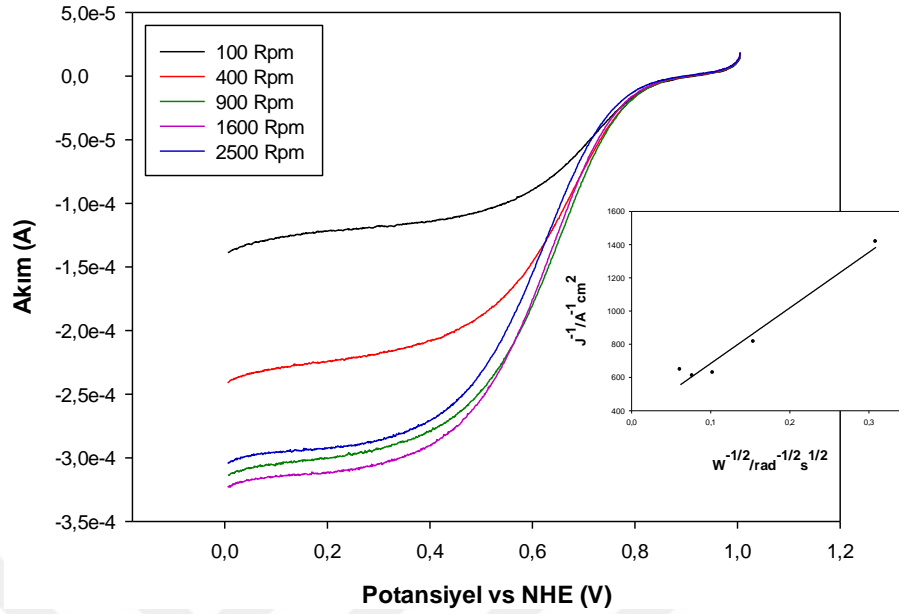


Şekil 4.66. %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasında ait hidrodinamik voltamogram



Şekil 4.67. %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasında ait hidrodinamik voltamogram





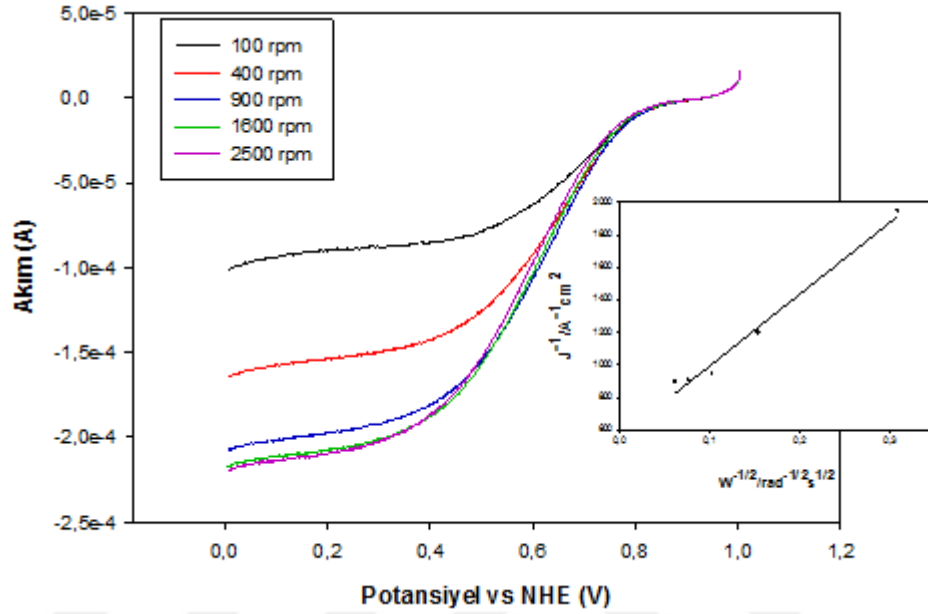
**Şekil 4.68.** %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrasına ait hidrodinamik voltamogram

Bu grafiklerden %20 PDMS içeren katalizör çözeltisinin ulaştığı akım yoğunluğunun en düşük akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. %5 ve %10 PDMS için ORR eğimlerinin birbirine yakın olması elektron transfer mekanizmalarının da benzer olduğunu gösterir (Şekil 4.66-4.67). Ayrıca en yüksek akım yoğunluğu da bu iki katalizör çözeltisine aittir. Çizelge 4.7’de Koutecky-Levich grafiklerinden hesaplanan yaşlandırma öncesi ve sonrası için transfer edilen elektron sayıları verilmektedir.

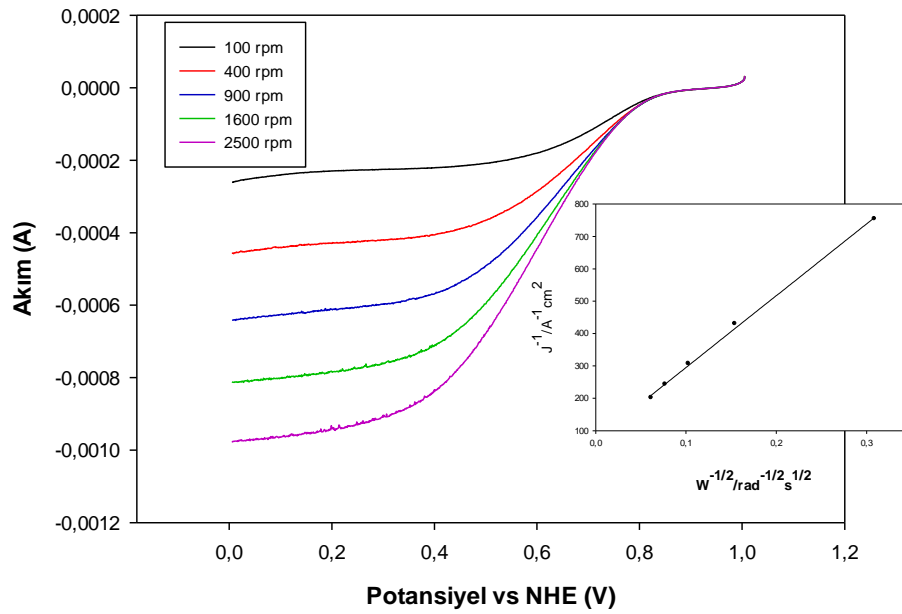
**Çizelge 4.7.** Farklı PDMS oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası transfer edilen elektron sayıları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi	Yaşlandırma Sonrası
PDMS içermeyen katalizör çözeltisi	3,92	3,72
%5 PDMS içeren katalizör çözeltisi	4,41	2,24
%10 PDMS içeren katalizör çözeltisi	4,48	3,29
%20 PDMS içeren katalizör çözeltisi	2,98	1,90

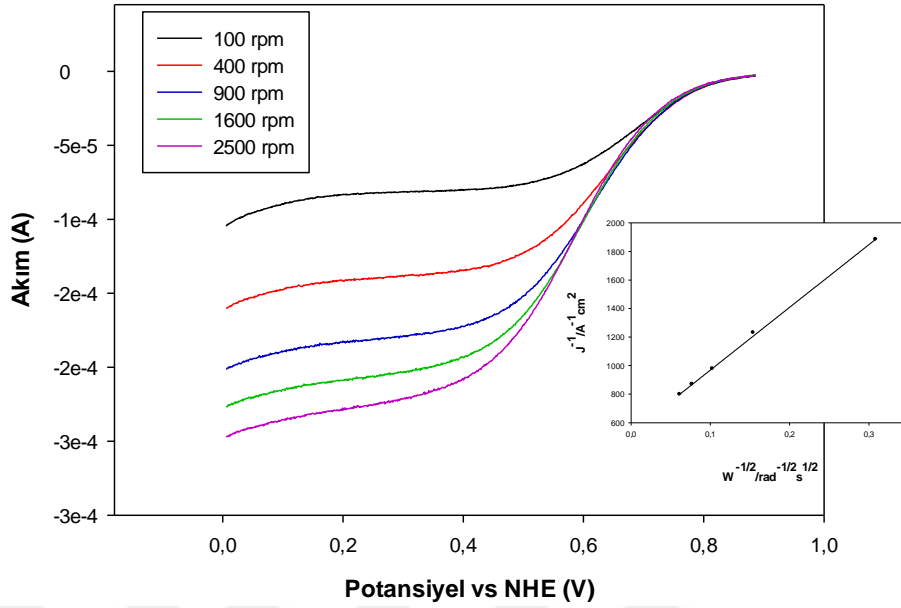
Şekil 4.69-4.71, farklı oranlarda APTES polimeri içeren katalizörlerin yaşlanma öncesine ait hidrodinamik voltamogramları göstermektedir.



Şekil 4.69. %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi için hidrodinamik voltamogram

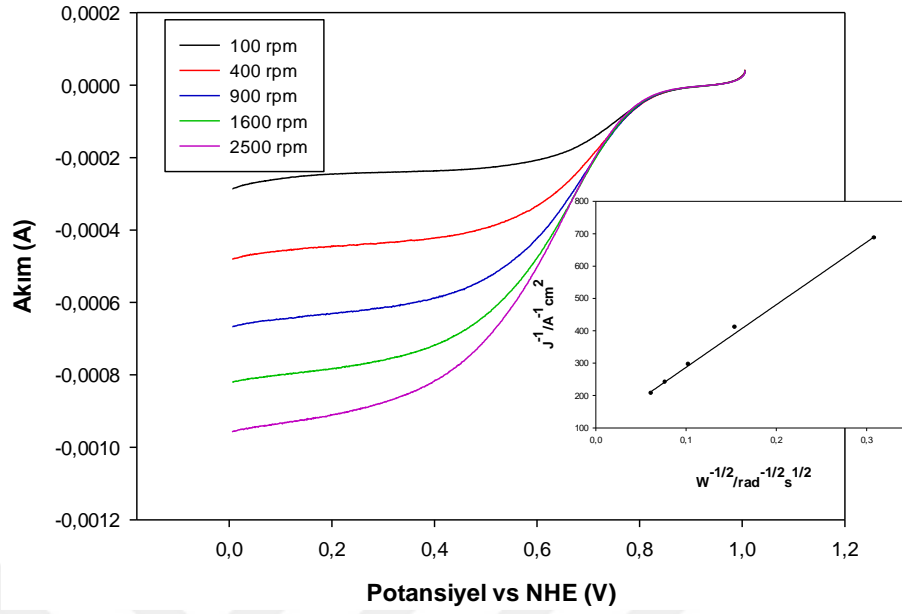


Şekil 4.70. %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi için hidrodinamik voltamogram

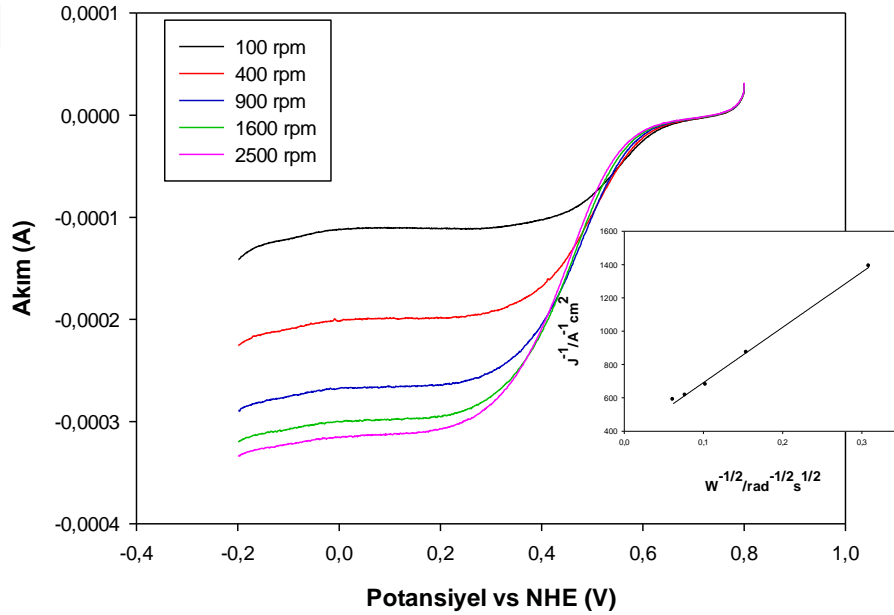


**Şekil 4.71.** %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi için hidrodinamik voltamogram

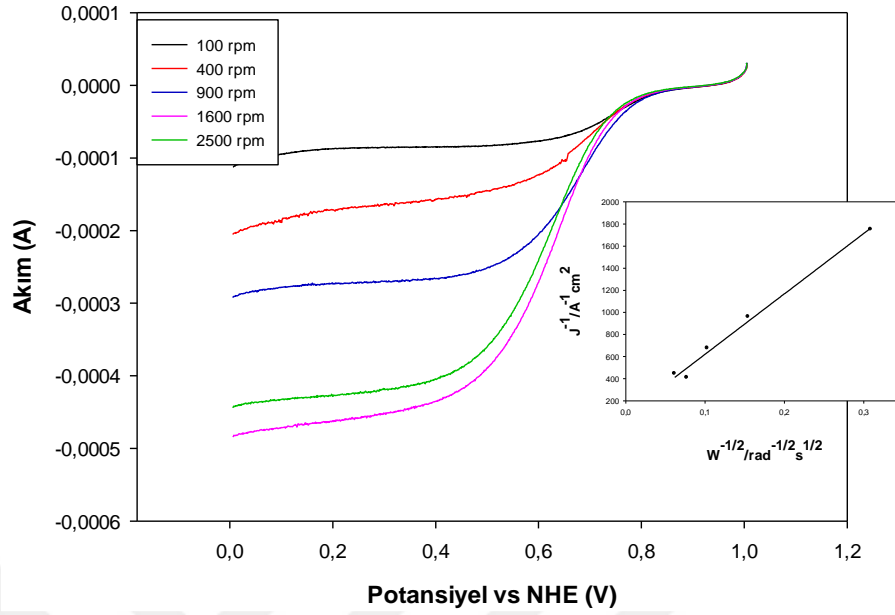
Şekil 4.69-4.71'den katalizör çözeltilerinin yaklaşık 0,70 V'dan itibaren difüzyon kontrollü limit akıma ulaştığı görülmektedir. ORR kütle aktivite eğrileri incelendiğinde oksijenin 0,70-0,80 V potansiyel aralığında indirgenmeye başladığı görülmektedir. En yüksek akım yoğunluğu %10 PDMS içeren katalizöre ait olup artan dönme hızıyla yaklaşık 5 kat artmaktadır. %5 ve %20 PDMS içeren katalizör çözeltilerinin limit akım değerleri birbirine yakın olmakla birlikte %5 PDMS içeren çözelti artan dönme hızlarında bir rutine sahip değildir. Şekil 4.72-4.74, yaşlandırma sonrasına ait farklı oranlarda APTES içeren katalizörlere ait hidrodinamik voltamogramları göstermektedir.



**Şekil 4.72.** %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrası için hidrodinamik voltamogram



**Şekil 4.73.** %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrası için hidrodinamik voltamogram



**Şekil 4.74.** %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma sonrası için hidrodinamik voltamogram

Şekil 4.72-4.74'de görülen hidrodinamik voltamogramlardan oksijen indirgenme reaksiyonlarının başlangıç potansiyelinin yaklaşık 0,8-1,0 V aralığında olduğu görülmektedir. Oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel ise 0,6-0,8 V aralığındadır. Artan dönme hızıyla birlikte %5 ve %20 APTES içeren çözeltilerin limit akım değerleri yaklaşık 5 kat, %10 APTES içeren çözelti ise 3,5 kat artmıştır. %5 APTES içeren çözelti en yüksek akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Bu çözeltilerin yaşlandırma öncesinde ve sonrasında transfer ettikleri elektron sayıları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

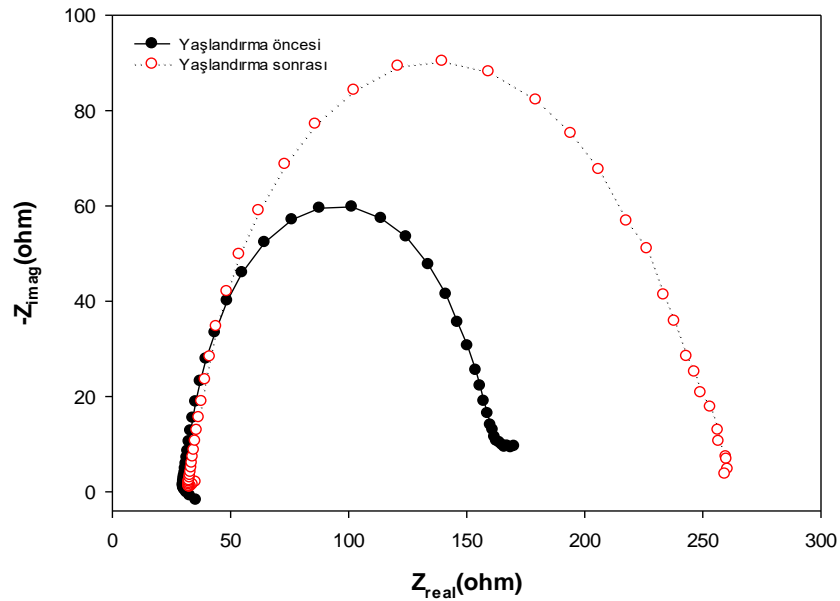
**Çizelge 4.8.** Farklı APTES oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası transfer edilen elektron sayıları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi	Yaşlandırma Sonrası
APTES içermeyen katalizör çözeltisi	3,97	3,72
%5 APTES içeren katalizör çözeltisi	4,51	3,01
%10 APTES içeren katalizör çözeltisi	4,17	2,26
%20 APTES içeren katalizör çözeltisi	2,27	1,83

