



**GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT
PİLİ MEMBRANI ÜRETİMİ**

Meltem GÖR BÖLEN

**Doktora Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanofotonik Bilim Dalı
Prof. Dr. Tevhit KARACALI
2018**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT PİLİ MEMBRANI
ÜRETİMİ**



Meltem GÖR BÖLEN

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanofotonik Bilimdalı**

**ERZURUM
2018**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT PİLİ MEMBRANI ÜRETİMİ

Prof. Dr. Tevhit KARACALI danışmanlığında, Meltem GÖR BÖLEN tarafından hazırlanan bu çalışma, 26/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanofotonik Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Bülent ÇAKMAK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Tevhit KARACALI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Ü. Emin Argun ORAL

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 06/12/2018 tarih ve48/....31... nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projesi ve Tübitak 2211/A kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2016/209 BAP

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

ÖZET

Doktora Tezi

GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT PİLİ MEMBRANI ÜRETİMİ

Meltem GÖR BÖLEN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanofotonik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tevhit KARACALI

Bu çalışmada, p++ (0,001-0,005 Ωcm) tipi numunenin, iki farklı aktif yüzey alanı için HF tabanlı çözeltide geleneksel elektrokimyasal anodik dağlama üretim tekniği kullanılarak, farklı akım yoğunluklarının uygulanması ile oluşturulan tabakalı bir yapı ile gözenekli silikon üretimleri yapılmıştır. Üretimi yapılan gözenekli silikonların proton ileten membran olarak kullanımını incelemek amacıyla EIS ve yakıt geçiş testi amacıyla elektrik alan uygulanmaksızın akımın zamana karşı değişimi ve Ph ölçümleri alınmıştır. Son olarak tarafımızdan tasarlanıp tedariki sağlanan örnek bir μDMFC hücresi içinde hem üretilmiş olan gözenekli silikon membranların hem de ticari olarak en çok tercih edilen proton ileten membran olan Nafyon® 212 membranın yakıt pili performanslarının karşılaştırılması yapılmıştır. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda aktif yüzey alanındaki artışın, yakıt pili performansında artış sağlamasına rağmen yakıt geçişini de hızlandırdığı belirlenmiştir. Elde edilen verilerden, Nafyon membranın gözenekli silikon membrana üstünlükleri belirlenmiştir. Ancak yakıt pili performansını olumlu yönde oldukça etkileyen parametrelerden biri olan yüksek sıcaklık şartlarına uyumlu olan gözenekli silikon membranın, mikro üretim yöntemleriyle kolaylıkla üretilebilmesi avantajından da faydalanılarak, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen alternatif bir membran olduğu sonucuna varılmıştır.

2018, 122 sayfa

Anahtar Kelimeler: Gözenekli silikon, Proton ileten Membran, μDMFC

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION OF SILICON BASED FUEL CELL MEMBRANE

Meltem GÖR BÖLEN

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Department of Nanophotonics

Danışman: Prof. Dr. Tevhit KARACALI

In this study, p ++ (0.001-0.005 Ωcm) type samples were made by using a traditional electrochemical anodic etching production technique in HF based solution for two different active surface areas, and a porous silicon production was made by a layer structure formed by application of different current densities. In order to investigate the use of porous silicon as proton exchange membranes, time and energy measurements of the current without taking the electric field and EIS measurements were taken. Finally, we compared the fuel cell performances of the porous silicon membranes, which are designed and supplied by us, and the Nafion[®] 212 membrane, which is the most preferred proton conducting membrane, which is produced. As a result of the comparisons, it was determined that the increase in the active surface area accelerated the fuel passage despite an increase in fuel cell performance. From the obtained data, the superiority of the Nafion[®] membrane to the porous silicon membrane was determined. However, it is concluded that the porous silicon membrane, which is compatible with high temperature conditions, is one of the parameters that positively affect the fuel cell performance.

2018, 122 pages

Keywords: Porous silicon, Proton Exchange Membrane, μDMFC

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma; Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Nanoteknoloji Araştırma Laboratuvarı, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Nanoelektronik Laboratuvarı, Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri teknoloji Araştırma Merkezi ve Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında yapılmıştır.

Doktora çalışmamı yaparken bilgi ve deneyimleri ile bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen tez yöneticisi çok değerli hocam Prof. Dr. Sayın Tevhit KARACALI'ya, laboratuvar çalışmalarımız için gerekli fiziksel ortamı ve desteği sağlayan çok değerli hocalarım Prof. Dr. Sayın Hasan EFEOĞLU, Prof. Dr. Sayın Mehmet ERTUĞRUL ve Doç.Dr. Sayın Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a, çalışmamızın LABVIEW yazılımlarında desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Sayın Ahmet MAVİ'ye, yoğun çalışma saatlerime anlayış gösteren mensubu olduğum Erzurum Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliğinin Bölüm Başkanı çok değerli hocam Prof. Dr. Sayın Bülent ÇAKMAK'a, beni bu günlere özveri ve sevgi ile getiren, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetlilerim annem Serap GÖR ve babam Haluk Ziya GÖR'e, yoğun çalışma tempoma gösterdiği anlayış, sabır ve desteği ile her anımda yanımda olan canım eşim Mehmet Cem BÖLEN'e çok teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmalarım esnasında kaybettiğim dedem Turgut ÖNEN'e mükemmel bir yol arkadaşı olduğu için teşekkürü bir borç bilirim.

Kasım - 2018

Meltem GÖR BÖLEN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Yakıt Pili.....	18
3.2. Yakıt Pili Çeşitleri.....	20
3.3. Proton geçiren membran yakıt pilleri (PEMFCs).....	21
3.4. Yakıt Pili Bileşenleri.....	23
3.4.1. Elektrotlar.....	23
3.4.2. Gaz difüzyon tabakası (GDL).....	23
3.4.3. Katalizör.....	24
3.4.4. Membran.....	25
3.4.5. Bipolar plaka.....	29
3.5. Direk Methanol Yakıt Pilleri (DMFCs).....	30
3.6. Kristal Silikon Dilim.....	35
3.7. Gözenekli Silikon.....	36
3.8. Anodizasyon (Elektrokimyasal Anodik Dağlama).....	38
3.9. Silikon Aşındırma.....	41
3.10. Empedans spektroskopisi.....	43
3.11. Yakıt Pili Matematiksel Modeli.....	47
3.11.1. Aktivasyon kayıpları.....	48
3.11.2. Omik kayıplar.....	48
3.11.3. Konsantrasyon kayıpları.....	50
3.12. Serigrafi.....	52

3.13. Etching resist 27 401	52
3.14. Dyo SF Serisi Serigrafi Boyası	52
3.15. ORAFOL® Digital Printing Materials (ORAJET 3640)	53
3.16. PVC (PoliVinilKlorid) Film	54
3.17. Anodizasyon ve Ölçüm Düzeneği	54
3.18. Maskeleme.....	58
3.19. μ DMFC örnek hücresi.....	62
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	63
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	106
KAYNAKLAR	115
EKLER.....	122
EK 1.....	122
ÖZGEÇMİŞ	123

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a	Su buharının aktivitesi
A_{elekt}	Elektrolit yüzey alanı
C_0	Hidrojen konsantrasyonu
C_i	Katalist yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonu
C_s	Elektrot yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonu
C_w	Membrandaki suyun molar konsantrasyonu
d	Membran kalınlığı
D_e	Gözenekli gaz difüzyon tabakası için difüzyon katsayısı
D_w	Difüzyon katsayısı
E_0	Sinyalin genliği
E_m	İyonomerin eşdeğer ağırlığı
E_t	t zamanındaki potansiyel
F	Faraday sabiti
f	Frekans
h_m	Elektrot yüzeyindeki kütle transfer katsayısı
I	Akım yoğunluğu
I_0	Akım yoğunluğu
I_t	Akım
i	Pil akımını
K_m	Membranın tam geçirgenliği
L_{elekt}	Elektrolit kalınlığı
\dot{m}	Taşınan hidrojen kütlesi
M_m	Suyun moleküler ağırlığı
n_d	Elektro ozmotik sürüklenme katsayısı
P	Basınç (Pa)
P_{sat}	Suyun saturasyon basıncı
P_w	Suyun basıncı

R_{elek}	Elektronik direnç
R_{ion}	İyonik direnç
R_M	Membran direnci
S	Aktif yüzey alanı
V_{akt}	Aktivasyon kayıpları
V_K	Toplam kayıplar
V_{kon}	Konsantrasyon kayıpları
V_{ohm}	Ohmik kayıplar
X_w	Suyun mol miktarı
Z_0	Empedans
$Z_{(w)}$	Empedans
μ	Suyun dinamik vizkozitesi
α	Transfer katsayısı
δ	Gaz difüzyon tabakası kalınlığı
λ	Membranın hidrasyonu (membranın su içeriği)
ρ_m	Suyun yoğunluğu
$\rho_{m,d}$	Elektro ozmotik sürüklenmem membran faz yoğunluğu
σ	Elektrolitin iletkenliği
Φ	Faz kayması
ω	Radyal frekans
σ	Membranın iletkenliği

Kısaltmalar

AFCs	Alkali yakıt pilleri
AR-GE	Araştırma Geliştirme
DAFC	Doğrudan Amonyak Yakıt Hücreleri
DAYTAM	Doğu Anadolu İleri Teknoloji Araştırma Merkezi
DMFC	Direk Metanol Yakıt Pili
EDP	Etilendiamin pyrocatechol

EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
HF	Hidroflorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
LPCVD	Düşük Basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
MCFCs	Erimiş karbonat yakıt pilleri
MEMS	Mikro Elektro-mekanik Sistemler
MEA	Membran Elektrot Takımı
MEB	Membran Elektrot Birimi
NASA	Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
PAFCs	Fosforik asit yakıt pilleri
PEM	Proton İleten Membran
PEMFC	Proton İleten Membran Yakıt Pili
PS	Gözenekli Silikon
PVC	Polivinilklorid
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFCs	Katı oksit yakıt pilleri
TMAH	Tetrametilamonyum hidroksit
μ DMFC	Mikro Direk Metanol Yakıt Pili
OCV	Açık Devre Voltajı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Yakıt pilli çeşitleri (US Fuel Cell Council)	20
Şekil 3.2. PEM Yakıt pilinin yapısı	21
Şekil 3.3. Yakıt pili bileşenleri	23
Şekil 3.4. Karbon kumaş ve karbon kağıt	24
Şekil 3.5. Bir PEM yakıt pili elektrodunda gazların, protonların ve elektronların transferi	25
Şekil 3.6. Grothuss mekanizması ile proton iletimi	27
Şekil 3.7. PEM’de su taşınımı.....	27
Şekil 3.8. PEMFC ve DMFC’nin çalışma prensiplerinin karşılaştırılması	32
Şekil 3.9. DMFC yapısı	33
Şekil 3.10. Gözenek oluşum mekanizması. (a) silisyum yüzeyinde rastgele gözenek oluşumu başlangıcı. (b) deplasyon bölgesinin ve gözenek yöneliminin oluşması (c) gözenek oluşumunun gözenek uçlarında devam etmesi.....	36
Şekil 3.11. Elektrokimyasal hücre içinde (a) p tipi ve (b) n tipi silisyumun akım-gerilim karakteristiği	39
Şekil 3.12. Anodizasyon	41
Şekil 3.13. Silikon aşındırma şekilleri	42
Şekil 3.14. Farklı sıcaklıklar için 1 mol KOH’da zaman-kütle değişimi ilişkisi.....	43
Şekil 3. 15. Doğrusal bir sistemin sinüzoidal akım cevabı	44
Şekil 3.16. Empedansın reel ve imajiner bileşenlerinin vektörel gösterimi	45
Şekil 3.17. Sahte doğrusallığı gösteren akım-gerilim eğrisi	46
Şekil 3.18. Elektrolit kalınlığına göre omik kayıplar.....	50
Şekil 3.19. Yakıt pili performans eğrisi	51
Şekil 3.20. Anodizasyon ve ölçüm düzeneği	55
Şekil 3.21. Anodizasyon hücresi.....	55
Şekil 3.22. Anodizasyon hücresi kartuşunun üretilmiş hali (Birleştirilmiş).....	56
Şekil 3.23. Anodizasyon hücresi kartuşunun üretilmiş hali (Ayrık).....	56
Şekil 3.24. Tarafımızdan tasarımı yapılan anodizasyon hücresi.....	58
Şekil 3.25. Anodizasyon	58