### 4.2.3. Elektriksel direnç (Empedans) analizi sonuçları

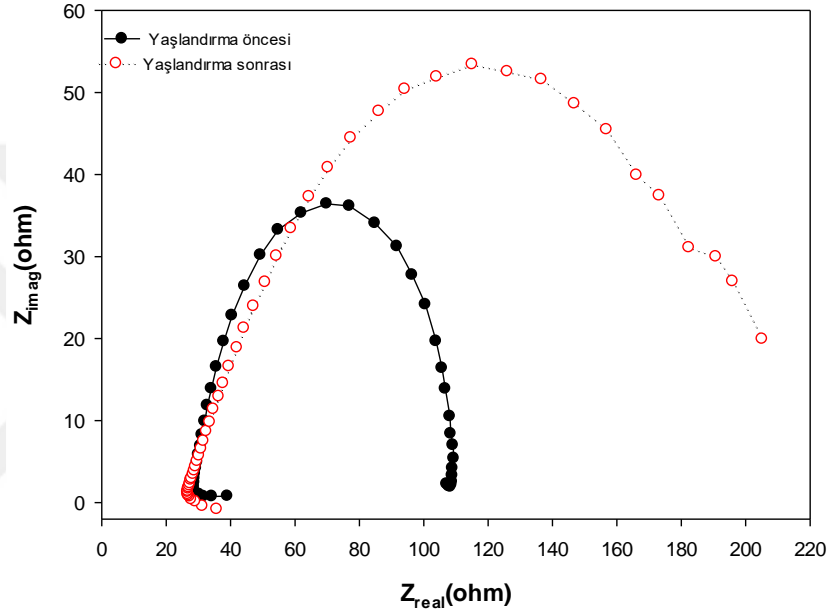
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), kısa süreli veya uzun süreli testler sırasında MEA performans değerlendirmesinde güçlü bir tekniktir. Baricci *et al.* (2017) EIS tekniğini, kütle transferini diğer fiziksel olaylardan ayırmak için kullandı. Manzo *et al.* (2015) PEM yakıt pili katodunda hidrojen peroksit oluşumuna dayanan bir empedans modeli geliştirdi. Russo *et al.* (2017) ve Jeppesen *et al.* (2017), PEM yakıt pili performans analizi için EIS uygulamasına odaklanmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında yapılmıştır. 0,9 V sinüzoidal potansiyel uygulanmış ve EIS çalışmalarından elde edilen veriler ile çizilen Nyquist diyagramları Şekil 4.75-4.82'de verilmiştir. Nyquist diyagramında yüksek frekanslı bölgenin gerçek eksenle kesişimini verdiği ilk nokta elektrolit direncini ( $R_s$ ) verir. Diyagramda oluşan yarım dairenin bitiş noktası ise düşük frekanslı bölgedir ve yük transfer direncini ( $R_{ct}$ ), ifade eder. Yarım dairenin çapı ise polarizasyon direncini ( $R_p$ ) verir. Empedans spektrumunun düşük frekanslı kısmı kütle taşınımı ve gaz kanalı geometrisi ile ilgilidir (Jeppesen *et al.* 2017).



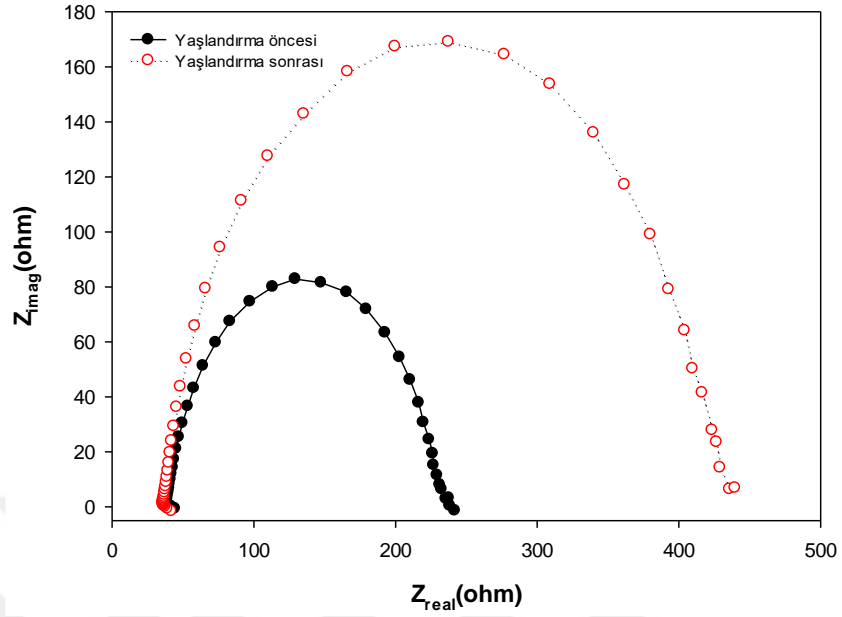
Şekil 4.75. PDMS polimeri içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı

Şekil 4.75, PDMS içermeyen sadece ticari katalizör Tanaka ile hazırlanmış çözeltinin Nyquist diyagramını vermektedir. Nyquist diyagramında yaşlandırma öncesinde elektrolit direnci  $35 \Omega$ , polarizasyon direnci  $135 \Omega$ , yük transfer direnci  $170 \Omega$ 'dur. Yaşlandırma sonrasında ise elektrolit direnci değişmemiş  $35 \Omega$  olarak ölçülmüştür, polarizasyon direnci  $224 \Omega$  ve yük transfer direnci ise  $259 \Omega$ 'dur.



**Şekil 4.76.** %5 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı

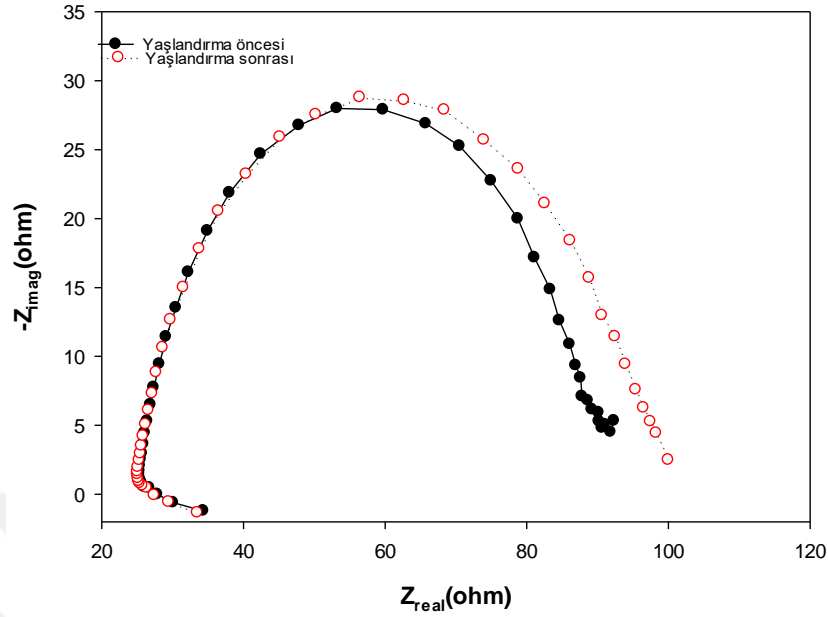
Şekil 4.76'da %5 PDMS içeren katalizör çözeltisine ait Nyquist diyagramından yaşlandırma öncesi elektrolit direncinin  $35 \Omega$ , yük transfer direncinin  $110 \Omega$  olduğu görülmüştür. Oluşan yarım dairenin çapı polarizasyon direncini vermekte ve  $75 \Omega$  olarak grafikten okunmaktadır. Yaşlandırma sonrasında elektrolit direnci  $39 \Omega$ , yük transfer direnci  $205 \Omega$ , polarizasyon direnci ise  $166 \Omega$  olarak okunmuştur.



**Şekil 4.77.** %10 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı

Şekil 4.77, katalizör çözeltisinin ağırlıkça %10 PDMS içermesiyle hazırlanan çözeltinin Nyquist diyagramına aittir. Bu grafikten yaşlandırma öncesinde elektrolit direncinin 41  $\Omega$ , polarizasyon direncinin 200  $\Omega$  ve yük transfer direncinin 241  $\Omega$  olduğu görülmüştür. Yaklaşık 14 saat süren 1000 çevrim ile yapılan yaşlandırma sonrasında ise elektrolit direncinin 44  $\Omega$ , polarizasyon direncinin 395  $\Omega$  ve yük transfer direncinin 439  $\Omega$  olduğu grafikten açıkça görülmektedir. PDMS ile hazırlanan çözeltilerin arasında en yüksek dirence sahip katalizör çözeltisi %10 PDMS içeren bu çözeltiliye aittir.





**Şekil 4.78.** %20 PDMS polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı

Şekil 4.78, %20 PDMS ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait Nyquist diyagramını göstermektedir. PDMS'li katalizör çözeltileri arasında en düşük direnç gösteren çözelti %20 PDMS içeren bu çözelti olmuştur. Yaşlandırma öncesi ve sonrası direnç değerleri çok değişmemiş olup şöyledir; yaşlandırma öncesi elektrolit direnci 33  $\Omega$ , polarizasyon direnci 61  $\Omega$  ve yük transfer direnci 94  $\Omega$ 'dur. Yaşlandırma sonrası ise elektrolit direnci 34  $\Omega$ , polarizasyon direnci 65  $\Omega$  ve yük transfer direnci 99  $\Omega$ 'dur.

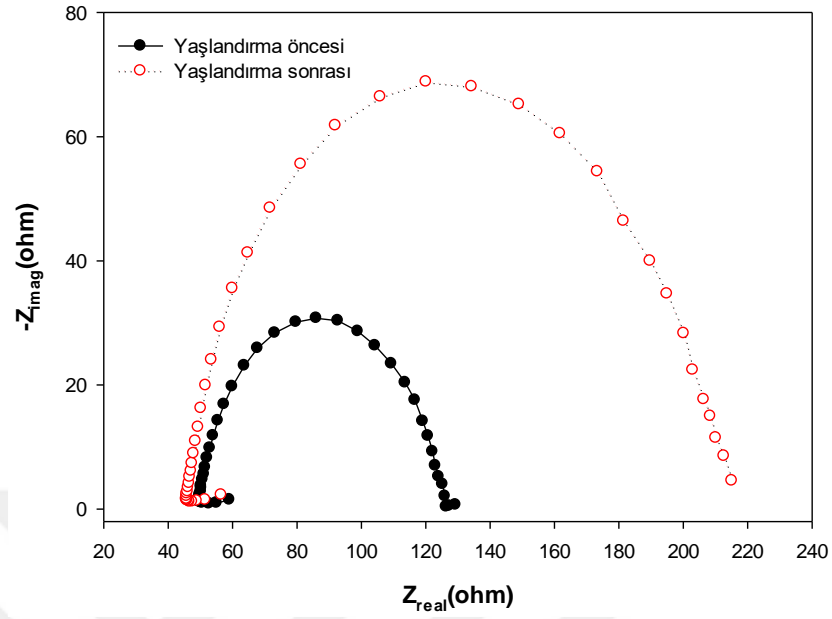
PDMS polimerinin farklı miktarlarıyla hazırlanan katalizör çözeltileri için alınan empedans ölçümleri sonucunda çizilen tüm Nyquist grafikleri Randels hücresi eş değer modeliyle benzerlik göstermiştir. Her bir katalizör çözeltisi için elektrolit direnci ( $R_s$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri grafiklerden okunup Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çözeltiler arasında en düşük direnci %20 PDMS ilave edilerek hazırlanan çözelti göstermiştir. En yüksek direnç ise %10 PDMS içeren çözeltilere aittir. Elektrolit dirençleri her bir farklı oranda PDMS içeren çözelti için hemen hemen aynı değeri vermiştir. Bu durum, PDMS miktarının çözeltinin göstermiş olduğu dirençten bağımsız olduğu fikrini doğrulamıştır.

**Çizelge 4.9.** Farklı PDMS oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrolit direnci ( $R_s$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri

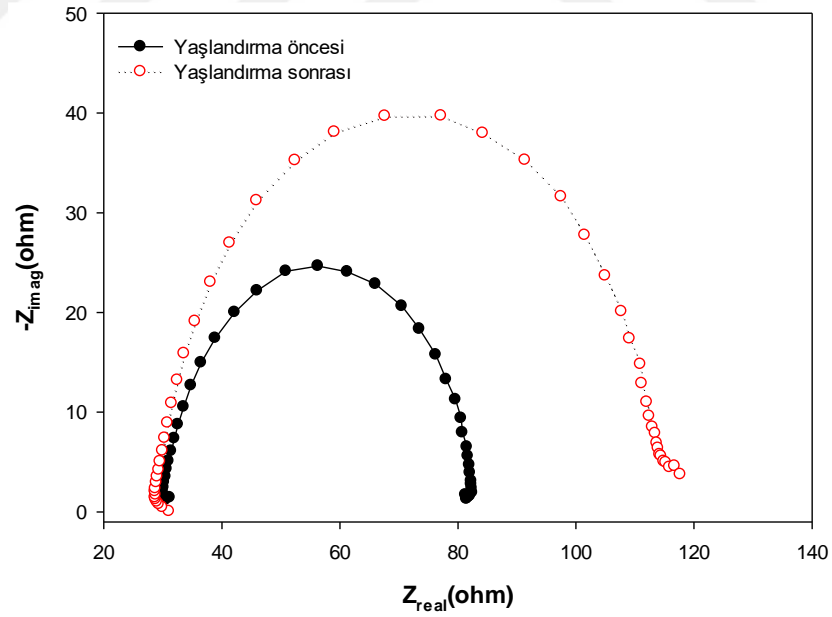
Katalizör	Elektrolit direnci (ohm) ( $R_s$ ) yaşlandırma öncesi/sonrası	Polarizasyon direnci (ohm) ( $R_p$ ) yaşlandırma öncesi/sonrası	Yük transfer direnci (ohm) ( $R_{ct}$ ) yaşlandırma öncesi/sonrası
PDMS içermeyen katalizör çözeltisi	35/35	135/221	170/259
%5 PDMS içeren katalizör çözeltisi	35/39	75/166	110/205
%10 PDMS içeren katalizör çözeltisi	41/44	200/395	241/439
%20 PDMS içeren katalizör çözeltisi	33/34	61/65	94/99

MEA'yı oluşturan malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin EIS ile belirlenebileceğini biliyoruz. Nyquist diyagramları, MEA'ya eklenen bir maddenin etkisini karşılaştırmak amacıyla farklı MEA'lar için aynı akım yoğunluğunda çizilebilir. APTES polimeri içermeyen ve farklı oranlarda (%5, 10 ve 20) APTES içeren çözeltilerin empedans analizleri 0,9 V sinüzoidal potansiyel altında 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında taranarak yapılmıştır. Elde edilen veriler ile çizilen Nyquist diyagramları Şekil 4.79- 4.82'de verilmiştir.

Şekil 4.79, APTES polimeri içermeyen sadece ticari katalizör Tanaka ile hazırlanan katalizör çözeltisine ait Nyquist diyagramını göstermektedir. Diyagramdan yaşlandırma öncesi için elektrolit direnci 56  $\Omega$ , polarizasyon direnci 73  $\Omega$  ve yük transfer direnci 129  $\Omega$  olarak okunmaktadır. 1000 çevrim ile azot ortamında yapılan yaşlandırma sonrasına ait direnç değerleri; elektrolit direnci 59  $\Omega$ , polarizasyon direnci 156  $\Omega$  ve yük transfer direnci 215  $\Omega$  olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.79. APTES polimeri içermeyen katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı

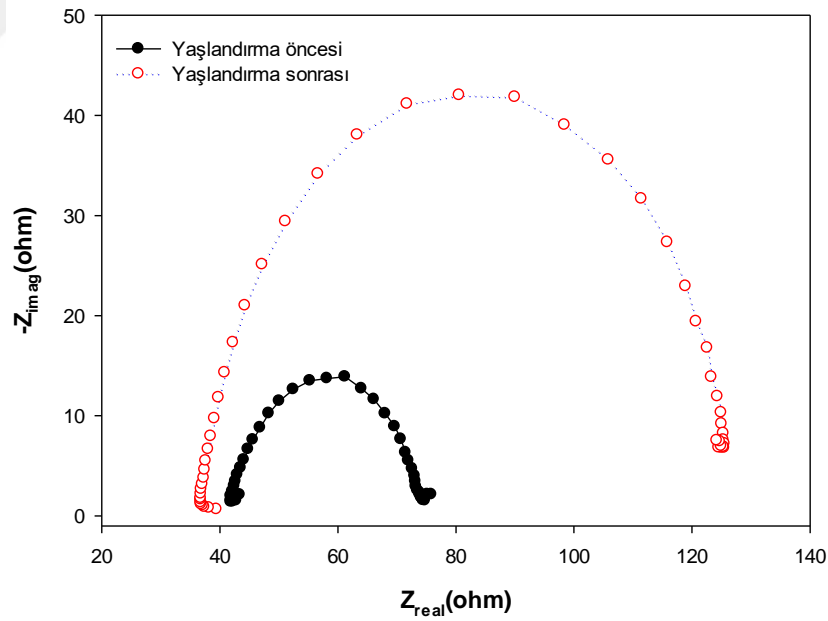


Şekil 4.80. %5 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı

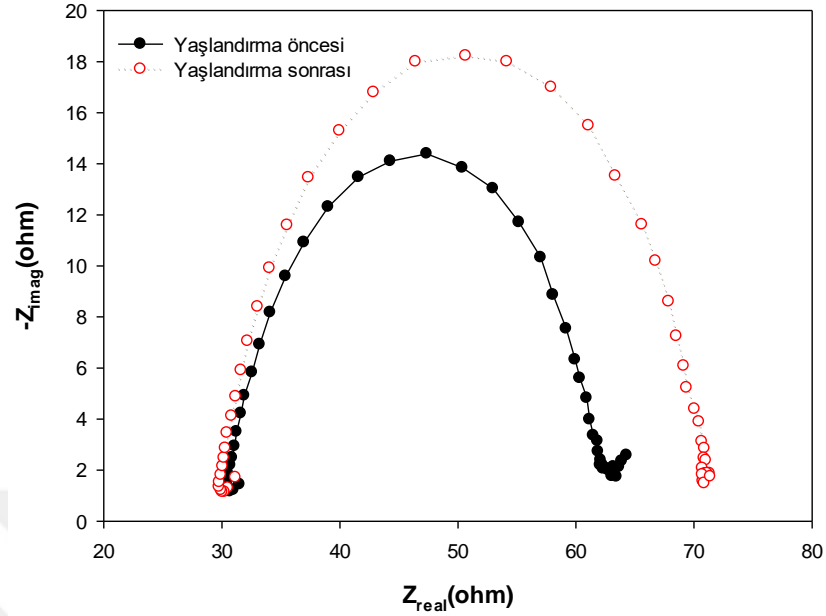
Şekil 4.80, katalizör çözeltisine %5 oranında APTES polimeri ilave edilmesiyle elde edilen çözeltinin Nyquist diyagramını göstermektedir. Bu çözelti için yaşlandırma

öncesinde elektrolit direnci 31  $\Omega$ , polarizasyon direnci 50  $\Omega$  ve yük transfer direnci 81  $\Omega$  olarak elde edilmiştir. Yaşlandırma sonrasında ise elektrolit direnci 33  $\Omega$ , polarizasyon direnci 84  $\Omega$  ve yük transfer direnci 117  $\Omega$  olarak elde edilmiştir. Bu değerler %5 PDMS ilave edilen çözeltinin dirençleriyle karşılaştırılırsa aynı oranda APTES ilavesi sonucunda çözelti için her bir direncin azaldığı görülmüştür.