Şekil 3.26. 2,1x2,1 cm ² 'lik aktif alana sahip membran için fotolitografide kullanılan maskenin LAYOUT çizimi	59
Şekil 3.27. Fotolitografi Sistemi (DAYTAM).....	59
Şekil 3.28. Yeni maskedeki şeklin fotolitografi ile üzerine aktarılan silikon dilim	60
Şekil 3.29. Serigrafî düzeneği.....	61
Şekil 3.30. Tam baskı için kullanılan serigrafî ipeği	62
Şekil 3.31. µDMFC örnek hücresi a) anot b) katot.....	62
Şekil 4.1. 15 mA/cm ² akım yoğunluğu ile gözenek oluşumu sağlanmış silikon dilimin üstten SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.2. 20 mA/cm ² akım yoğunluğu ile gözenek oluşumu sağlanmış silikon dilimin üstten SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.3. 30 mA/cm ² akım yoğunluğu ile gözenek oluşumu sağlanmış silikon dilimin üstten SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.4. 80 dakika 5 mA /cm ² ve 40 dakika 10 mA /cm ² ile tabakalı olarak imal edilen gözenekli silikon tabakanın a) üstten b) enine kesit SEM görüntüleri	69
Şekil 4.5. 5 dakika 2 mA /cm ² ile 20 dakika 10 mA /cm ² ile tabakalı olarak imal edilen gözenekli silikon tabakanın a) üstten b) enine kesit SEM görüntüleri	70
Şekil 4.6. a) 5-10 mA / cm ² b) 2-10 mA / cm ² imal edilen gözenekli silikon tabakanın SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.7. 1,2,5,10 mA/cm ² akım yoğunlukları kullanılarak oluşturulan gözenekli tabakaların SEM görüntüsü	72
Şekil 4.8. Fotolitografi ile herbiri 50 µm kalınlığında olan ızgara yapısı üzerine aktarılan silikon dilim.....	73
Şekil 4.9. 140 µm gözenekli tabaka oluşumu ardından elektro kimyasal parlatma ile 60 µm inceltme yapılarak gözenekli silikon membran üretim aşamaları ..	75
Şekil 4.10. 140 µm kalınlığında gözenekli tabaka oluşumu sağlama için anodizasyon işlemi ardından elektrokimyasal parlatma işlemi yapılan gözenekli silikon	75

Şekil 4.11. Elektrokimyasal parlatma ile 60 µm inceltmenin ardından 140 µm kalınlığında gözenekli tabaka üretimi sağlayan gözenekli silikon membran üretim aşamaları	76
Şekil 4.12. Elektrokimyasal parlatma ile 60 µm inceltmenin ardından 140 µm kalınlığındaki gözenekli tabaka üretimi için anodizasyon işlemi yapılan gözenekli silikon	77
Şekil 4.13. Herbiri 50 µm kalınlığında olan ızgara yapısı ile maskeleme, ıslak kimyasal aşındırma anodizasyon ve elektrokimyasal parlatma ile üretilen gözenekli silikon membran üretim aşamaları	78
Şekil 4.14. 1000 µm ve 50 µm'lik ızgara yapıları ile maskelenerek üretilen gözenekli silikonda gözlenen gözenek dağılması	79
Şekil 4.15. 1000 µm ve 50 µm'lik ızgara yapıları ile maskelenerek üretilen gözenekli silikonda gözlenen kırılma.....	80
Şekil 4.16. Islak kimyasal aşındırma, 1000 µm ve 50 µm'lik ızgara yapıları ile maskeleme, anodizasyon, elektrokimyasal parlatma adımlarının sırasıyla uygulandığı gözenekli silikon membran üretim aşamaları	81
Şekil 4.17. Gözenekli silikon membranın formik asitin 4 farklı mol değeri için ölçülen akım değerlerinin zamana göre değişimi.....	82
Şekil 4.18. Islak kimyasal aşındırma, 1000 µm ve 50 µm'lik ızgara yapıları ile maskeleme, anodizasyon, elektrokimyasal parlatma adımlarının sırasıyla uygulandığı gözenekli silikon membran üretim aşamaları	83
Şekil 4.19. Gözenekli silikon membranın 90 sn, ±10 V uygulanması sonucu zamana bağlı akım değişimi	84
Şekil 4.20. Şekil 4.18'deki adımlar uygulanarak üretilen gözenekli silikon membranın Nyquist Z çizimi.....	84
Şekil 4.21. Etching resist 27 401 ile maskelenen silikon dilimin anodizasyon sonrası görüntüsü	86
Şekil 4.22. AFN 549 ile çürüten Dyo SF boyası ile maskelenmiş silikon dilim	87
Şekil 4.23. Elektrokimyasal parlatma ile inceltirilip anodizasyon ile gözenekli hale getirilen silikon.....	88
Şekil 4.24. Ön yüzü PVC film ile kaplanan silikon dilim	89

Şekil 4.25. Ön yüzüne serigrafı ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve 1 mm ızgaralara sahip PVC film ile maskelenen silikon dilim.....	90
Şekil 4.26. Ön yüzü PVC film ile kaplanan silikon dilime ait yüzey ve yan SEM görüntüleri	91
Şekil 4.27. Ön yüzü serigrafı ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve PVC film ile kaplanan silikon dilimin yandan SEM görüntüsü	92
Şekil 4.28. 2,56 cm ² aktif yüzey alanına sahip gözenekli silikon membranın 5 mol formik asit için ölçülen akım değerlerinin zamana göre değişimi	93
Şekil 4.29. Formik asit geçişi sırasındaki zamana bağlı Ph değişimi	94
Şekil 4.30. Tam baskı serigrafı ve PVC film ile maskelenerek üretilmiş gözenekli silikon membranın Nyquist Z çizimi.....	95
Şekil 4.31. 2,56 cm ² aktif alana sahip gözenekli silikonun membran olarak kullanıldığı 0,4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi	97
Şekil 4.32. 2,56 cm ² aktif alana sahip gözenekli silikonun membran olarak kullanıldığı 4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi	98
Şekil 4.33. Ön yüzüne serigrafı ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve 0.5 mm ızgaralara sahip PVC film ile maskelenen silikon dilim boyunca anodizasyon yapılması sonucu arka yüzeyde açılan gözeneklerin üstten SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.34. Ön yüzüne serigrafı ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve 0.5 mm ızgaralara sahip PVC film ile maskelenen silikon dilim boyunca anodizasyon yapılması sonucu arka yüzeyde açılan gözeneklerin yandan SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.35. 3,24 cm ² aktif yüzey alanına sahip gözenekli silikon membranın 5 mol formik asit için ölçülen akım değerlerinin zamana göre değişimi	101
Şekil 4.36. Tam baskı serigrafı ve PVC film ile maskelenmiş 3,24 cm ² aktif alana sahip gözenekli silikon membranın Nyquist Z çizimi.....	102
Şekil 4.37. 3,24 cm ² aktif alana sahip gözenekli silikonun membran olarak kullanıldığı 4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi	103