Şekil 4.81, %10 oranında APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için çizilen Nyquist diyagramını göstermektedir. Bu diyagrama göre yaşlandırma öncesinde elektrolit direnci 39  $\Omega$ , polarizasyon direnci 36  $\Omega$  ve yük transfer direnci 75  $\Omega$  olarak elde edilmiştir. Yaşlandırma sonrasında ise elektrolit direnci 43  $\Omega$ , polarizasyon direnci 81  $\Omega$  ve yük transfer direnci 124  $\Omega$  olarak elde edilmiştir. Yaşlandırma öncesine ait diyagramda difüzyon direncine bir meyillilik görülmektedir. Ama tam anlamıyla bir Warburg empedansı oluşmamaktadır.



**Şekil 4.81.** %10 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diyagramı



**Şekil 4.82.** %20 APTES polimeri içeren katalizör çözeltisi için yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait Nyquist diagramı

Şekil 4.82, içerisinde ağırlıkça %20 APTES polimeri bulunduran katalizör çözeltisi için çizilen Nyquist diyagramını göstermektedir. PDMS polimerinde olduğu gibi APTES polimeri için de %20 oranında yaşlandırma öncesi ve sonrası elde edilen direnç değerleri birbirlerine çok yakındır. Bu durum, Şekil 4.82’de açıkça görülmektedir. Yaşlandırma öncesi elektrolit direnci  $31 \Omega$ , polarizasyon direnci  $33 \Omega$  ve yük transfer direnci  $64 \Omega$ ’dur. Yaşlandırma sonrasında elektrolit direnci  $32 \Omega$ , polarizasyon direnci  $39 \Omega$  ve yük transfer direnci  $71 \Omega$  dur. Yaşlandırma öncesine ait diyagramda aynı Şekil 4.81’de verilen %10 APTES ilave edilen katalizör çözeltisinde olduğu gibi hafif bir difüzyon direnci gözlenmektedir.

APTES polimerinin farklı miktarlarıyla hazırlanan katalizör çözeltileri için alınan empedans ölçümleri sonucunda çizilen tüm Nyquist grafikleri Randels hücresi eş değer modeliyle benzerlik göstermiştir. Her bir katalizör çözeltisi için elektrolit direnci ( $R_s$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri grafiklerden okunup Çizelge 4.10’da verilmiştir. Çözeltiler arasında en düşük direnci %20 APTES ilave edilerek hazırlanan çözelti göstermiş olsa da her bir çözelti için elde edilen direnç değerleri birbirine çok yakındır. APTES polimeri ilave edilen çözeltiler, polimer ilave

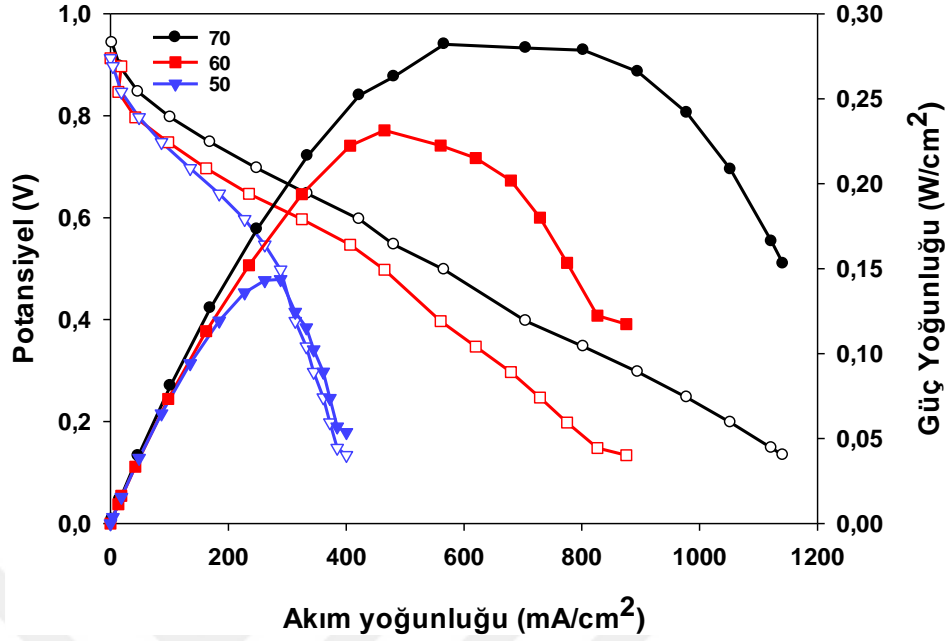
edilmeyen sadece ticari katalizör içeren çözelti ile karşılaştırıldığında polimer ilavesinin çözelti direncini ciddi miktarlarda düşürdüğü her bir empedans değeri için açıkça görülmektedir.

**Çizelge 4.10.** Farklı APTES oranlarına sahip katalizör çözeltileri için yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrolit direnci ( $R_s$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri

Katalizör	Elektrolit direnci (ohm) ( $R_s$ ) yaşlandırma öncesi/sonrası	Polarizasyon direnci (ohm) ( $R_p$ ) yaşlandırma öncesi/sonrası	Yük transfer direnci (ohm) ( $R_{ct}$ ) yaşlandırma öncesi/sonrası
APTESiçermeyen katalizör çözeltisi	56/59	73/156	129/215
%5 APTES içeren katalizör çözeltisi	31/33	50/84	81/117
%10 APTES içeren katalizör çözeltisi	39/43	36/81	75/124
%20 APTES içeren katalizör çözeltisi	31/32	33/39	64/71

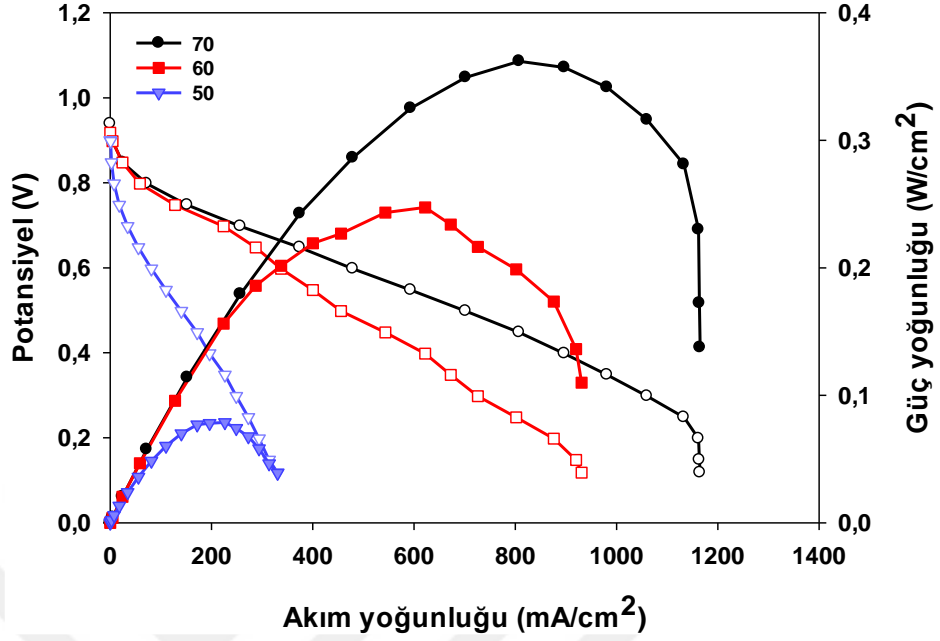
#### 4.2.4. Yakıt pili performans analiz sonuçları

Anot elektrodu için ticari katalizör Tanaka, katot elektrodu için farklı oranlarda hidrofobik polimer ilave edilerek elde edilen elektrotlar, arasına iletken Nafion membran koyularak hazırlanan membran elektrot yapılarının (MEA) her birinin pil performans analizleri 50°C, 60°C ve 70°C’de yapılmıştır. 50°C pil çalışma koşulları için oldukça düşük bir sıcaklık olmuş, hemen hemen tüm piller bu sıcaklıkta çok düşük bir performans sergilemiştir. En iyi pil performansı literatürde de PEM yakıt pilleri için en sık karşımıza çıkan 70°C için elde edilmiştir. Bu nedenle grafiklerde farklı oranlar için karşılaştırma yapılırken bu sıcaklık tercih edilmiştir. PDMS polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyine yüklenen katalizörler için pil performans grafikleri 4.83-4.87’de verilmiştir.



**Şekil 4.83.** PDMS polimeri kullanılmadan GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

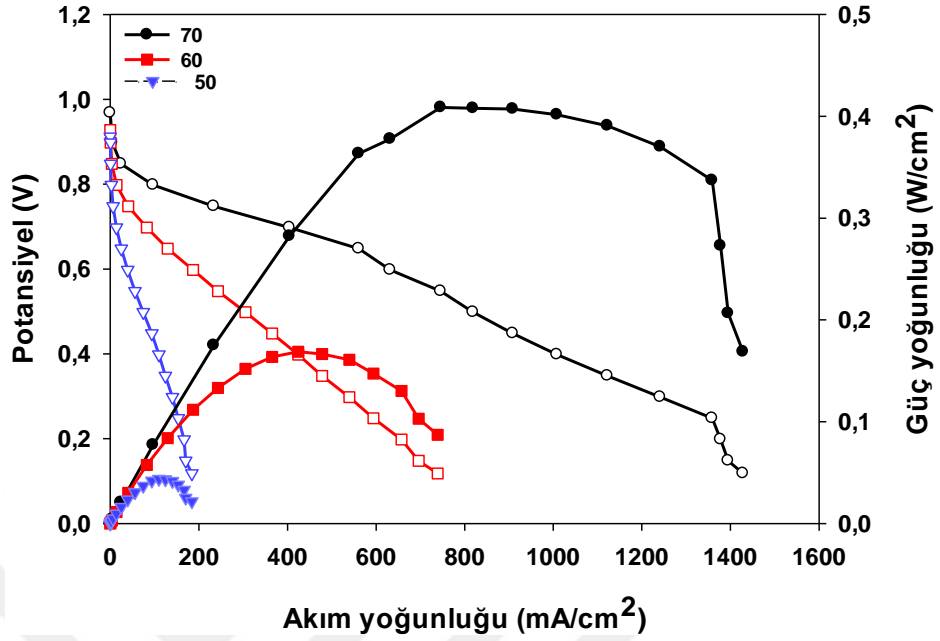
Şekil 4.83, PDMS içermeyen sadece ticari katalizör Tanaka kullanılarak hazırlanan MEA yapısına ait pil performans sonuçlarını göstermektedir. Pil performans sonuçlarına bakıldığında farklı nemlendirme koşullarında çalıştırılan pillerde en iyi sonuç 70°C’de elde edilmiştir. 70°C için 0,6 V’da elde edilen akım yoğunluğu 422,22 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,252 W/cm<sup>2</sup>. 60°C’de akım yoğunluğu 324,71 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ise 0,193 W/cm<sup>2</sup>’dir. 50°C’de ise akım yoğunluğu 227,66mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu 0,135 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.84.** %5 PDMS polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

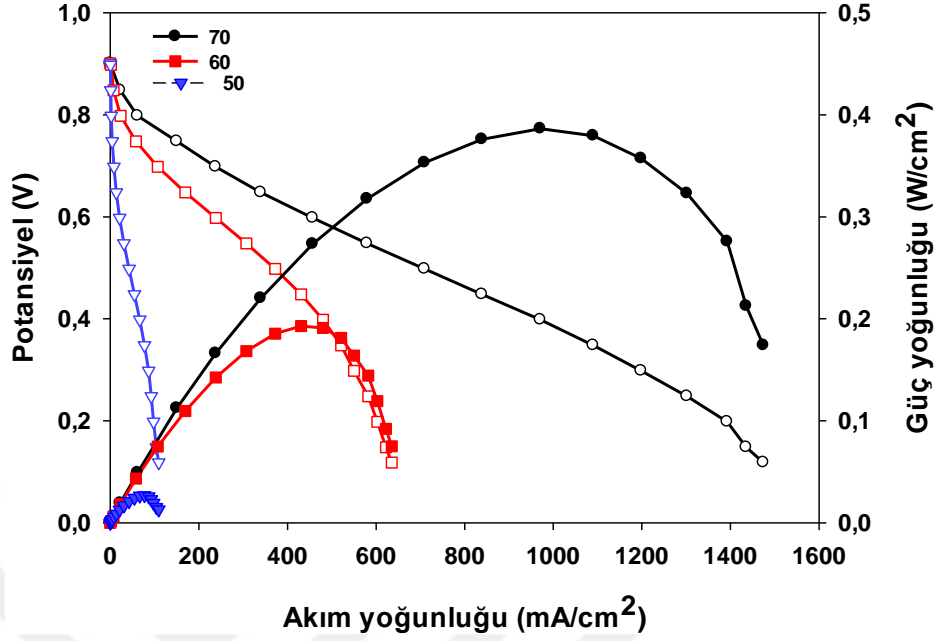
%5 PDMS polimeri ilave edilerek hazırlanan MEA'nın farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan performans sonuçları Şekil 4.84'de gösterilmektedir. Hidrofobik polimer eklenmesi pil performansında düşüğe neden olmuştur. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 478,91 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,286 W/cm<sup>2</sup>. Nemlendirme sıcaklığının azaltılması pil performansında bir düşüğe sebep olmuştur. 60°C'de akım yoğunluğu 337,18 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,202 W/cm<sup>2</sup>'dir. 50°C'de ise akım yoğunluğu 81,17 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu 0,049 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.





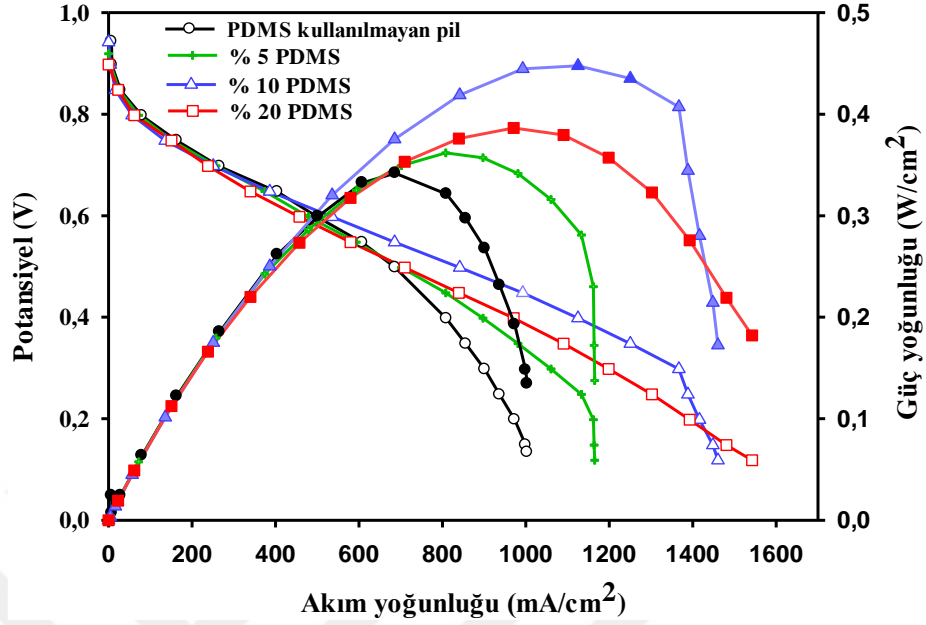
**Şekil 4.85.** %10 PDMS polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

Şekil 4.85, %10 PDMS içeren MEA'ya ait performans eğrilerini gösterir. Artan PDMS miktarı yapıdaki hidrofobikliği arttırmaktadır. Performans grafiğinde ciddi bir artış gözlenmektedir. Ama yinede yüksek akım yoğunluğu bölgesinde ani azalmalar görülmektedir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 631,74 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,378 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 186,84 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,112 W/cm<sup>2</sup>'dir 50°C'de akım yoğunluğu 39,22 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ise 0,023 W/cm<sup>2</sup>'dir. Nemlendirme sıcaklığı 50°C olduğunda pil performansı oldukça azalmaktadır.