Şekil 4.38. 2,56 cm² aktif alana sahip nafyonun membran olarak kullanıldığı 4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi 104



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	1
Çizelge 3.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	21
Çizelge 3.2. Organik ve inorganik membranların karşılaştırılması	26
Çizelge 3.3. Genel Elektrik Elemanları	47
Çizelge 4.1. 750 µm kalınlık, 0,01-0,05 Ωcm özdirence sahip, tek yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için sabit gerilim altında zamanın aşınma miktarına etkisi	64
Çizelge 4.2. 200 µm kalınlık, 0,001-0,005 Ωcm özdirence sahip, iki yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için sabit gerilim altında zamanın aşınma miktarına etkisi	64
Çizelge 4.3. 200 µm kalınlık, 0,001-0,005 Ωcm özdirence sahip, iki yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için sabit gerilim altında zamanın aşınma miktarına etkisi	65
Çizelge 4.4. 750 µm kalınlık, 0,01-0,05 Ωcm özdirence sahip, tek yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için akım yoğunluğu değişiminin gözenek boyu ve gözenek çapına etkisi	65
Çizelge 4.5. 200 µm kalınlık, 0,001-0,005 Ωcm özdirence sahip, iki yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim akım yoğunluğu sabit iken zaman değişiminin gözenek boyu ve gözenek çapına etkisi.....	66
Çizelge 4.6. Nanogözenekli silikon membran için eşdeğer devre ve proton iletkenliği	85
Çizelge 4.7. Nanogözenekli silikon membranın proton iletkenliği	95
Çizelge 4.8. Nanogözenekli silikon membranın proton iletkenliği	102
Çizelge 5.1. Gözenekli silikon üretim çalışmaları	109

1. GİRİŞ

Enerji tüketimi, nüfus artışı, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak her geçen gün artmaya devam etmektedir. Ancak enerji gereksinimi hızla artmasına karşın yeryüzünde sınırlı miktarda bulunan ve enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıtların tüketilmesi ile ortaya çıkan karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların salınımı, küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunlarına yol açmaktadır. Tüm bu problemlerden dolayı alternatif enerji kaynağı arayışı başlamıştır. Enerji kaynaklarında aranan nitelikler, özellikle çevreye zarar vermemesi, uygulanabilir ve düşük maliyetli olmasıdır. Bu özelliklerden yola çıkılarak fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları (Güneş, Rüzgar, Jeotermal, Hidroelektrik vb.) ve nükleer enerji dikkat çekmektedir (Ehteshami and Chan 2014; Sharma and Ghoshal 2015; Lim *et al.* 2016).

Çizelge 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

	Yenilenebilir Enerji Kaynakları	Kaynak veya Yakıtı
1	Güneş Enerjisi	Güneş
2	Rüzgâr Enerjisi	Rüzgâr
3	Biokütle Enerjisi	Biyolojik Atıklar
4	Jeotermal Enerji	Yeraltı Suları
5	Hidrolik Enerji	Nehirler
6	Hidrojen Enerjisi	Su ve Hidroksitler

Alternatif enerji kaynakları üzerine yapılan bilimsel faaliyetler, araştırma- geliştirme (AR-GE) çalışmaları ve bunların neticesinde ortaya çıkan teknolojik ve ticari durum, yakın gelecekte fosil yakıtların yerini hidrojen enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarına bırakmaya başlayacağına işaret etmektedir (Dunn 2002).

Hidrojenin keşfi 1500'lü yıllara dayanmaktayken, yanma özelliğinin farkına ancak 1700'lü yıllarda varılmıştır. Evrendeki en kolay ve en yüksek miktarda bulunan elementlerinden birisi olan hidrojen; havadan 14,4 kat daha hafif ve tamamiyle zehirsiz

bir gazdır. Renksiz ve kokusuz bir element olan hidrojen, su, hava, kömür ve doğal gaz gibi çeşitli kaynaklardan üretilebilir.

Günümüzde çeşitli alternatif yenilenebilir enerji kaynakları bulunmasına karşın, hidrojen ‘öncelikli olarak tercih edilmesi uygun bulunan kaynak’ olarak belirlenmektedir. Bunun sebebi, hidrojen kaynaklı enerji sistemlerinin, bir enerji kaynağından kalite, verimlilik ve sürdürülebilirlik noktalarında beklentileri karşılamasıdır (Barreto *et al.* 2003). Ayrıca hidrojenin yüksek enerji gücü, basitliği ve oksijen ile yandığı zaman çevresel atıklar oluşturmaması, doğal, sınırsız ve yenilenebilir olması, çevreye ve canlılara zarar vermemesi, aktarımının kolay ve güvenli olması, sanayi, ev ve taşıt gibi birçok alanda kullanılabilmesi gibi nedenler hidrojen kullanımını diğer alternatif enerji kaynakları arasında oldukça avantajlı hale getirmektedir (Bossel *et al.* 2005; Hirsh *et al.* 2007). Bütün bu özellikler hidrojenin potansiyel olarak diğer fosil yakıtlarla rekabet edebilecek alternatif bir yakıt türü olarak görülmesine ve hidrojen ve hidrojen temelli ürünlerin kullanımına yönelik ilginin artmasına neden olmaktadır (Hirsh *et al.* 2007).

Üstün özellikler sunan bu alternatif yakıtı insanoğlunun enerjisi değerlendirme seçeneklerinden biri olan elektrik enerjisine çevirmek amacıyla temiz, güvenli ve yüksek verimlerde çalışma gibi pek çok avantaja sahip olan yakıt pilleri ön plana çıkmaktadır (Ehteshami and Chan 2014; Sharma and Ghoshal 2015; Lim *et al.* 2016).

Yakıt pilinde enerji kaynağı olarak, doğrudan hidrojen kullanılabileceği gibi, dönüştürme yapılabilmesi durumunda, doğalgaz, LPG, metanol, nafta veya benzin gibi hidrojen zengin gazlar da yakıt olarak kullanılabilir (Larminie and Dicks 2003).

Çeşitli yakıt pili türleri arasında, mikro direk metanol yakıt hücresi (μ DMFC), yüksek enerji yoğunluğu, yeniden şarj olma ve taşıma kolaylığı, düşük sıcaklıkta çalışma yeteneği, düşük kirlilik, basit ve güvenli kullanımı gibi bazı faktörlere bağlı olarak, taşınabilir uygulamalar ve mikro sistemler için oldukça tercih edilen ve geleceğin lider

taşınabilir güç kaynağı olarak kabul edilmesi nedenleriyle çalışmaların yoğunlaştığı μ DMFC' ler de büyük ilerleme kaydedilmiş olmasına rağmen, nispeten düşük güç yoğunluğu, metanol elektrooksidasyonu nedeniyle yavaş olan reaksiyon kinetiği, metanol geçişi, yakıt taşınımı, ısı ve su yönetimi gibi bazı önemli konulardan dolayı, ticari uygulamalara tamamiyle hazır değildir (Baldauf, and Preidel 1999; Miyake *et al.* 2001; Suzuki *et al.* 2002; Wang *et al.* 2011; Sakaue 2005; Kamarudin *et al.* 2007; Zhou *et al.* 2011). Ancak geleceğin lider taşınabilir güç kaynağı olarak görülmesinden ötürü çalışmalar hızla devam ederken, şeklinin çevre koşullarından büyük oranda etkilenmesi ve bu nedenle katalizörün tutunmasının zorlaşması ve direncinin oldukça baskın olması sebebiyle performans kaybı yaşanması gibi sınırlarından dolayı standart mikrofabrikasyon tekniklerine uyumlu olmayan Nafyon membran yerine μ DMFC' ler için daha uyumlu bir proton ileten membran olarak son birkaç yıldır yüksek özgül yüzey alanına ve iyi mekanik stabiliteye sahip olan gözenekli silikon dikkatleri üzerine çekmiştir (Wang *et al.* 2011).

Bu çalışmada hidrojen kaynağı olarak metanolün doğrudan kullanıldığı proton ileten gözenekli silikon membran üretimi yapılmıştır. Bunun için gözenekli silikon membran üretimi esnasında anodizasyon ve ıslak aşındırma parametreleri belirlenerek üretilen membranın proton geçirgenliği, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile iletkenlik testi, formik asit ile yakıt geçiş testi ve son olarak yakıt pili performans testleri ile incelenmiştir. Gözenekli silikon membran üretimi literatürden farklı olarak basit ve maliyeti büyük oranda düşürülerek tamamlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fosil enerji kaynaklarının gitgide azaldığı günümüzde, yenilenebilir enerji kaynakları dikkatleri üzerine çekmiştir. Dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynaklarını değerlendirerek enerji ihtiyacını çevreye zarar vermeden sağlayan yakıt pilleri son yıllarda yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Yakıt pillerinin verimliliklerini arttırmak ve çeşitli dezavantajlarını ortadan kaldırmak için çalışmalar hızla devam etmektedir. Çalışmamızda, yakıt pili çeşitlerinden direkt methanol yakıt pillerinin en önemli parçası olan membran olarak proton ileten gözenekli silikon tercih edilmiş ve üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, gerekli literatür araştırması yapılmıştır.

Eikerling *et al.* (2001) heterojen polimer elektrolit membran yapısı için bir modeli ve proton taşınım işleminin geleneksel durumunu temel alarak polimer elektrolit membranda proton iletiminin tarifini yapmışlardır.

Rowe and Li (2001) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, termal performans ve su yönetimi gibi hücre performansına etki eden çalışma koşullarının ve farklı tasarımların etkisini incelemek, ayrıca mekanizmayı anlamak için proton ileten membran (PEM) yakıt pilinin tek boyutlu izotermal olmayan modeli geliştirilmiştir. Model, farklı membran hidrasyonları, (her iki reaktant akışı için) üçlü gaz karışımlarını, elektrotlarda suyun faz değişimlerini ve hücredeki geçiş zamanındaki termal dağılım için enerji denklemlerini içermektedir. Yapılan çalışma sonucunda PEM yakıt pillerindeki termal dağılımın, elektrotlardaki su faz değişiminden etkilendiği görülmüştür. Elektrotlardaki su faz değişimlerinin, sıcaklık profilini, özellikle doymamış reaktantlar ve düşük çalışma sıcaklıklarında etkilediği bulunmuştur. Ayrıca model yardımı ile eğer anot tarafında uygun membran hidrasyonu sağlanamazsa hücre performansının düştüğü anlaşılmıştır. Çalışma basıncı artarken anot elektrodunda su buharı konsantrasyonu düşmekte ve su buharı konsantrasyonunun düşmesi, azalan membran hidrasyonu nedeni ile performans düşümüne neden olmaktadır. Model tahminleri, bilinen deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, hücre performansı temel alınarak çalışma sıcaklığı ve basıncının optimize edileceğini göstermektedir.

Rhee *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada, oda sıcaklığında Nafyon® 112 ve Nafyon® 117'nin formik asit geçirgenliği incelenmiştir. Çalışma sonucunda formik asitin methanolden daha yavaş geçtiği gözlemlenmiş ve formik asitin proton ileten membran yakıt pillerinde alternatif bir yakıt olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Hu *et al.* (2004) tarafından geliştirilen üç boyutlu modelde iki tane kurulum sınır şartı belirlenmiştir. Bunlardan birincisi geleneksel akış alanları için diğeri ise iç içe girmiş durum içindir. Çalışmada proton ileten membran yakıt pili (PEMFC) modeli için oluşturulan nümerik teknikle FORTRAN dili kullanılarak akış diyagramı oluşturulmuştur. Yapılan doğrulama yönteminde bu çalışmada elde edilen tahminlerle deneysel verilerin uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.

Gold *et al.* (2004) proton ileten membran yapımı için nanogözenekli silikon malzemenin içine sülfirik asit doldurmuşlardır. Elde edilen membran kullanılarak çeşitli ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümler, PEM yakıt pillerinde membran olarak en çok kullanılan malzeme olan Nafyon ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamalar neticesinde sülfirik asitle doldurulmuş nanogözenekli silikondan yapılan membrandan alınan proton iletkenliği ölçüm sonuçlarının nafyon membrandan alınan sonuçlarla kıyaslanabileceği hatta bazı durumlarda daha üstün olduğu ve oda sıcaklığında geçirgenliklerinin benzer olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde yeni bir proton iletken malzeme belirlenmiş ve standart silikon mikroüretim işleminde kullanılabilmiştir.

Bir başka çalışmada gözenekli silikon membran üretilmiş ve gözeneklerin içine nafyon doldurulmuştur. Bu teknik ile nafyonun iyi olan proton iletkenliği ile silikonun seri ve paralel birleştirilebilmesi özellikleri bir araya getirilmiştir. Sonuç olarak membran üretimi yapılmış ve yapılan deneylerde nafyon'un hidrasyonu sonucu nafyonda meydana gelen şişmenin silikonda hasar oluşturmadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla nafyon gerektiği kadar şişmemiş ve sonuç olarak normal Nafyon-117 membranına benzer performans sağlayamadığına karar verilmiştir (Pichonat *et al.* 2004).