**Şekil 4.86.** %20 PDMS polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

Şekil 4.86, %20 PDMS içeren GDL 34 BC yüzeyine yüklenen katalizör için PEM yakıt pili performans eğrisini farklı nemlendirme sıcaklıklarında göstermektedir. Artan PDMS miktarı özellikle yüksek nemlendirme koşullarında, yüksek akım bölgesinde taşma olayının önüne geçmiştir. %10 PDMS içeren pilin performansı genel olarak %20 PDMS içeren pilden daha iyi olmasına rağmen, bu pil için artan PDMS miktarı yüksek akım bölgelerinde ani performans düşüşlerinin önüne geçmiştir. Bu da hidrofobik yapının yüksek akım bölgesinde fazla miktarda olan su üretimine karşı bir iyileştirme olarak düşünülebilir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 457,14 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,273 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 238,32 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,143 W/cm<sup>2</sup>'dir 50°C'de akım yoğunluğu 21,08 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,013 W/cm<sup>2</sup>'dir.

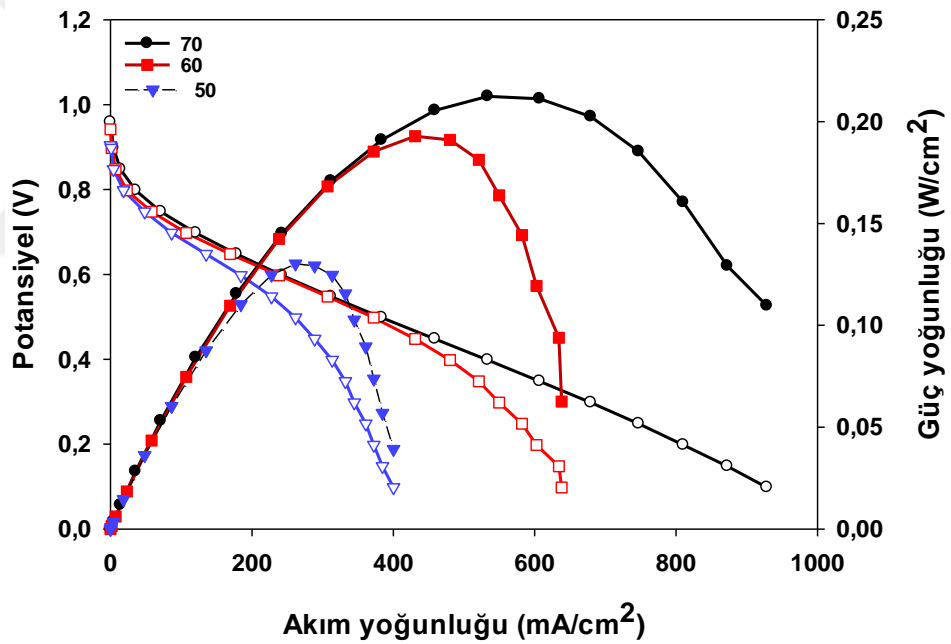


Şekil 4.87. GDL 34 BC yüzeyine yüklenen PDMS kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları

Şekil 4.87, PDMS içermeyen ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının kıyaslanması için 70°C'deki pil performans sonuçlarını göstermektedir. En iyi performans %10 PDMS yüklemesiyle elde edilen pile aittir. %10 yükleme yapılması, hem membranın yeterince nemlenmesine hem de su taşmalarının önüne geçilecek yüzey hidrofobikliğini elde etmek için yeterli olmuştur. %5, %20 PDMS ilavesi yüksek akım bölgesinde hidrofobik karakteri yüzünden performansta ciddi artışlara sebep olsa dahi 0,6V'da bu üç pilin performansının birbirine yakın olduğu Şekil 4.87'de açıkça görülmektedir. Çizelge 4.11'de PDMS kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunluk değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.11.** PDMS içermeyen ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları

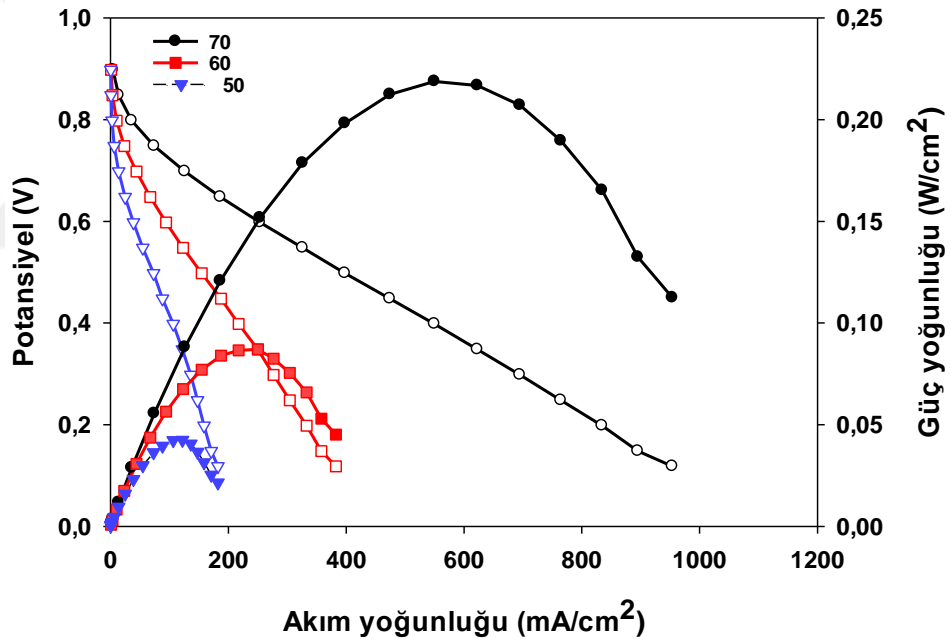
Nemlendirme Sıcaklıkları	PDMS içermeyen pil		%5 PDMS içeren pil		%10 PDMS içeren pil		%20 PDMS içeren pil	
	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.
	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )
70°C	422,22	0,252	478,91	0,286	631,74	0,378	457,14	0,273
60°C	324,71	0,193	337,18	0,202	186,84	0,112	238,32	0,143
50°C	227,66	0,135	81,17	0,049	39,22	0,023	21,08	0,013



**Şekil 4.88.** PDMS polimeri içermeyen GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

Farklı bir yüzey olarak kullanılan GDL 25 BC için ticari katalizör Tanaka ile hazırlanan MEA'ların pil performansı Şekil 4.88'de verilmiştir. GDL 34 BC ile kıyaslandığında pil performansının azaldığı görülmektedir. Daha ince daha gözenekli bir yapıya sahip olan (Çizelge 2.1) GDL 25 BC'nin performansındaki düşüşün sebebi katalizör çözeltisi yükleme kalınlığından kaynaklanan kontak direncin artması olduğu düşünülmektedir

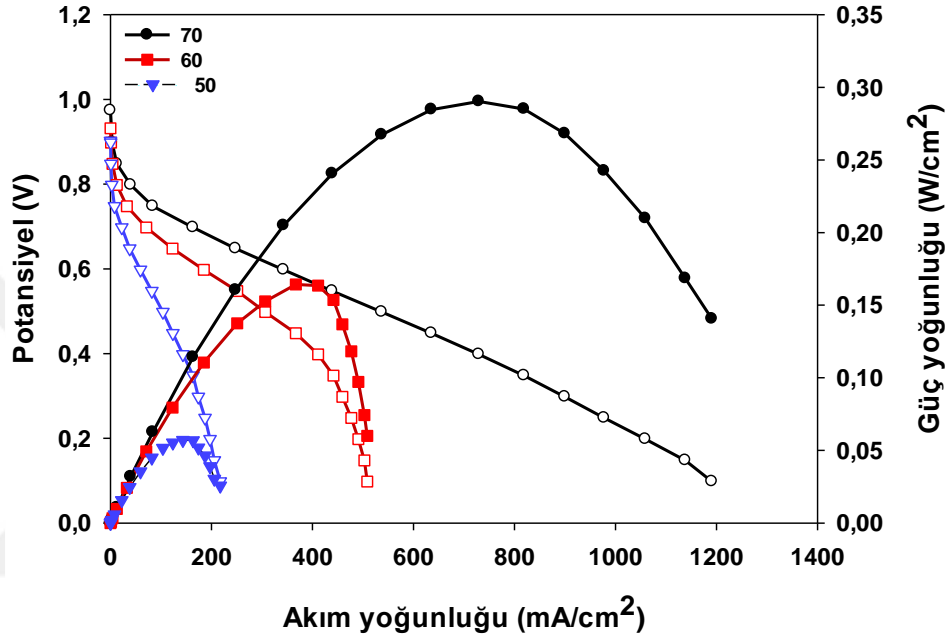
(Park *et al.* 2006). Pil performans sonuçlarına bakıldığında farklı nemlendirme koşullarında çalıştırılan pillerde en iyi sonuç 70°C’de elde edilmiştir. 70°C için 0,6 V’da elde edilen akım yoğunluğu 242,63 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,145 W/cm<sup>2</sup>’dir. Şekilden de görüldüğü gibi 50°C nemlendirme sıcaklığında pil performansı ciddi derecede düşmüştür. Akım yoğunlukları 60°C’de 238,32 mA/cm<sup>2</sup>, 50°C’de 184,35 mA/cm<sup>2</sup>’dir. Güç yoğunlukları ise azalan sıcaklığa göre sırasıyla 0,145 0,142 0,110 W/cm<sup>2</sup> dir. Ayrıca yapılan temas açısı ölçüm sonuçları aynı oranlarda hidrofobik polimer ilave edilmesine rağmen GDL 25 BC yüzeyinde daha yüksek bir hidrofobiklik elde edildiğini göstermiştir. Bu yüzeyin temas açıları daha yüksek olup hemen hemen süperhidrofobik yüzey özelliği sergilemektedir.



**Şekil 4.89.** %5 PDMS polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

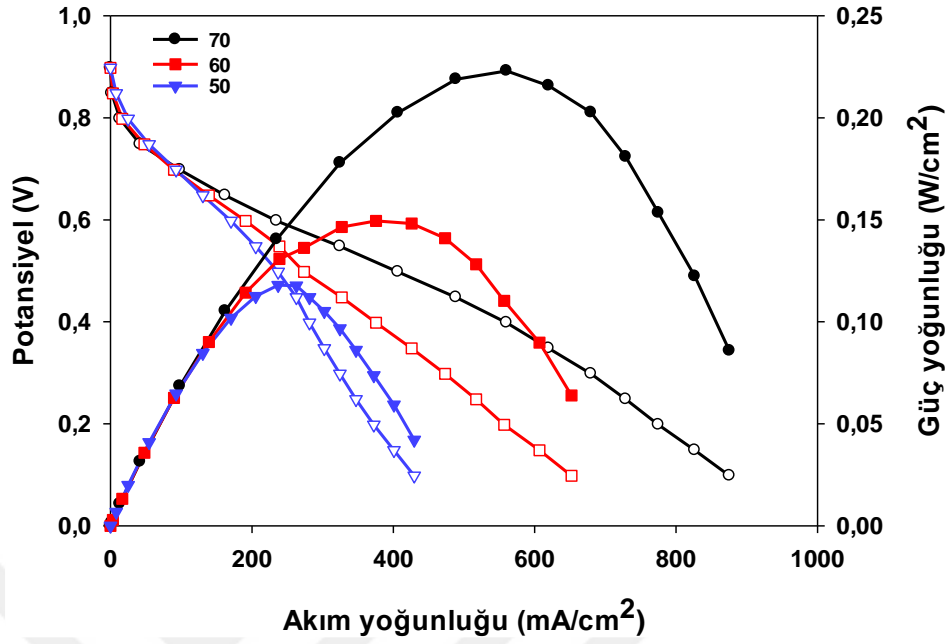
Şekil 4.89’da %5 PDMS ilavesiyle hazırlanan MEA’ya ait pil performans sonucu verilmiştir. Hidrofobik polimer ilavesi su yönetiminde iyileştirmeye sebep olarak performans artışına sebep olmuştur. 70°C için 0,6 V’da elde edilen akım yoğunluğu 253,74 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,151 W/cm<sup>2</sup>’dir. Nemlendirme sıcaklığının azaltılması pil performansında bir düşüşe sebep olmuştur. 60°C’de akım yoğunluğu

94,33 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,056 W/cm<sup>2</sup> 50°C’de iken akım yoğunluğu 59,18 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ise 0,035 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Yüksek akım yoğunluğu bölgesinde ani performans düşüşleri özellikle yüksek nemlendirme koşullarında görülmektedir.



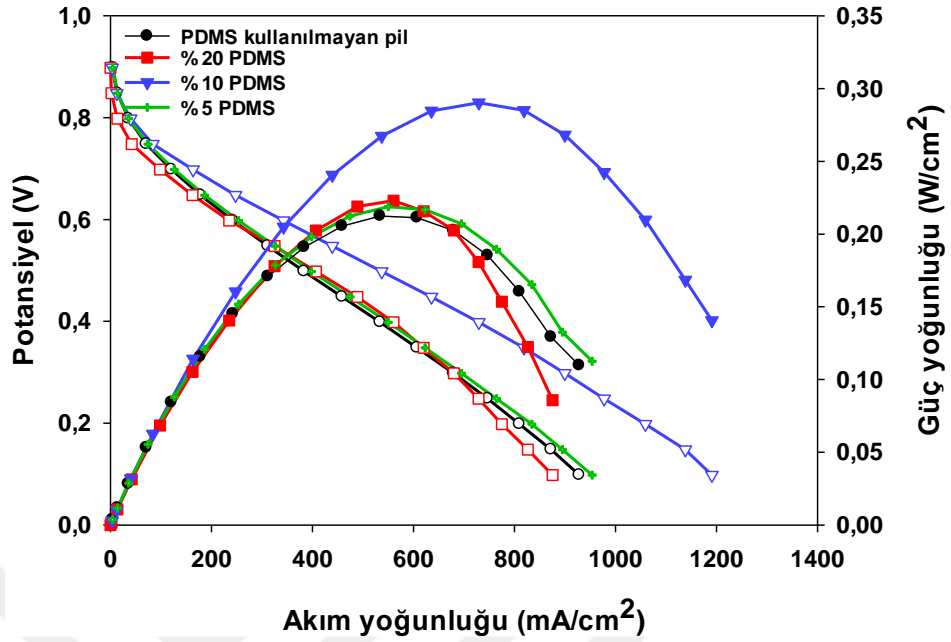
**Şekil 4.90.** %10 PDMS polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

Şekil 4.90’da %10 PDMS yüklemesi yapılan MEA için farklı nemlendirme şartlarındaki performans eğrileri görülmektedir. Elde edilmek istenen optimum nemlendirme koşulları bu pilde sağlanmıştır. 70°C için 0,6 V’da elde edilen akım yoğunluğu 344,52 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,205 W/cm<sup>2</sup>’dir. Bu pil için de 50°C’de hidrodinamik denge sağlanamamakta ve pil performansında ciddi azalmalar gözlenmektedir. Buradan PEM yakıt pilleri için işletim şartlarında 50°C’nin çok düşük bir sıcaklık olduğu sonucuna varılabilir. %10 PDMS yükleme yapılan bu pil için 60°C’de akım yoğunluğu 184,80 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ise 0,111 W/cm<sup>2</sup> 50°C’de iken akım yoğunluğu 59,18 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ise 0,035 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.91.** %20 PDMS polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

GDL 25 BC yüzeyine %20 PDMS polimeri yüklenerek hazırlanan MEA'ların farklı nemlendirme şartlarında ki performans eğrileri Şekil 4.91'de görülmektedir. Bu performans grafiğinde, GDL 34 BC gaz difüzyon tabakasına %20 PDMS yüklenerek elde edilen ve Şekil 4.86'da gösterilen sonuçlara benzer eğriler elde edilmiştir. Bu da %20 PDMS yüklemesinin yüzeyin hidrofobikliğini optimum düzeyden saptırdığını ve membranın yeterince nemlenmesine engel olarak proton iletimini zayıflattığını sonucunu düşündürmektedir. Çünkü her iki MEA içinde en kötü pil performansı %20 PDMS ilavesinde elde edilmiştir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 234,92 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,140 W/cm<sup>2</sup>'dir. Bu değerler referans diyebileceğimiz hiç hidrofobik polimer eklenmeden hazırlanan ticari katalizör tanaka MEA'larının oldukça altındadır. %20 PDMS yükleme yapılan bu pil için 60°C'de akım yoğunluğu 191,15 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ise 0,114 W/cm<sup>2</sup> 50°C'de iken akım yoğunluğu 170,29 mA/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ise 0,102 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



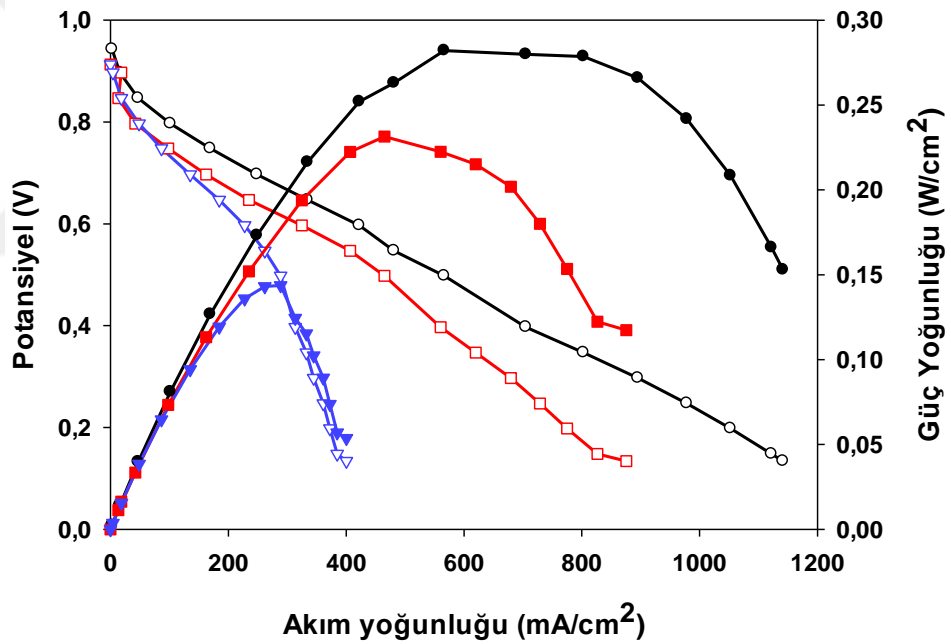
**Şekil 4.92.** GDL 25 BC yüzeyine yüklenen PDMS kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları

Şekil 4.92, PDMS içermeyen ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının kıyaslanması için 70°C'deki pil performans sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar Şekil 4.87'de gösterilen 34 BC yüzeyine yükleme yapılan PDMS katalizör çözeltileriyle benzerlik göstermiştir. En iyi performans %10 PDMS yüklemesiyle elde edilen pile aittir. Ancak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan pillerin yüksek akım bölgelerinde daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Ani performans kayıpları gözlenmemektedir. PDMS kullanılmayan pil ile %5, %20 PDMS ilave edilerek hazırlanan pil performansları birbirine çok yakındır. Ancak yüksek akım yoğunluklarında PDMS'in varlığı pilin performansını artırır. Çizelge 4.12'de PDMS kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunluk değerleri verilmiştir.