Sun *et al.* (2005) tarafından PEM yakıt pilleri üzerine yapılan bir başka çalışmada PEM yakıt pilinin iki fazlı akış modeli geliştirilmiştir. Bu modelde karışık akış temel alınmış ve birleşik yaklaşım kullanılmıştır. Katalizör tabakası için ayrı bir model kullanmak yerine sırası ile katot ve anot elektrotları ile katalizör tabakaları birleşik alan oluşturmaktadır. Bundan dolayı katalizör tabakası ve gaz difüzyon tabakası ara yüzeyinde süreklilik sınır şartlarına ihtiyaç kalmamıştır. Çalışmada kurulan modelde sırası ile akışlar, türler, elektriksel potansiyel ve akım yoğunluğu dağılımları katot ve anot akışkan kanallarına, gaz difüzörlerine, katalizör tabakalarına ve membranla birleştirilmiştir. İlaveten iki fazlı akış modeli anot tarafında da kullanılmaktadır. Faz değişimi nedeni ile sıvı ve gaz fazı arasındaki momentum transferi göz önüne alınmıştır. Polarizasyon eğrisinin modelle elde edilmiş sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. PEM yakıt pilinin performans tespiti için deneyler yapılmıştır. Ve sonuçlar çalışmada yapılan modelle uyum sağlamıştır. Sonuç olarak modelde çalışma sıcaklığı, oksijenin nemlenme sıcaklığı ve çalışma basıncı, su buhar taşınımının yakıt pili üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Bir başka çalışmada Bae *et al.* (2005) pasif mod doğrudan metanol yakıt pilleri için metanol konsantrasyonun, katalizör yüklemesinin, yakıt ve hava sağlama modlarının pil performansına etkilerini ve performansın zamana bağlı değişimini incelemişlerdir. Pasif mod yakıt pilinde, aktif mod yakıt piline kıyasla daha yüksek metanol konsantrasyonu ve katalizör yükü tercih edilmiştir. Ayrıca pasif mod yakıt pilinde katot üzerinden sağlanan hava akışının pil sıcaklığının düşmesine neden olmasından dolayı pil performansında düşüş gözlemlenmiştir. Uzun süreli çalışmada katot elektroduna kompresörle hava beslemesi yapılması yerine, pompa yardımı ile anot elektroduna metanol beslemesi yapılmasının performans üzerinde daha çok etki gösterdiği gözlemlenmiştir.

Oedegaard (2006) yapmış olduğu çalışmada DMFC'ler için çalışma sıcaklığının performansa etkisi incelemiştir. Bu amaçla yakıt pilinin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığından 80°C'ye kadar değiştirilerek DMFC'nin performansı ölçülmüştür. Alınan ölçümler, atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda çalışma

sıcaklığının artmasının, elektrotlarda reaksiyon hızı artışına sebep olurken katot bölgesine su ve metanol geçişine hız kazandırdığı belirlenmiştir. Sonuç olarak katot yüzeyinde meydana gelen su çıkışı ve metanol geçişi gibi sebeplerin performansı düşürdüğü anlaşılmıştır.

Pichonat and Gauthier-Manuel (2006)'in gerçekleştirdikleri çalışmada çeşitli uygulamalar için proton ileten gözenekli silikon membranın kullanıldığı düşük maliyetli yakıt pilleri üretmek amacıyla yeni bir yol tanıtılmıştır. Bu amaçla gözenekli silikonun iç yüzeyi proton iletimini sağlamak amacıyla silane molekülleri ile kaplanmıştır. Pahalı metaller uzun anodizasyon zamanına olanak sağlamadığı için maskeleyen tabakası olarak düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme yönetimi (LPCVD) ile üretilmiş Si_3N_4 kullanılmıştır. Yapılan üretim sonucunda membranın gözenek boyutu, gözenek yapısı gibi optimize edilmiş parametrelere inorganik ve boyutsal olarak kararlı proton ileten membran elde edilmiştir. Yüzey olarak silikonun kullanılmasıyla çeşitli avantajlar sağlanmıştır.

Pichonat and Gauthier-Manuel (2006) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise yeniden üretilen mezogözenekli silikon membranların üretiminin tüm aşamaları anlatılmıştır. Gözenekli membran kullanılması durumunda silikon kullanımının avantajı olan mikroelektronik sistemler ve mikro elektronik mekanik sistemler (MEMS) uygulamalarına kolay uygulanabilme, ıslak ve kuru aşındırma gibi standart mikroüretim tekniklerinde kullanım olasılığının sisteme avantaj sağladığı belirtilmiştir. Sistemin problemleri ve çözümleri tartışılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada minyatür yakıt pilleri için proton ileten bir membran üretilmiştir.

Chu *et al.* (2006) tarafından yapılan çalışmada mikro güç üretimi yakıt pilleri için gözenekli silikon membran üretimindeki gelişmeler gözden geçirilmiştir. Ayrıca gözenekli silikon membran üzerine yapılan önceki çalışmalarda, asit yüklü gözenekli silikonun mikro fabrikasyon teknolojisine uygun bir proton iletken malzeme olabileceği gösterilmesine rağmen bu çalışmada asit yüklemesi yapılmadan 21°C 'de 94 mW/cm^2

güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Son olarak daha önce yayınlanmış olan mikro yakıt hücresi tasarımlarındaki güncel gelişmeler sunulmuştur.

Kan *et al.* (2007) tarafından yapılan çalışmada yoğun makrogözenekli silikon membranı, n ve p tipi silikon dilimin elektrolitik aşındırılması ile üretilmiştir. Bu kapsamda membranın mikroskobik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırılmış ve 3 farklı elektrolit için çalışmalar yapılmıştır (ethanollü hidroflorik asitin sulu çözeltisi, dimetil sülfoksitli hidroflorik asitin organik çözeltisi, dimetil formamitli hidrofloriğin organik çözeltisi). Aşındırma boyunca elektrolitik hücredeki uygulanan akım ve konsantrasyon, geliştirilen yapının uygunluğu ve aşındırma oranı açısından değiştirilmiş ve optimize edilmiştir. P tipi durum için organik elektrolit ile aşındırma yapılmış, yumuşak ve sağlam gözenekler optimuma yakın olarak elde edilmiştir. N tipi durumda 10 $\mu\text{m}/\text{dak}$ ' dan yüksek hızdaki gözenek aşındırma, yüksek akım yoğunluğu ve yüksek hidroflorik (HF) konsantrasyonu ile ilk defa başarılıdır.

Bir başka çalışmada PEM yakıt pili sisteminin dinamik yapısı modellenmiş, simüle edilmiş ve tanıtılmıştır. Modelleme ve simülasyon yapılırken MATLAB-Simulink™ kullanılmıştır. 1,2 W PEM yakıt pili sisteminin karakteristiği deneysel olarak elde edilmiştir. Simülasyon ve deneysel sonuçlar çalışmada sunulmuştur. Ayrıca bu dinamik örnekleme modeli ile PEM yakıt pili jeneratör sisteminin şebekeye bağlı veya şebekeden bağımsız uygulamaları da yapılmıştır (Ural *et al.* 2007).

Kamarudi *et al.* (2007)'un yapmış oldukları çalışmada ise direk metanol yakıt pilinin (DMFC) gelişimi ve mevcut zorluklar ele alınmıştır. Bununla birlikte, bu çalışma aynı zamanda ekonomi bakış açısından da bazı pazarlama tahminlerini göstermektedir.

Wang (2008)' ın yapmış olduğu çalışmada yakıt pillerinde çok fazlı akış, tür taşınımı ve elektrokimyasal işlemleri ve onların ilişkisini araştırmak amacı ile PEMFC'nin üç boyutlu modeli geliştirilmiştir. İki fazlı model, kütle, momentum, tür yoğunluğunun ve yüklerin korunumu kuralını içermektedir. Ayrıca hücre performansını yöneten PEMFC'leri oluşturan bileşenlerde kilit fizikokimyasal mekanizmaları açıklamaktadır.

Çalışmalar anot difüzyon (media) alanında iki fazlı taşınımı formüle etmiştir. Çok fazlı akışı, elektrokimyasal aktiviteyi ve taşınımı araştırmak için numerik simülasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlardan düşük nemli operasyonlarda hem anot hem katot difüzyon alanlarında çok fazlı akışlar olduğu anlaşılmaktadır. Model aracılığı ile tahmin edilen gerilim değerlerinin deneysel verilerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Santander *et al.* (2008) tarafından yapılan çalışmada mikro elektro mekanik sistemler (MEMS) alanında uygun bir entegre güç cihazı olarak kullanmak amacıyla hibrid bir çözümlenenden monolitik entegrasyona doğru mikro yakıt hücresi cihazlarının geliştirilmesi sunulmuştur.

Torres *et al.* (2009) tarafından yapılan çalışmada mevcut hibrit cihazlarda bulunan bazı malzeme uyumsuzluklarının üstesinden gelebilmek amacıyla bir mikro yakıt hücresinin monolitik olarak imal edilmesi için gözenekli silikonu umut verici bir malzeme olarak tanıtılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada, anodizasyon işlemi ile gözenekli silikon oluşumu ve hazırlanan gözenekli silikonun karakterizasyonu sunulmuştur. Mikro gözenekli hücre uygulamaları için bir proton değişim membranı olarak uygulanabilirliği için gözenek boyutu ve gözeneklilik yüzdesi ile gözenekli silikon membranların imalatı sağlanabilmiştir.

Xu *et al.* (2010) tarafında yapılan çalışmada metanol ve su geçişi için hidrofobik su yönetim tabakalarına ilaveten akım yoğunluğu ve metanol konsantrasyonu gibi farklı çalışma şartlarının etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda 2 ve 4 mol metanol çözeltisi ile besleme durumunda artan akım yoğunluklarında metanol ve su geçişinin arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte hücre performansının artan geçiş ile önce arttığı daha sonra önemli ölçüde azaldığı belirtilmiştir. Araştırmacılar, elde edilen bulgular ışığında su geçişinin metanol geçişiyle beraber gerçekleştiği sonucuna varmışlardır.

Zhou *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada güç uygulamaksızın yakıt beslemesi sağlamak için yüzey gerilimi tahrik mekanizmasına dayanan pasif yakıt dağıtımı ile

entegre yeni bir mikro direk metanol yakıt hücresi (μ DMFC) sunulmuştur. Metanol ve su arasındaki sıvı yüzey gerilimi farkını kullanarak gözenekli silikon membranın hidrofobik gözeneklerinden tek yönlü metanol-su akışı sağlanmıştır. Prototipin, iyi yakıt kullanımı sergilediği ve geleneksel μ DMFC'lere kıyasla daha uzun süre çalıştığı kanıtlanmıştır. Bu nedenle, gelecekteki μ DMFC'ler için daha uygulanabilir olduğu öne sürülmüştür.

Wang *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada μ DMFC için proton ileten membran olarak nafyon dolgulu gözenekli silikon membran üretilmiştir. 60 μ m kalınlığındaki Nafyon dolgulu nano gözenekli silikon membranın proton iletkenliği, ticari olarak en çok tercih edilen PEM olan Nafyon membranına benzer bulunmuştur. Ayrıca çalışmada tercih edilen KOH ile aşındırmanın oluşturduğu serpantin kanalları yakıt ve oksijen sağlamak için kullanılmıştır. Bu teknikler sayesinde, anot plakası, katot plâkası ve membran elektrot takımını (MEA) tek bir katman üzerinde birleştiren kompakt bir yapı μ DMFC elde edilmiştir.

Jaouadi *et al.* (2012) tarafından yapılan çalışmada iki kat silikon dilimin elektrokimyasal aşındırması ile biri az gözenekli biri çok gözenekli iki katlı nanogözenekli silikon yapı elde edilmiş ve bu yapı membran olarak kullanılmıştır. Çeşitli elektrokimyasal şartların (anodizasyon zamanı, elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu vb.) değiştirilmesinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde önerilen yapının proton ileten membran olarak kullanılabilineceği görülmüştür.

Fuller *et al.* (2012)'in çalışmasında nafyonun ağırlığının %10 ve %20 nemlendirildiği durum için oksijenin davranışı belirlenmiştir. Sistemlerin 353, 363, 373, 383 K'lerdeki denge durumunda incelemeler yapılmıştır. Sistemin taşınım karakteristiği ve yapısını anlamak için çift korelasyon ve kare ortalama kaydırım kullanılmıştır. Nemliliğin artırılması durumunda oksijen molekülleri su ile daha fazla ilişki içine girmiştir ve bu da sistemde oksijenin difüzyon katsayısının düşmesi ile sonuçlanmıştır. Bu durumun da yakıt pili performansını önemli ölçüde etkilediği belirtilmiştir. Bu çalışmadaki veriler, yakıt pilinde kullanılacak iyi bir polimer membranın bilgilerini vermektedir.