**Çizelge 4.12.** PDMS içermeyen ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları

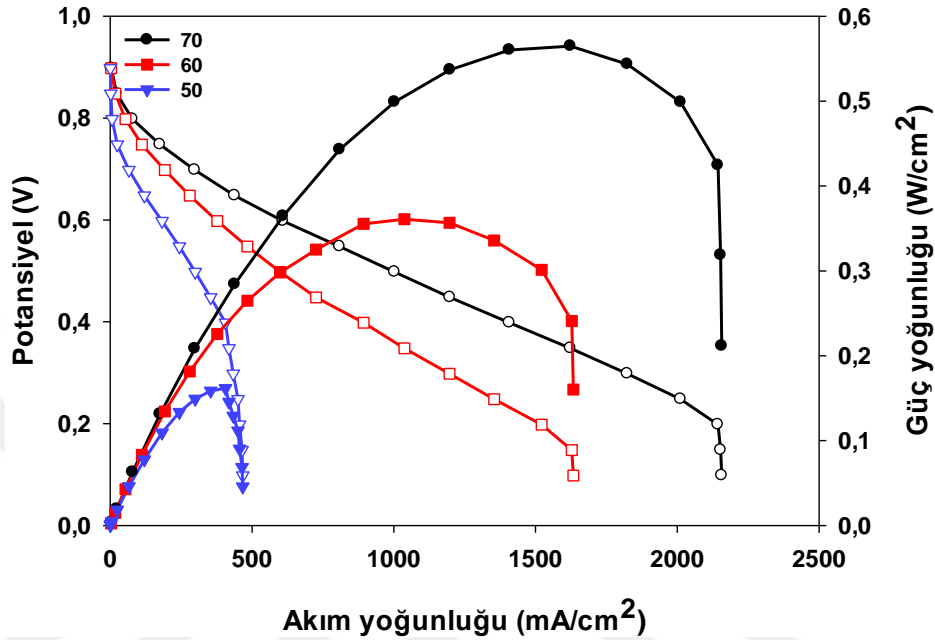
Nemlendirme Sıcaklıkları	PDMS içermeyen pil		%5 PDMS içeren pil		%10 PDMS içeren pil		%20 PDMS içeren pil	
	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.
	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )
70°C	242,63	0,145	253,74	0,151	344,52	0,205	234,92	0,140
60°C	238,32	0,142	94,33	0,056	184,80	0,111	191,15	0,114
50°C	184,35	0,110	38,77	0,023	59,18	0,035	170,29	0,102



**Şekil 4.93.** APTES polimeri kullanılmadan GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

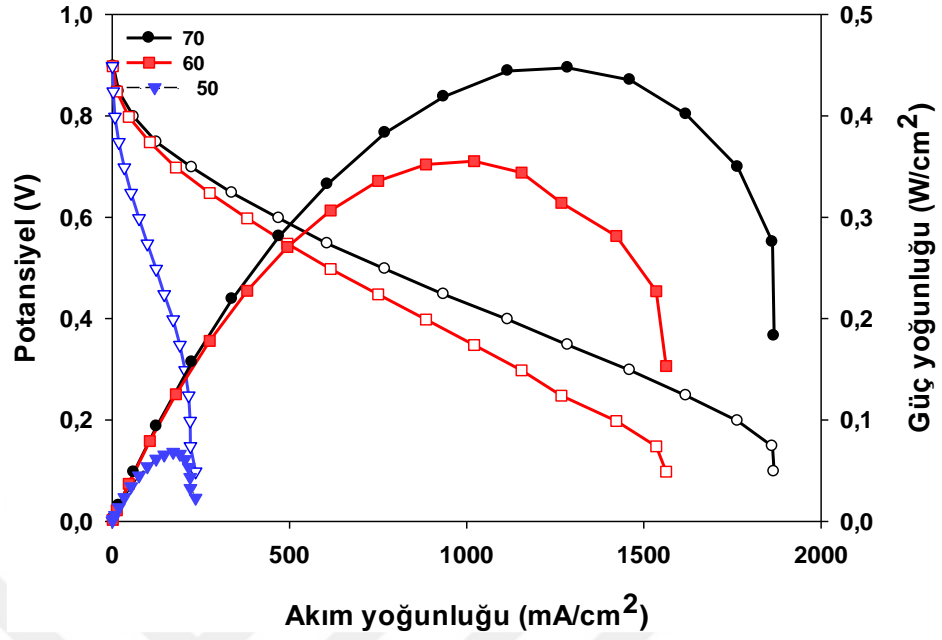
Şekil 4.93, APTES içermeyen sadece ticari katalizör tanaka kullanılarak hazırlanan MEA yapısına ait pil performans sonuçlarını göstermektedir. Pil performans sonuçlarına bakıldığında farklı nemlendirme koşullarında çalıştırılan pillerde en iyi sonuç 70°C'de elde edilmiştir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 422,22 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,252 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 324,71 mA/cm<sup>2</sup>, güç

yoğunluğu  $0,193 \text{ W/cm}^2$ 'dir.  $50^\circ\text{C}$ 'de ise akım yoğunluğu  $227,66 \text{ mA/cm}^2$ , güç yoğunluğu  $0,135 \text{ W/cm}^2$  olarak elde edilmiştir.



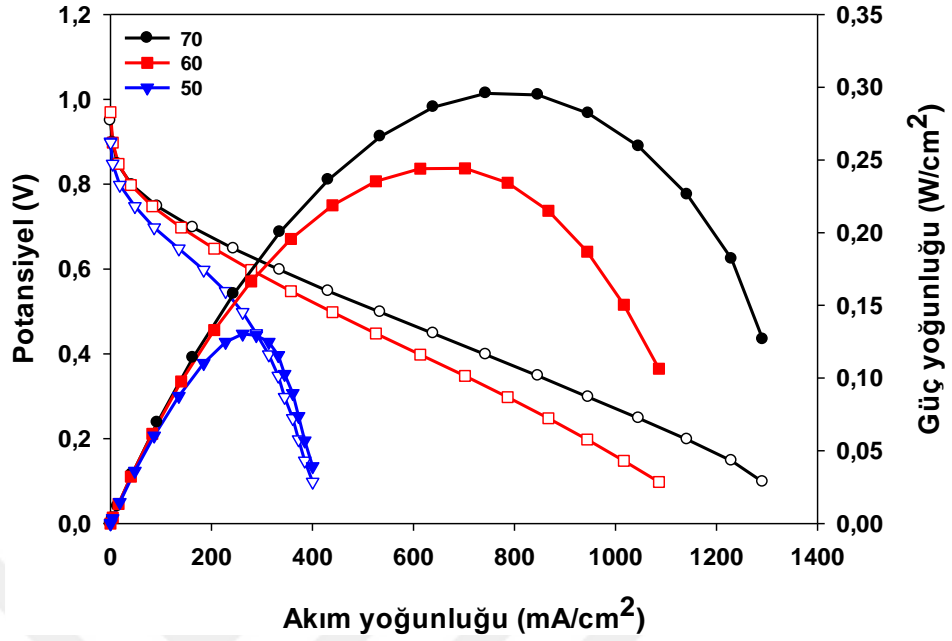
**Şekil 4.94.** %5 APTES polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

Şekil 4.94, %5 APTES ilave edilerek hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan performans grafiğini göstermektedir. APTES polimerinin bağlayıcı, mühürleyici özelliğinin etkisinin Pt partiküllerinin yüzeye tutunmasını kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Pil performansı APTES yüklenmemiş ticari katalizör ile kıyaslandığında yaklaşık %88 bir artış göstermiştir. APTES polimerinin hem yüzey hidrofobikliğini optimum seviyede tutup hem de katalizör yüzey arası kayıpları düşürdüğü öngörülmektedir.  $70^\circ\text{C}$  için  $0,6 \text{ V}$ 'da elde edilen akım yoğunluğu  $609,52 \text{ mA/cm}^2$ , güç yoğunluğu ise  $0,364 \text{ W/cm}^2$ 'dir.  $60^\circ\text{C}$ 'de akım yoğunluğu  $377,32 \text{ mA/cm}^2$ , güç yoğunluğu  $0,225 \text{ W/cm}^2$ 'dir.  $50^\circ\text{C}$ 'de ise akım yoğunluğu  $182,76 \text{ mA/cm}^2$ , güç yoğunluğu  $0,109 \text{ W/cm}^2$  olarak elde edilmiştir. Her ne kadar performansı diğer piller ile kıyaslandığında iyi olsa da yüksek akım bölgesinde bu pilde de ani performans kayıpları olmaktadır. Bir pilden yüksek akım çekildiğinde su üretimi maksimum seviyelere çıktığı için bu bölgede su yönetimini sağlamak oldukça güçtür.



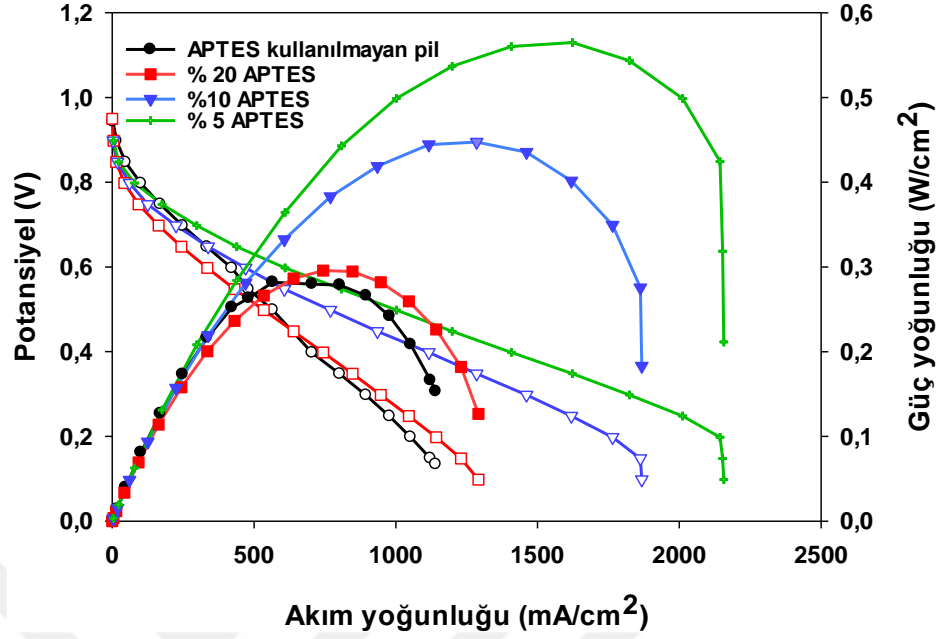
Şekil 4.95. %10 APTES polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

GDL 34 BC yüzeyine %10 APTES polimeri ilave edilerek hazırlanan MEA'nın farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans eğrileri Şekil 4.95'de gösterilmektedir. %10 APTES ilave edilen pilin performansı ticari katalizör tanaka ile kıyaslandığında daha iyi olsa da en iyi performans %5 APTES ilave edilen pile aittir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 470,29 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,281 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 380,49 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,227 W/cm<sup>2</sup>'dir. 50°C'de ise akım yoğunluğu 75,28 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,045 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.96.** %20 APTES polimeri kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

Şekil 4.96, %20 APTES ilave edilerek hazırlanan MEA yapısına ait farklı nemlendirme sıcaklıklarındaki pil performans eğrilerini göstermektedir. Her ne kadar elde edilen MEA'lerde su taşmalarını önlemek için yüzeyin hidrofobik olması istenirse de, bu hidrofobiklik proton geçişinin önüne geçmemelidir. Membranın yeterince nemlenmesine olanak sağlamalıdır. Bu nedenle PEM yakıt pillerinde optimum yüzey şartları elde edilmek istenmektedir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 335,14 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,201 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 278,45 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,166 W/cm<sup>2</sup>'dir. 50°C'de ise akım yoğunluğu 184,35 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,03 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.97.** GDL 34 BC yüzeyine yüklenen APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları

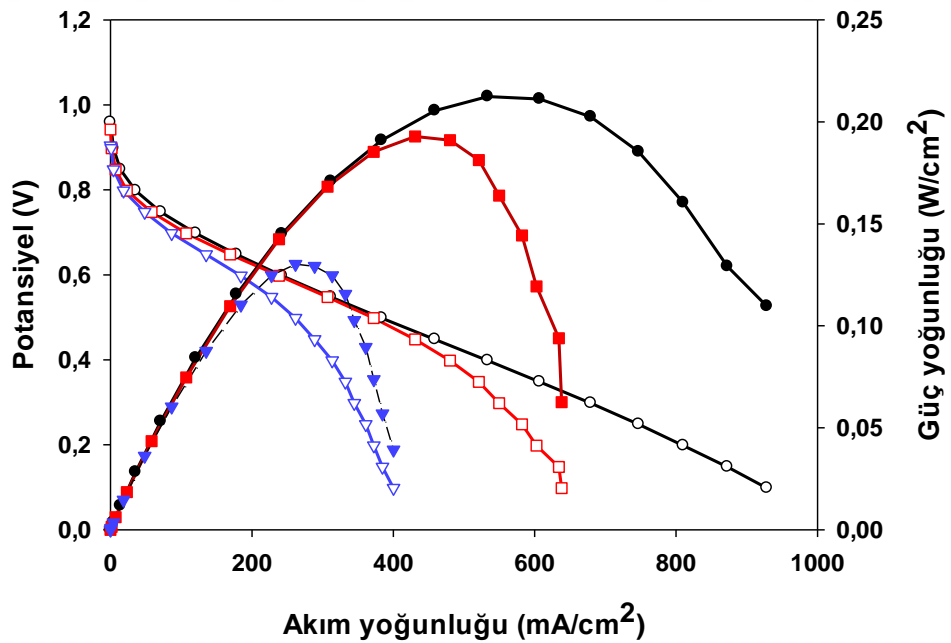
Şekil 4.97, GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan APTES polimeri kullanılmadan sadece ticari katalizör tanaka ve farklı oranlarda APTES polimeri eklenmesiyle elde edilen MEA'ların 70°C'deki pil performans eğrilerini göstermektedir. Yüzey iyileştirmesi, hidrofobiklik sağlaması için ticari katalizöre belirli oranlarda APTES polimeri katılarak hazırlanan piller arasında en iyi performans %5 APTES içeren yüzeye aittir.

Genel olarak bu polimerin eklenmesi Tanaka katalizörünün performansını arttırmıştır. %20 APTES ilavesiyle hazırlanan pil 0,6 V'da hemen hemen Tanaka ile aynı performansı sergilese de yüksek akım bölgesine geçildiğinde artan hidrofobik özellik nedeniyle daha iyi performans sağlamıştır. %5 APTES polimer ilavesi optimum membran nemliliği sağlamış, su taşkınlarını önemli ölçüde önlemiştir. APTES miktarı arttıkça performansın giderek zayıflaması artan hidrofobikliğin proton taşınımının önüne geçtiğini düşündürmüştür.

Çizelge 4.13, GDL 34 BC yüzeyinde APTES polimeri kullanılmadan ve farklı oranlarda kullanılarak hazırlanan MEA'ların 0,6 V'daki akım ve güç yoğunluk değerlerini göstermektedir.

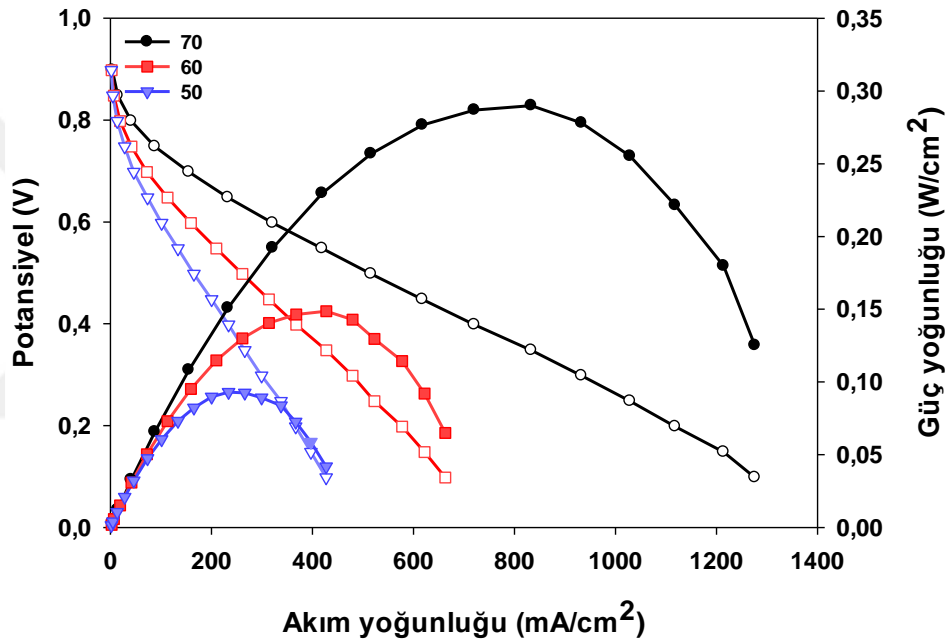
**Çizelge 4.13.** APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES kullanılarak GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları

Nemlendirme Sıcaklıkları	APTES içermeyen pil		%5 APTES içeren pil		%10 APTES içeren pil		%20 APTES içeren pil	
	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.
	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )
70°C	422,22	0,252	609,52	0,364	470,29	0,281	335,14	0,201
60°C	324,71	0,193	377,32	0,225	380,49	0,227	278,45	0,166
50°C	227,66	0,135	182,76	0,109	75,28	0,045	184,35	0,03



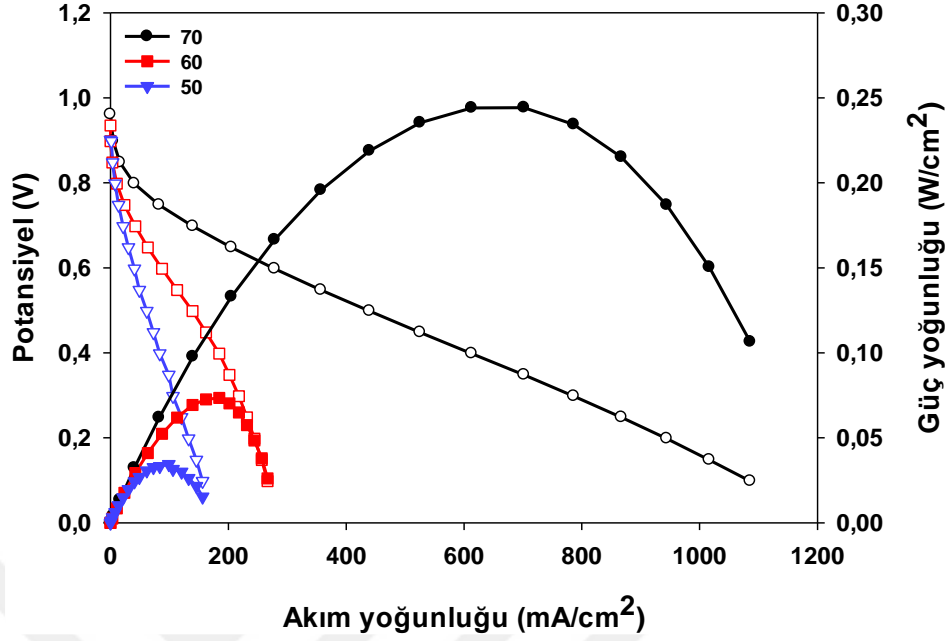
**Şekil 4.98.** APTES polimeri kullanılmadan GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

GDL 25 BC yüzeyi için ticari katalizör Tanaka ile hazırlanan MEA'ların pil performansı Şekil 4.98'de verilmiştir. Pil performans sonuçlarına bakıldığında farklı nemlendirme koşullarında çalıştırılan pillerde en iyi sonuç 70°C'de elde edilmiştir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 242,63 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,145 W/cm<sup>2</sup>'dir. Şekilden de görüldüğü gibi 50°C nemlendirme sıcaklığında pil performansı ciddi derecede düşmüştür. Akım yoğunlukları 60°C'de 238,32 mA/cm<sup>2</sup>, 50°C'de 184,35 mA/cm<sup>2</sup>'dir.



**Şekil 4.99.** %5 APTES polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

GDL 25 BC yüzeyine %5 APTES polimeri eklenerek hazırlanan MEA'nın performans eğrisi Şekil 4.99'da gösterilmektedir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 321,31 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,191 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 159,83 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,095 W/cm<sup>2</sup>'dir. 50°C'de ise akım yoğunluğu 101,13 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,060 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.

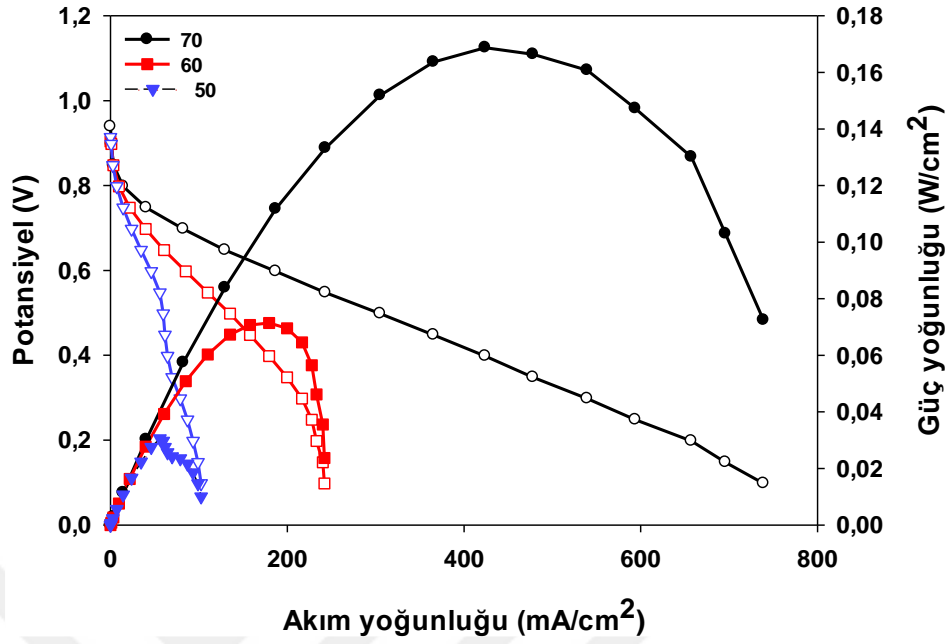


**Şekil 4.100.** %10 APTES polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları

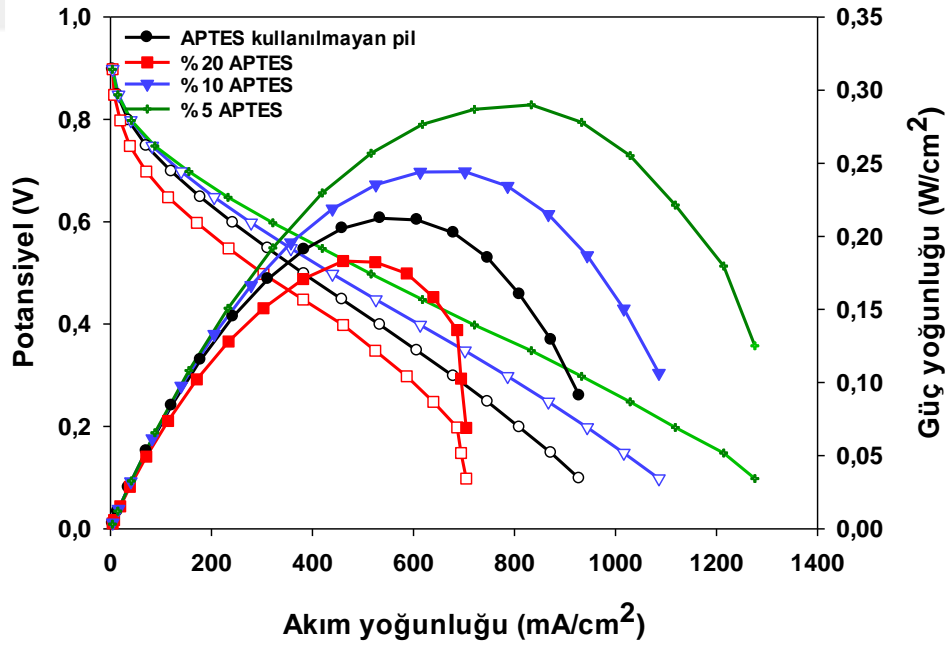
Şekil 4.100, GDL 25 BC yüzeyine %10 APTES polimeri ilave edilerek hazırlanan MEA'nın farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans eğrilerini göstermektedir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 278,45 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,166 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 87,52 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,05 W/cm<sup>2</sup>'dir. 50°C'de ise akım yoğunluğu 40,58 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,024 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.101, GDL 25 BC yüzeyine %20 APTES polimeri ilave edilerek hazırlanan MEA'nın farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans eğrilerini göstermektedir. 70°C için 0,6 V'da elde edilen akım yoğunluğu 170,97 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu ise 0,102 W/cm<sup>2</sup>'dir. 60°C'de akım yoğunluğu 85,03 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,050 W/cm<sup>2</sup>'dir. 50°C'de ise akım yoğunluğu 40,03 mA/cm<sup>2</sup>, güç yoğunluğu 0,027 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.





Şekil 4.101. %20 APTES polimeri kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapısının farklı nemlendirme sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları



Şekil 4.102. GDL 25 BC yüzeyine yüklenen APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda PDMS kullanılarak hazırlanan MEA yapılarının 70°C'deki pil performans sonuçları

Şekil 4.102, GDL 25 BC yüzeyinde APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES polimeri kullanılarak hazırlanan MEA'ların pil performanslarını göstermektedir. GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan PDMS'li piller gibi APTES polimeri kullanıldığında GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA'lar düşük performans göstermektedir. Ama bu sonuçlar literatürle benzerlik göstermektedir. Membran kalınlığının performans ve pil dayanıklılığına etkisini incelemek için Tanaka katalizörü kullanarak GDL 25 BC yüzeylerinde hazırlanan MEA'lar için Radev *et al.* (2012) benzer sonuçlar bulmuştur. %5 APTES ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisi en yüksek aktiviteyi göstermiştir. %20 APTES ilavesi membrana aşırı hidrofobiklik kazandırarak pil performansında düşüşe neden olmaktadır. GDL 25 BC yüzeyine hazırlanan pillerde PDMS ilave edilerek hazırlanan piller daha iyi sonuç vermiştir. Çizelge 4.14, APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunluk değerlerini vermektedir.

**Çizelge 4.14.** APTES kullanılmadan ve farklı oranlarda APTES kullanılarak GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan MEA yapılarının 0,6 V'a karşılık gelen akım ve güç yoğunlukları

Nemlendirme Sıcaklıkları	APTES içermeyen pil		%5 APTES içeren pil		%10 APTES içeren pil		%20 APTES içeren pil	
	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.	Akım Yoğ.	Güç Yoğ.
	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(W/cm <sup>2</sup> )
70°C	242,63	0,145	321,31	0,191	278,45	0,166	170,97	0,102
60°C	238,32	0,142	159,83	0,095	87,52	0,05	85,03	0,050
50°C	184,35	0,110	101,13	0,060	40,58	0,024	46,03	0,027

Bu çalışmada kullanılan iki farklı GDL yüzeyi için %10 PDMS yüklenen yüzeyler hazırlanan tüm katalizör çözeltileri arasında en iyi performansı sergilemiştir. GDL 34 BC için elde edilen performans sonuçları GDL 25 BC için elde edilenlerden çok daha iyidir. GDL 34 BC yüzeylerinin kalınlığının daha fazla olması hem deneysel hataları daha aza indirmiş hem de katalizör çözeltisinin yüzeye daha kolay yüklenmesini sağlamıştır. APTES polimeri ile elde edilen en iyi performans %5 APTES yüklemesi

yapılan yüzeylere aittir. APTES polimeri aminosilan grubundan iyi bir işlevselleştirici olduğu için yüzey aktifliğine katkı sağlamıştır. PDMS polimeri ile kıyaslandığında performansı bir adım altında kalsa da hazırlanan tüm yüzeyler referans kabul ettiğimiz Tanaka katalizörü ile hazırlanan yüzeylerden daha iyi performans sergilemiştir.

Literatürde en sık kullanılan PTFE ve FEP polimerlerinin en yüksek performans veren yükleme miktarları ile bu çalışmada kullanılan PDMS ve APTES polimer miktarları karşılaştırıldığında, APTES polimerinin en düşük yüzdeye sahip olduğu görülmektedir. Lim and Wang (2004) %10 ile %40 arasında değişen değerlerde FEP polimerini GDL yüzeylerine yüklemiş en yüksek güç yoğunluğunu %10 FEP yükledikleri MEA için elde etmişlerdir. PTFE polimeri için benzer bir çalışmayı Park *et al.* (2008) yapmış en yüksek pil performansını %20 PTFE yüklemesi ile elde etmiştir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Enerji insanoğlunun doğuşundan başlayıp günümüze kadar gelen ve hatta geleceğimizin en önemli konusudur. Verimli, temiz, sürdürülebilir bir enerji ihtayıcı her geçen gün hızla artmaktadır. Fosil yakıtların kullanımının ve rezervlerinin sınırlı olması ve doğaya salınan zararlı bileşenleri nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına olan yoğunluk artmaktadır. Bu nedenle sessiz, neredeyse sıfır emisyonla ve yüksek verimlilikle çalışan, sürdürülebilir bir teknoloji olan yakıt pili teknolojilerinin her geçen gün önemi artmaktadır. Yakıt pilleri, bir yakıt ve oksitleyicinin sisteme beslenmesiyle durmaksızın yapısındaki kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştüren cihazlardır. Reaksiyonlar sonucu elde edilen enerjinin yanında çevreye salınan yan ürünler ise sadece ısı ve sudur.

Yakıt pillerinin ticarileşip yaygınlaşması için kullanımındaki sınırlamaların ortadan kaldırılması gerekir. Su yönetimi bu sınırlamalardan biri ve neredeyse en önemlisidir. Bu tez çalışmasının amacı da PEM yakıt pillerinde su yönetimine katkı sağlayacak yeni hidrofobik yüzeyler geliştirmektir. Çünkü PEM yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu özellikle katot elektrodunda üretilen su, katalizör kanallarını kapamakta ve gazların reaksiyon bölgesine ulaşmasına engel olmaktadır. Bunun için literatürde yaygın olarak kullanılan hidrofobik polimerler mevcuttur. Bu polimerler gerek MPL yüzeyinde gerekse GDL yüzeyinde kullanılarak PEM yakıt pillerinde su yönetimine katkı sağlamaktadır. Bu tezde bu polimerlere alternatif olabilecek daha önce PEM yakıt pili katalizör tabakasında hiç kullanılmayan iki polimer seçilerek yola çıkılmıştır.

Bu nedenle farklı iki GDL yüzeyinde (GDL 25 BC ve GDL 34 BC) farklı iki hidrofobik polimer (PDMS ve APTES) kullanılarak yüzeyler hazırlanmış ve bu yüzeylerin hem fiziksel hem de elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Ayrıca işletim koşulları değişiminin pil performansına olan etkisini incelemek için hazırlanan her pil 50°C, 60°C ve 70°C nemlendirme koşullarında yakıt pili istasyonunda test edilmiştir. Analizler sonucunda SEM görüntüleri hazırlanan yüzeyler hakkında fikir vermiştir. EDS analizleri sonucunda yapılan kantitatif analiz yüklemeye yapılan polimer

miktarlarıyla uyumludur ve FTIR sonuçlarında gözlenmesi beklenen her bağ, yapıda elde edilmiştir. Fiziksel analizler sonucunda, istenilen özelliklere yakın ve literatürle benzer sonuçlar elde edilmiştir. Farklı nemlendirme koşullarında çalışıldığı için her yüzeyin bu şartlar altındaki temas açısı ölçümü de gerçekleştirilmiştir.

Yakıt pillerinin dayanıklılığı da su yönetimi kadar önemli bir konudur. Üretilen pillerin ömürlerini, performanslarındaki değişimleri incelemek için yaşlandırma testleri yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak yeni hazırlanan katalizörle yapılan her deney yaklaşık 16 saat süren yaşlandırma testlerinden sonra da yapılarak iki durum arasındaki fark gözlenmiştir. Her değer ayrı ayrı grafik edilerek yorumlanmıştır. Elektrokimyasal analizleri için, çevrimsel voltametri, empedans spektrum analizleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametri analizi sonucu her bir katalizör için gerçek elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesaplanıp yorumlanmıştır. Empedans spektrum analizleri eş değer devrelerle eşleştirilip çözelti direnci, polarizasyon direnci ve toplam direnç hesaplanmıştır. Oksijen redüksiyon reaksiyonları ile her bir çözeltinin transfer ettiği elektron miktarı belirlenmiş transfer mekanizmaları yorumlanmıştır. En son yakıt pili test istasyonunda performans denemeleri yapılarak yorumlanmıştır.

GDL 34 BC ile yapılan denemelerin GDL 25 BC ile yapılanlardan çok daha yüksek performans sergilediği gözlenmiştir. Genel olarak benzer karakteristiğe sahip olan bu iki yüzey arasındaki en temel farklardan biri GDL 25 BC yüzeyinin daha ince ve hafif olması, diğeri ise hava geçirgenliğinin GDL 34 BC'den yaklaşık 3 kat fazla olmasıdır. Hava geçirgenliğinin daha fazla olması GDL 25 BC yüzeylerinde reaktan gazların geçişini kolaylaştıracağı düşünülmektedir. Ancak bu GDL'lerde yüzeyin oldukça ince olması katalizör çözeltisi yüklemesinin birkaç kat daha fazla yapılmasını gerektirmiştir. Bu nedenle yüzeyde oluşan direncin arttığı ve bu sebepten GDL 34 BC yüzeylerine göre daha kötü bir performans sergilediği düşünülmektedir. En yüksek gerçek elektrokimyasal aktif yüzey alanı %5 APTES ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait olup  $56,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. PDMS kullanılarak hazırlanan katalizör çözeltilerinde ise %20 PDMS ilave edilerek hazırlanan çözelti için  $53,8 \text{ m}^2/\text{g}$  elde edilen en yüksek değerdir.

Empedans analizleri sonucu elektrolit direnci hemen hemen her çözelti için benzer değerler vermektedir. Polarizasyon direnci ise hem PDMS hem de APTES polimeri için artan miktarla azalmaktadır. %20 PDMS içeren çözelti için 61 ohm iken %20 APTES içeren çözelti için 33 ohm'dur. Toplam yük transfer direncine bakıldığında PDMS kullanılan çözeltiler için en yüksek değer 241 ohm iken en düşük değer 94 ohm ile %20 PDMS içeren katalizör çözeltisine aittir. APTES kullanılan çözeltilerde ise yük transfer direnci en yüksek 81 ohm ve en düşük %20 APTES içeren katalizör çözeltisi için 64 ohm'dur.

PDMS ve APTES ilave edilmesiyle hazırlanan piller, referans diye kabul ettiğimiz ticari katalizör Tanaka'dan çok daha yüksek performans göstermiştir. Yani bu durum bize hidrofobik polimer ilave etmenin yüzey koşullarında bir iyileşmeye sebep olarak pil performansını da arttırdığını göstermektedir. Sonuçta bu tezdeki temel amaç PEM yakıt pillerinde üretilen aşırı suyun katalizör tabakasında uzaklaştırılmasını sağlayarak su taşkınlarının önüne geçmektir.

GDL 34 BC yüzeyinde hazırlanan pil performanslarına baktığımızda 0,6 V'da en iyi performans %10 PDMS ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait olup 631,7 mA/cm<sup>2</sup>'dir. APTES ilave edilerek hazırlanan pillere bakıldığında %5 APTES kullanılarak hazırlanan katalizör çözeltisi için elde edilen en iyi pil performansı 609,5 mA/cm<sup>2</sup>'dir. Bu değerler ticari katalizör Tanaka için elde edilen değerlerden neredeyse %50 daha iyidir. Ancak 0,1 V'da %10 PDMS içeren katalizör çözeltisinin performansı 1428,3 mA/cm<sup>2</sup> iken %5 APTES içeren katalizör çözeltisinin performansı 2156,9 mA/cm<sup>2</sup>'dir. Bu da APTES polimerinin yüksek akım yoğunluklarında PDMS polimerinden daha kararlı bir hal sergilediğini göstermektedir.

GDL 25 BC yüzeyinde hazırlanan pil performanslarına baktığımızda 0,6 V'da en iyi performans yine %10 PDMS ilave edilerek hazırlanan katalizör çözeltisine ait olup 344,5 mA/cm<sup>2</sup>'dir. APTES polimer ilaveli katalizör çözeltilerinin arasında ise yine %5 APTES kullanılarak hazırlanan pil için elde edilen performans 321,3 mA/cm<sup>2</sup>'dir. PEM yakıt pilleri diğer yakıt pili türleri ile kıyaslandığında düşük işletim sıcaklığına sahip

olmasıyla önem kazanırlar. Bu tez çalışmasında hazırlanan her pil 70°C'de en iyi pil performansını sergilemiştir. Sıcaklığın azalması pil performansında ciddi düşüslere neden olmuştur.

PEM yakıt pillerinde su yönetiminin önemi bu tez çalışmasında bir kez daha vurgulanmıştır. İki farklı hidrofobik polimerin katalizör çözeltisine eklenmesiyle elde edilen pil perfonmans sonuçları oldukça iyidir. Bu yaklaşımdan yola çıkılarak PEM yakıt pilinde su yönetimine katkı sağlamak için gerekli literatür taraması yapılarak yakıt pillerinde kullanılabilir hidrofobik, iletken yeni polimerler bulunup katalizör çözeltisinde denenebilir.

Ayrıca MPL tabakası PEM yakıt pilinde su yönetimine katkı sağlayabilecek önemli bir bileşendir. Katalizör tabakasında kullanılan bu polimerler MPL tabakasında da denenip sonuçlar karşılaştırılabilir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasıyla PEM yakıt pili katalizör çözeltisinde daha önce denenmemiş polimerler yardımıyla su yönetimi iyileştirilmiştir. Yakıt pili MEA tasarımı için PDMS ve APTES polimerleri yaygın olarak kullanılan FEP, PTFE gibi polimerlere iyi bir alternatif olarak sunulmaktadır.

**KAYNAKLAR**

- Aguiar, K. R., Santos V. G., Eberlin M. N., Rischka K., Noeske M., Tremiliosi-Filho G. and Rodrigues U.P., 2014. Efficient green synthesis of bis(cycliccarbonate)poly(dimethylsiloxane) derivative using CO<sub>2</sub> addition: a novel precursor for synthesis of urethanes. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4(46), 24334-24343.
- Anderson, R., Zhang L., Ding Y., Blanco M., Bi X., Wilkinson D. P., 2010. A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 4531-4553.
- Aneja, K.S., Bohm S., Khanna A.S., 2015. Graphene based anticorrosive coatings for Cr (VI) replacement. *Nanoscale*, 7(42), 17879-17888.
- Anonim, 2019. <https://www.enerji.gov.tr> (21.11.2019)
- Anonymous, 2013. <https://fuelcellsetc.com/2013/03/comparing-gas-diffusion-layers-gdl/>. (20.11.2019)
- Anonymous, 2017. [https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells\\_](https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells_) (20.11.2019)
- Arslan, G., Özmen M., Gündüz B., Zhang X., Ersöz M., 2006. Surface modification of glass beads with an aminosilane monolayer. *Turkish Journal of Chemistry*, 30(2), 203 – 210.
- Atiyeh, H.K., Karan K., Peppley B., Phoenix A., Halliop E., Pharoah J., 2007. Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170(1), 111-121.
- Avila-Garcia, I., Plata-Torres M., DomÍnguez-Crespo M. A., Ramirez-Rodriguez C., Arce-Estrada E.M., 2007. Electrochemical study of Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Sn/C in acid media for hydrogen adsorption-desorption reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 764-767.
- Barbir, F., 2003. *Handbook of Fuel Cell Technology-Fundamentals, Technology and Applications*, Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H., J.Wiley. New York, 3567-3578
- Barbir, F., 2005. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier Academic Press, Electrical Properties of some titanium oxides. Bartholomew, R.and Frankl, D., *Phys. Rev.*, USA, 187, 828-833.
- Barbir, F., Gorgun H., Wang X., 2005. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141(1), 96-101.
- Baricci, A., Mereu R., Messaggi M., Zago M., Inzoli F., Casalegno A., 2017. Application of computational fluid dynamics to the analysis of geometrical features in PEM fuel cells flow fields with the aid of impedance spectroscopy. *Applied Energy*, 205, 670-682.
- Barrio, A., Parrondo J., Mijangos F., Lombrana J.I., 2009. Influence of Proton Exchange Membrane Preconditioning Methods on the PEM Fuel Cell Performance. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 12, 87-91.
- Bashiru, K.S. and Azlan A.A., 2014. A sonochemical approach to the direct surface functionalization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with (3-



- aminopropyl)triethoxysilane. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 1472–1476
- Basu, B.J., Bharathidasan T., Anandan C., 2013. Superhydrophobic oleophobic PDMS-silica nanocomposite coating. *Surface Innovations* 1(1), 40–51.
- Bazylak A., 2009. Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9), 3845-3857.
- Bellows, R.J., Lin M.Y., Arif M., Thompson A.K., and Jacobson D., 1999. Neutron imaging technique for in situ measurement of water transport gradients within Naon in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(3), 1099-1103.
- Bents, D.J., Scullin, V.J., Chang, B.J., Johnson, D.W., Garcia, C.P., Jakupca, I.J., 2006. Hydrogen-oxygen PEM regenerative fuel cell development at Nasa Glenn Research Center. *Fuel Cells Bulletin*, 2006(1), 12-14.
- Bevers, D., Rogers R., Von Bradke M., 1996. Examination of the influence of PTFE coating on the properties of carbon paper in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 63(2), 193-201.
- Borup, R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., 2007. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107(10), 3904-3951.
- Bruijn, F., 2005. The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. *Green Chemistry*, 7, 132-150.
- Buie, C.R., Posner J.D., Fabian, T., Cha S.W., Kim D., Prinz F.B., Eaton J.K., Santiago J.G., 2006. Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping. *Journal of Power Sources*, 161(1), 191-202.
- Bunmark, N., Limtrakul S., Fowler M.C., Vatanathama T., Gostick J., 2010. Assisted water management in a PEMFC with a modified flow field and its effect on performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6887–6896.
- Büchi, F.N., and Srinivasan S., 1997. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(1), 2767-2772.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (1–2), 33-177.
- Cavallaro, S., Mondello, N., Freni, S., 2001. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 102(1-2), 198-204.
- Chen, J., Matsuura T., Hori M., 2004. Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131(1-2), 155-161.
- Chen, J.H., Matsuura T., Hori M., 2004. Novel gas diffusion layer with water management functions for PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131(1-2), 155-161.
- Chiong, S.J., Goh P.S., Ismail A.F., 2017. Novel hydrophobic PVDF/APTES-GO nanocomposite for natural gas pipelines coating. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 42(5), 190-202.
- Cho, K.T, and Mench, M.M., 2012. Investigation of the role of the micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells with hydrogen deuterium contrast neutron radiography. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(12), 4296-4302.

- Chu, H.S., Yeh C., Chen F., 2003. Effects of porosity changes of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 123(1), 1-9.
- Cinderella, L., Kannan A., Lin J., Saminathan K., Ho Y., Lin C., Wertz J., 2009. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells a review. *Journal of Power Sources*, 194 (1), 146-160.
- Çekirdek, P., 2005. Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Dai, W., Wang H., Yuan X.Z., Martin J.J., Yang D., Qiao J., 2009. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(23), 9461–9478.
- Eikerling, M., Kornyshev A.A., Kucernak A.R., 2006. Water in polymer electrolyte fuel cells: Friend or foe? *Physics Today*, 59(10), 38-44.
- Escribano, S., Blachot J.E., Etheve J., Morin A., and Mosdale R., 2006. Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties. *Journal of Power Sources*, 156(1), 8-13.
- Forner-Cuenca, A., Biesdorf J., Gubler L., Kristiansen P.M., Schmidt T.J., Boillat P., 2015. Engineered water highways in fuel cells: radiation grafting of gas diffusion layers *Advanced Materials*, 27 (41), 6317-6322.
- Freire, T.J.P., and Gonzalz E.R., Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503(1-2), 57-68.
- Friedmann R., and Nguyen T.V., 2010. Optimization of the microstructure of the cathode catalyst layer of a PEMFC for two-phase flow. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(2), B260-B265.
- Friedmann, R. and Nguyen, T.V., 2008. Optimization of the cathode catalyst layer composition using a Novel 2-step preparation method. *ECS Transactions*, 16(2), 2021–2029.
- Gasteiger, H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T., 2005. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 56(1-2), 9-35.
- Gasteiger, H.A., Liu Y., Baker D., Gu W., 2008. Kinetics and kinetically limited performance in PEMFCS and DMFCS with state-of-the-art catalysts. *Mini-Micro Fuel Cells*, S. Kakaç S., Pramuanjaroenkij, A., Vasiliev, L., Springer, Switzerland, 209-224.
- Ge, S.H., and Wang C.Y., 2007. Liquid water formation and transport in the PEFC anode. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(1), B998-B1005.
- Genovese, A., and Shanks R.A., 2008. Fire performance of poly(dimethyl siloxane) composites evaluated by cone calorimetry. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39(5), 398-405.
- Gostick, J.T., Fowler M.W., Ioannidis M.A., Pritzker M.D., Volfkovich Y.M., Sakars A., 2006. Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas di\_usion layers for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156(2), 375-387.
- Gostick, J.T., Ioannidis M.A., Fowler M.W., and Pritzker M.D., 2009. On the role of the microporous layer in PEMFC operation. *Electrochemistry Communications*, 11 (3), 576-579.

- Gouws, S., 2012. Voltammetric characterization methods for the PEM evaluation of catalysts. *Electrolysis*, Linkov, V., Kleperis, J., In Tech, Croatia, 87-105.
- Gubler, L., Gürsel, S.A., Scherer, G.G., 2005. Radiation Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells*, 5(3), 317–335.
- Gurau, V., and Mann J.A., 2009. A Critical overview of computational fluid dynamics multiphase models for proton exchange membrane fuel cells. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 70, 410-454.
- Gurau, V., Bluemle M.J., De Castro E.S., Tsou Y.M., Mann J.A., 2006. Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells: 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL layers). *Journal of Power Sources*, 160(2), 1156-1162.
- Hakenjos, A., Muentner H., Wittstadt U., Hebling C., 2004. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *Journal of Power Sources*, 131(1-2), 213-216.
- Hartnig, C., Manke I., Kuhn R., Kardjilov N., Banhart J., and Lehnert W., 2008. Cross-sectional insight in the water evolution and transport in polymer electrolyte fuel cells. *Applied Physics Letters*, 92(13), 134106.
- Hasanpour, S., Ahadi, M., Bahrami, M., Djilali, N., Akbari, M., 2018. Woven gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells: Liquid water transport and conductivity trade-offs. *Journal of Power Sources*, 403, 192-198.
- He, W.S., Lin G.Y., Nguyen T.V., 2003. Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells. *AIChE Journal*, 49(12), 3221-3228.
- Hickner, M.A., Fujimoto C.H., Cornelius C.J., 2006. Transport in sulfonated poly(phenylene)s: Proton conductivity, permeability, and the state of water. *Polymer*, 47(11), 4238-4244.
- Holmström, N., Itonen J., Lundblad A., Lindbergh G., 2007. The influence of the gas diffusion layer on water management in polymer electrolyte fuel cells. *Fuel Cells*, 7(1), 306-313.
- Hyun, D., and Kim J., Study of external humidification method in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 126(1), 98-103.
- Jang, J.H., Yan W.M., and Shih C.C., 2006. Effects of the gas diffusion-layer parameters on cell performance of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161(1), 323-332.
- Jankauskaite, V., Narmontas P., Lazauskas A., 2019. Control of polydimethylsiloxane surface hydrophobicity by plasma polymerized hexamethyldisilazane deposition. *Coatings*, 9 (1), 36.
- Jannat, S., Rashtchi H., Atapour M., Golozar M.A., Elmkhah H., Zhiani M., 2019. Preparation and performance of nanometric Ti/TiN multi-layer physical vapor deposited coating on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. *Power Sources*, 435, 226818
- Janseen, G.J.M., and Overvelde M.L.J., 2001. Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: Measurements of the effective drag coefficient. *Journal of Power Sources*, 101(1), 117-125.

- Jeppesen, C., Araya S.S., Sahlin S.L., Andreasen S.J., Kær S.K., 2017. An EIS alternative for impedance measurement of a high temperature PEM fuel cell stack based on current pulse injection. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(24), 15851-15860.
- Ji, M. and Wei, Z., 2009. A Review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Energies*, 2(4), 1057–1106.
- Ji, M.B., Wei Z.D., Chen S.G., Li L., 2009. A novel anti-flooding electrode for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Physical Chemistry*, 113(2), 765-771.
- Jiao, K. and Li, X., 2011. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(3), 221–291.
- Jiao, K., and Zhou B., 2007. Innovative gas diffusion layers and their water removal characteristics in PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 169(2), 296-314.
- Jordan, L.R., Shukla A.K., Behrsing T., Avery N.R., Muddle B.C., Forsyth M., 2000. Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(6), 641-646.
- Karapanagiotis, I., Manoudis P. N., Zurba A., Lampakis D., 2014. From hydrophobic to superhydrophobic and superhydrophilic siloxanes by thermal treatment. *Langmuir*, 30, 13235-13243.
- Kim, J., Lee S.M., Srinivasan S., 1995. Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an Empirical equation *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (8), 2670-2674.
- Kim, S. and Mench, M.M., 2009. Investigation of temperature-driven water transport in polymer electrolyte fuel cell: Thermo-osmosis in membranes. *Journal of Membrane Science*, 328(1-2), 113–120.
- Kitahara, T., 2014. Triple microporous layer coated gas diffusion layer for performance enhancement of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity conditions. *Journal of Power Sources*, 248, 1256–1263.
- Kitahara, T., Nakajima, H., Mori, K., 2012. Hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer for enhancing performance of polymer electrolyte fuel cells under no-humidification at the cathode. *Journal of Power Sources*, 199, 29–36.
- Knights, S.D., Colbow K.M., St-Pierre, J., Wilkinson D.P., 2004. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources*, 127(1-2), 127-134.
- Knobbe, M.W., He W., Chong P.Y., Nguyen T.V., 2004. Active gas management for PEM fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 138(5), 94-100.
- Kong, C.S., Kim D.Y., Lee H.K., Shul Y.G., Lee T.H., 2002. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 108(2), 185-191.
- Kumbur, E.C., Sharp K.V., and Mench M.M., 2007. Validated leverett approach for multiphase flow in PEFC diffusion media I. Hydrophobicity. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(12), B1295-B1304.
- Kumpulainen, H., Peltonen T., Koponen U., Bergelin M., Valkiainen M., Wasberg M., 2002. In situ voltammetric characterization of PEM fuel cell catalyst layers, VTT Tied - Valt Tek Tutkimusk, 3-28.

- Kundu, S., Fowler M.W., Simon L.C., Grot S., 2006. Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 157(2), 650–656.
- Lee, H.K., Park J.H., Kim D.Y., and Lee T.H., 2004. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131(1-2), 200-206.
- Lee, S.J., Lim N.Y., Kim S., Park G.G., and Kim C.S., 2008. X-ray imaging of water distribution in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 185(2), 867-870.
- Li, A. and Chan, S.H., 2013. Understanding the role of cathode structure and property on water management and electrochemical performance of a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), 11988–11995.
- Li, A., Han M., Chan S.H., Nguyen N., 2010. Effects of hydrophobicity of the cathode catalyst layer on the performance of a PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2706–2711.
- Li, H., Tang Y.H., Wang Z.W., Shi Z., Wu S.H., Song D.T., Zhang J.L., Fatih K., Zhang J.J., Wang H.J. Liu Z.S., Abouatallah R., Mazza A., 2008. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178(2), 103-117.
- Li, K., Zeng X., Li H., Lai X., Xie H., 2014. Effects of calcination temperature on the microstructure and wetting behavior of superhydrophobic polydimethylsiloxane/silica coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 445, 111-118.
- Li, Q., 2005. High temperature proton exchange membranes for fuel cells, PhD Thesis, Technical University of Denmark.
- Li, X.G., Sabir I., Park J., 2007. A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. *Journal of Power Sources*, 163(1), 933-942.
- Lim, C., and Wang C.Y., 2004. Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, 49 (24), 4149-4156.
- Lim, C., and Wang C.Y., Effects of hydrophobic polymer content in GDL in power performance of a PEM fuel cell. *Electrochimical Acta*, 49(24), 4149-4156.
- Lin, C.H., Tsai, S.Y., 2012. An investigation of coated aluminium bipolar plates for PEMFC. *Applied Energy*, 100, 87-92.
- Lin, G.Y., and Nguyen T.V., 2005. Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC. *Journal of Electrochemical Society*, 152(10), A1942-A1948.
- Lin, G.Y., and Nguyen T.V., 2006. A two-dimensional two-phase model of a PEM fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(2), A372-A382.
- Litster, S., Buie C.R., Fabian T., Eaton J.K., Santiago J.G., 2007. Active water management for PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(6), B1049-B1058.
- Litster, S., Sinton D., and Djilali N., 2006. Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 154(1), 95-105.
- Liu, F., Lu G., Wang C.Y., 2006. Low crossover of methanol and water through thin membranes in direct methanol fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(3), A543-A553.

- Liu, X., Guo H., Ye F., Ma C.F., 2007. Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3607-3614.
- Liu, Z.X., Mao Z.Q., Wang C., 2006. A two dimensional partial flooding model for PEMFC. *Journal of Power Sources*, 158(2), 1229-1239.
- Manke, I., Hartnig C., Grünerbel M., Lehnert W., Kardjilov N., Haibel A., Hilger A., Banhart J., Riesemeier H., 2007. Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography. *Applied Physics Letters*, 90, 174105.
- Manzo, S.C., Chen R., Greenwood P., 2015. An impedance model for analysis of EIS of polymer electrolyte fuel cells under hydrogen peroxide formation in the cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 745, 28-36.
- Martin, S., Bhushan B., 2017. Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, 118–126.
- Mathias, M.F., Roth J., Fleming J., Lehnert W., 2010. Diffusion media materials and characterisation. *Handbook of Fuel Cells*, 3, 517-537.
- Mathur, R.B., Maheshwari P.H., Dhami T.L., Sharma R.K., Sharma C.P., 2006. Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell. *Journal of Power Sources*, 161, 790-798.
- Matsuoka, K., Iriyama Y., Abe, T., Matsuoka M., Ogumi, Z., 2005. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*, 150, 27-31.
- McDonald, J.C., Duffy D.C., Anderson J.R., Chiu D.T., Wu H., Schueller O. J. A., Whitesides G.M., 2000. "Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane)". *Electrophoresis*, 21 (1), 27–40.
- McKay, D.A., Ott W.T., Stefanopoulou A.G., 2005. Modeling, parameter identification, and validation of reactant water dynamics for a fuel cell stack. In *Proceedings of IMECE'05 2005 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, Orlando, FL, USA.
- Mehta, V. and Cooper, J.S., 2003. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114(1), 32-53.
- Meng, H., and Wang C.Y., 2005. New model of two-phase flow and flooding dynamics in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(9), A1733-A1741.
- Miah M.S., Ahmed N.U., Ghowdhury M., 2012. Optimum policy for integration of renewable energy sources into the power generation system. *Energy Economics*, 34, 558–567.
- Nam, J.H., and Kaviany M., 2003. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single and two layer PEMFC diffusion medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(24), 4595-4611.
- Nam, J.H., Lee K.J., Hwang G.S., Kim C.J., Kaviany M., 2009. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 2779-2791.
- Natarajan, D., and Nguyen T.V., 2005. Current distribution in PEM fuel cells. Part 1: Oxygen and fuel flow rate effects. *AIChE Journal*, 51(9), 2587-2598.

- Nguyen, T. V., Natarajan D., Jain R., 2006. Optimized catalyst layer structure for PEM fuel cells. *ECS Transactions*, 1(6), 501–508.
- Nguyen, T.V., 1996. A gas distributor design for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (5), 103-105.
- Nguyen, T.V., and White R.E., 1993. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(9), 2178-2186.
- Nguyen, T.V., Lin G., Ohn H., and Wang X., 2008. Measurement of capillary pressure property of gas diffusion media used in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(8), B127-B131.
- Nguyen, T.V., Natarajan D., Jain R., 2006. Optimized catalyst layer structure for PEM fuel cells. *ECS Transactions*, 1(6), 501-508.
- Okada, T., 1999. Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells: Part 1. The effect of impurity ions at the anode side on the membrane performances. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 465(1), 1-17.
- Okada, T., Wakayama N.I., Wang L.B., Shingu H., Okano J., Ozawa T., 2003. The effect of magnetic field on the oxygen reduction reaction and its application in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimical Acta*, 48(5), 531-539.
- Özenler, S., 2011. Pem Yakıt Hücreleri İçin Katot Katalizörlerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Park, G.G., Sohn Y.J., Yang T.H., Yoon Y.G., Lee W.Y., Kim C.S., 2004. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131(4), 182-187.
- Park, G.G., Sohn Y.J., Yang T.H., Yoon Y.G., Lee W.Y., Kim C.S., 2004. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources* 131(1-2), 182-187.
- Park, G.G., Sohn Y.J., Yim S.D., Yang T.H., Yoon Y.G., Lee W.Y., Eguchi K., Kim C.S., 2006. Adoption of nano-materials for the micro-layer in gas diffusion layers of PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 163(1), 113-118.
- Park, S., Lee J.W., Popov B.N., 2006. Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 163(1), 357-363.
- Park, S.B. and Park Y.İ., 2012. Fabrication of gas diffusion layer (GDL) containing microporous layer using flourinated ethylene prophylyene (FEP) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 13(7), 1145-1151.
- Pasaogullari, U., and Wang C.Y., 2005. Two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells with bi-layer cathode gas diffusion media. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(8), A380-A390.
- Pasaogullari, U., and Wang C.Y., Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimical Acta*, 49(25), 4359-4369.
- Pasaogullari, U., Wang C.Y., Chen K.S., 2005. Two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells with bi-layer cathode gas diffusion media. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(1), A1574-A1582.
- Paul, D.R., and Mark J.E., 2010. Fillers for polysiloxane (“silicone”) elastomers. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 893-901.
- Pivovar, B.S., 2006. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer*, 47(11), 4194–4202.

- Pivovar, B.S., Wang, Y., Cussler, E.L., 1999. Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 154(2), 155-162.
- Pozio, A., Francesco, M.D., Cemmi, A., Cardellini, F., Giorgi, L., 2002. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 105(1), 13-19.
- Prasanna, M., Ha H.Y., Cho E.A., Hong S.A., and Oh I.H., 2004. Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 131(1-2), 147-154.
- Qi, Z., 2008. Electrochemical methods for catalyst activity evaluation. PEM Fuel cell electrocatalysts and catalyst layers, Zhang, J, Springer, Spain, 547-607.
- Qi, Z.G., and Kaufman A., 2002. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109(1), 38-46.
- Quick, C., Ritzinger D., Lehnert W., Hartnig C., 2009. Characterization of water transport in gas diffusion media. *Journal of Power Sources*, 190(1), 110-120.
- Radev, I., Koutzarov K., Pfrang A., Tsotridis G., 2012. The influence of the membrane thickness on the performance and durability of PEFC during dynamic aging. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11862-11870.
- Ralph, T.R., Hards G.A., Keating J.E., Campbell S.A., Wilkinson D.P., Davis M., St-Pierre J., Johnson M.C., 1997. Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 3845-3857.
- Ramasamy, R.P., Kumbur E.C., Mench M.M., Liu W., Moore D., Murthy M., 2008. Investigation of macro- and micro-porous layer interaction in polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2), 3351-3367.
- Rapaport, P.A., Lai Y.H., 2007. General Motors Corporation, Gas diffusion layer preconditioning for improved performance and operational stability of PEM fuel cells, US Patent 0102006 A1.
- Rodatz, P., Büchi F., Onder C., Guzzella L., 2004. Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions. *Journal of Power Sources*, 128(2), 208-217.
- Rogers, J. A., and Nuzzo R.G., 2005. "Recent progress in soft lithography". *Materials Today*, 8(2), 50-56
- Rosa, A., 2013, Fuel cells, fundamentals of renewable energy processes 3<sup>th</sup> Edition. Elsevier, USA, 279-369.
- Russo, L., Sorrentino M., Polverino P., Pianese C., 2017. Application of Buckingham  $\pi$  theorem for scaling-up oriented fast modelling of proton exchange membrane fuel cell impedance. *Journal of Power Sources*, 353, 277-286
- Samaneh, S., Ozden A., Li X., Hamdullahpur F., 2019. A novel membrane electrode assembly design for proton exchange membrane fuel cells: Characterization and performance evaluation. *Electrochimica Acta*, 809-819
- Sammes, N., Bove, R., Stahl, K., 2004. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(5), 372-378.
- Satija, R., Jacobson D.L., Arif M., and Werner S.A., 2004. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129(2), 238-245.



- Schmittinger, and W., Vahidi A., 2008. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180(1), 1-14.
- Schonvogel, D., Hulstede J., Wagner P., Kruusenberg I., Tammeveski K., Dyck A., Agert C., Wark M., 2007. Stability of Pt nanoparticles on alternative carbon supports for oxygen reduction reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (9), F995-F1004.
- Schulze, M., Wagner N., Kaz T., Friedrich K.A., 2007. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(6), 2328-2336.
- Schulze, M., Wagner, N., Kaz, T., Friedrich, K.A., 2007. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(6), 2328-2336.
- Shi, J.S., Tian J.H., Zhang C., Shan Z.Q., 2006. A novel method for the preparation of a PEMFC water management layer. *Journal of Power Sources*, 164(1), 284-286.
- Singhal, S.C., 2000. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1-4), 305-313.
- Sone, Y., Ekdunge P., Simonsson D., 1996. Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(4), 1254-1259.
- Song, W., Yu H., Shao Z., Yi B., Lin J., Liu N., 2014. Effect of polytetrafluoroethylene distribution in the gas diffusion layer on water flooding in proton exchange membrane fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(4), 468-473.
- Spernjak, D., Prasad A.K., Advani S.G., 2007. Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170(2), 334-344.
- Spiegel, C., 2007. Designing and building fuel cells. The McGraw-Hill Companies, 422 p, New York, USA.
- Sridhar, P., 2002. Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell. *Fuel and Energy Abstract*, 43(4), 262.
- Stafie, N., Stamatialis D. F. and Wessling M., 2005. Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 45(3), 220-231.
- Strickland, D.G., Litster S., Santiago J.G., 2007. Current distribution in polymer electrolyte membrane fuel cell with active water management. *Journal of Power Sources*, 174(1), 272-281.
- Stumper, J., Löhr M., Hamada S., 2005. Diagnostic tools for liquid water in PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 143(1-2), 150-157.
- Tavares, M.T.S., Santos A.S.F., Santos I.M.G., Silva M.R.S. Bomio M.R.D., Longo E., Paskocimas C.A., Motta F.V., 2014. TiO<sub>2</sub>/PDMS nanocomposites for use on self-cleaning surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 239, 16-19.
- Therdthianwong, A., Saenwiset P., Therdthianwong S., 2012. Cathode catalyst layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Fuel*, 91(1), 192-199.
- Tian, J.H., Shi Z.Y., Shi J.S., Shan Z.Q., 2008. Preparation of water management layer and effects of its composition on performance of PEMFCs. *Energy Conversion and Management*, 49(6), 1500-1505.

- Trabold, T.A., Owejan, J.P., Jacobson D.L. Arif M., Huffmanc P.R., 2006. In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 1 - Experimental method and serpentine flow field results. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(25-26), 4712–4720.
- Travitsky, N. T., Ripenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E., 2006. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161(2), 782-789.
- Tropmann, A., Tanguy L., Koltay P., Zengerle R., Riegger L., 2012. Completely superhydrophobic PDMS surfaces for microfluidics. *Langmuir*, 28(2), 8292–8295.
- Tsushima, S., Teranishi K., and Hirai S., 2004. Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(9), 269-272.
- Tüber, K., Pocza D., Hebling C., 2003. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 124(2), 403-414.
- Uchida, M., 1995. Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(12), 4143.
- Uchida, M., 1996. Effects of microstructure of carbon support in the catalyst layer on the performance of polymer-electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(7), 2245.
- Velayutham, G., Kaushik J., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S., 2007. Effect of PTFE content in gas diffusion media and microlayer on the performance of PEMFC tested under ambient pressure. *Fuel Cells*, 7(4), 314-318.
- Vinodh, R., Ilakkiya A., Elamathi S., Sangeetha D., 2010. A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene butylene) polystyrene: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: B*, 167(1), 43–50.
- Voss, H.H., Wilkinson D.P., Pickup P.G., Johnson M.C., Basura V., 1995. Anode water removal: A water management and diagnostic technique for solid polymer fuel cells. *Electrochimical Acta*, 40(3), 321-328.
- Wang, Y., and Wang C.Y., 2006. Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes. *Electrochimical Acta*, 51(3), 3924-3933.
- Wang, Y., Chen, K.S., Mishler, J., Cho, S.C., Adroher, X.C., 2011. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981-1007.
- Watanabe, M., Satoh Y., Shimura C., 1993. Management of the water content in polymer electrolyte membranes with porous fiber wicks. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(1), 3190-3193.
- Watanabe, M., Uchida H., Seki Y., Emori M., 1996. Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(5), 3847-3852.
- Weber, A.Z., and Newman J., 2005. Effects of microporous layers in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(4), A677-A688.

- Wei, Z.D., Ji M.B., Hong Y., Sun C.X., Chan S.H., Shen P.K., 2006. MnO<sub>2</sub>-Pt/C composite electrodes for preventing voltage reversal effects with polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(3), 246-251
- Williams, M.V., Begg E., Bonville L., Kunz H.R., and Fenton J.M., 2004. Characterization of gas diffusion layers for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(8), A1173\_A1180.
- Wilson, M. and Gottesfeld, S., 1992. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22(1), 1-7.
- Wood, D.L., Yi J.S., Nguyen T.V., 1998. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimical Acta*, 43(24), 3795-3809.
- Wu, J., Yuan, X.Z., Martin, J.J., Wang, M.H., Zhang, J., Shen, J., Wu, S., Merida, W., 2008. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184(1), 104-119.
- Xing, L., Cai Q., Liu X., Liu C., Scott K., Yan Y., 2016. Anode partial flooding modelling of proton exchange membrane fuel cells: Optimisation of electrode properties and channel geometries. *Chemical Engineering Science*, 146, 88-103.
- Yan, W.M., Hsueh C.Y., Soong C.Y., Chen F.L., Cheng C.H., Mei S.C., 2007. Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 4452-4458.
- Yoshikawa, Y., Matsuura T., Kato M., Hori M., 2006. Design of low-humidification PEMFC by using cell simulator and its power generation verification test. *Journal of Power Sources*, 158(1), 143-147.
- You, D.J., Kwon K., Joo S.H., Kim J.H., Kim J.M., Pak C., 2012. Carbon-supported ultra-high loading Pt nanoparticle catalyst by controlled overgrowth of Pt: improvement of Pt utilization leads to enhanced direct methanol fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 6880-6885.
- Young A.P., Stumper, J., Gyenge, E., 2009. Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer: Carbon Corrosion, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (8), 913-922.
- Yousfi-Steiner, N., Moçoteguy P., Candusso D., Hissel D., Hernandez A., Aslanides A., 2008. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources*, 183(1), 260-274.
- Yu, J.R., Yoshikawa Y., Matsuura T., Islam M.N., Hroi M., 2005. Preparing gas-diffusion layers of PEMFCs with a dry deposition technique. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(3), A152-A155.
- Yuan, X., Zhang S., Sun J.C., Wang H, 2011. A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196, 9097-9106.
- Yun Y.H., 2010. Deposition of gold-titanium and gold-nickel coatings on electropolished 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (4), 1713-1718
- Zeng, X., Xu G., Gao Y., An Y., 2011. Surface wettability of (3 Aminopropyl) triethoxysilane self-assembled monolayers. *The Journal of Physical Chemistry*, 115(3), 450-454.

- Zhang, F.Y., Advani S.G., Prasad A.K., 2008. Performance of a metallic gas diffusion layer for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 176(1), 293-298
- Zhang, J., Yin G., Wang Z., Shao Y., 2006. Effects of MEA preparation on the performance of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 160, 1035-1040.
- Zhang, Y., Zhu Y., Lin G., Ruoff R.S., Hu N., Schaefer D.W., Mark J.E., 2013. What factors control the mechanical properties of poly (dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide. *Polymer*, 54(14), 3605-361.



## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Fatih’de doğdu. İlköğrenimine İstanbul’da başlayıp Erzurum’da devam etti Orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2008 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans eğitimini 2015 yılında bitirdi. Yine aynı anabilim dalında 2015 yılında başladığı doktora öğretimine devam etmektedir.

### Yayın Listesi

**Effect of the sonication and coating time on the photocatalytic degradation of TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Ag, and TiO<sub>2</sub>-ZnO thin film photocatalysts**, SCI-Expanded, UNGAN Hande, TEKİN Taner, Chemical Engineering Communications, 2019, 0098-6445, 10.1080/00986445.2019.1630395 <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1630395>  
İngilizce

**PEMFC catalyst layer modification with the addition of different amounts of PDMS polymer in order to improve water management**, SCI-Expanded, UNGAN Hande, YURTCAN BAYRAKÇEKEN Ayşe, International Journal of Energy Research, 2019, 43, 0363-907X, 10.1002/er.4704, 5946–5958, <https://doi.org/10.1002/er.4704> İngilizce