Rakhshanpouri and Rawshanzamir (2013) tarafından yapılan çalışmada, anot ve katot giriş kanalları, anot ve katot gaz difüzyon tabakaları, katalizör tabakaları ve 117 Nafyon PEM'i içeren yedi tabakalı teorik bir model önerilmiştir. Oluşturulan matematiksel model PEMFC'de su taşınımını açıklamak için tek boyutlu kararlı durumda, izotermal ve izobardır. Giriş gazlarının nemi ve stoikiyatrisi, gaz difüzyon tabakalarının gözenekliliği ve membranın kalınlığı gibi kurulum parametreleri rasyonel olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar uygun seviyedeki nemlilik ile su yönetiminin geniş gözeneklere sahip gaz difüzyon tabakaları veya daha ince membran ile geliştirilebileceği gözlemlenmiştir. Ayrıca membranın aşırı gerilimi ve direnci düşürülebilir olduğu gözlemlenmiştir. Bu model yardımı ile yakıt pilinin aşırı suya maruz kalmaması veya kuru kalmaması için uygun sistem parametreleri seçilebilmektedir.

Agarwal and Bhave (2013) tarafından yapılan çalışmada gözenekli silikonun membran olarak kullanıldığı hidrojen yakıt pillerinde açık devre geriliminin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmada nano gözenekli silikonun gözenek büyüklüğünü 4-5 nm' ye ve Cu filminin kalınlığını 100 nm' ye sınırlayarak 1,118 V' un üzerinde açık devre gerilimi elde edilmiştir.

Dzhafarov *et al.* (2014) tarafından yapılan çalışmada nano-gözenekli silikon kullanarak yeni TiO₂/ PS/ Si, Au / TiO₂ / PS / Si ve Au / PS / Si doğrudan amonyak yakıt hücrelerinin (DAFC) imalatı, yapısal, morfolojik ve performans özellikleri sunulmaktadır. Çalışmada proton iletken membran olarak geleneksel polimer nafyon membranı yerine gözenekli silikon tercih edilirken, katalizör tabakası olarak TiO₂, Au / TiO₂ veya Au tercih edilmiştir. Gözenekli silikon katmanlar, silikon yüzeylerin elektrokimyasal modifikasyonu ile hazırlanmıştır. İncelenen doğrudan amonyak yakıt hücrelerinin avantajı olarak, standart silikon mikro fabrikasyon işlemlerine ve oda sıcaklığında hücrelerin çalışmasına uyumlu olan imalat teknolojisinin basitliği öne sürülmüştür. Çalışma, gözenekli silikon (PS) temelli yakıt hücrelerinin taşınabilir uygulamalar için tercih edilebilir olduğunu göstermektedir.

Karaoğlan and Kuralay (2014) tarafından yapılan çalışmada yakıt hücresinin performansını değerlendirmemizi sağlayan yakıt hücresinin gerilim değişimini öngörmek ve yakıt hücresinin performansını iyileştirmek için değişime sebep olan etkenlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yakıt hücresi performansını doğrudan etkileyen voltaj kayıplarına sebep olan parametreler ve etkileri dikkate alınarak yakıt hücresi çıkış voltajı ve gücü hesaplanmıştır. Yapılan alışma sonucu elde edilen yakıt hücresi veriminin, hücrede meydana gelen voltaj kayıpları sebebiyle düşmesi sonucunda yakıt hücresi voltajı eğrisi ile verim eğrisinin aynı karakteristikte olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada ise suyun içindeki çözünmüş gaz yoğunluğunu algılamak için kıvrımlı yapıya sahip gözenekli silikon membran kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle membran suyun içine yerleştirilmiştir ve membranın ters tarafına sabit bir basınç uygulanmıştır. Membranın iki tarafı arasındaki basınç farkı kullanılarak basıncın yüksek olduğu taraftan düşük olduğu tarafa nano boyuttaki gözeneklerden suyun geçişi sağlanır. Bu işlem boyunca basıncın düşük olduğu taraftaki membran yüzeyinde kabarcıkların oluştuğu ve büyüdüğü görölmüştür. Daha sonra membranın kabarcıkların oluştuğu yüzeyinin yansıtma spektrumları ölçüldüğünde zamanın fonksiyonu olarak durdurma bandının tepe yoğunluğunun doğrusal olarak düştüğü gözlemlenmiştir. Durdurma bandı yoğunluk eğrilerinin düşen eğimlerindeki farkın, sudaki toplam çözünmüş gaz yoğunluğuna bağlı olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada kullanılan deney sistemi, sıvılardaki toplam çözünmüş gaz yoğunluğunu ölçmek için bir optik sensör olarak tasarlanmıştır (Lee and Lee 2014).

Burham *et al.* (2014) tarafından yapılan çalışmada silikon membranın örnekleme sonuçları ile teorik hesaplamaları karşılaştırılmıştır. Silikon membranın merkezindeki von mises stresi ve sapmaya dayanarak silikon membranda basıncın geçiş etkileri incelenmiştir. Silikon membranın yüzeyine uygulanan farklı basınç seviyelerine karşı farklı membran kalınlığı ve gözenek boyutunda maximum sapma ve von mises stresi karşılaştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 100 nm inceliğindeki silikon

membranın 25nm inceliğindekiinden daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Mekanik olarak dayanılan uygulama basıncı 7,33 kPa civarındadır.

Gautier and Kouassi (2015), gözenekli silikonun yakıt pili teknolojisi için uygun olduğunu literatürdeki örneklerle göstermişlerdir. Literatürden verilen örneklerde yakıt pili yapısının küçültülmesi amacı ile gözenekli silikonun, yakıt pili yapısını oluşturan kademelerin birçoğunda kullanılabilceği gösterilmiştir. Ayrıca gözenekli silikonun bu görevlerde kullanılmasının maliyeti düşürdüğü belirtilmiştir. Çalışmada verilen tüm örneklerde gözenekli silikonun mikro elektronik mekanik sistem (MEMS) teknolojisine uyumlu olduğu vurgulanmıştır. Bosch firması, gözenekli silikonu MEMS teknolojisinde kullanarak endüstride kullanımına bir örnek yapmıştır. Firma, uygulamasında gözenekli silikon membranı basınç sensörü olarak kullanmıştır. Gözenekli silikonun MEMS teknolojisinde farklı uygulamalarda kullanımı konusunda araştırmalar hala devam etmektedir. Gautier and Kouassi (2015)'nin yapmış oldukları çalışmada devam eden araştırmalar arasında yeni küçük enerji kaynaklarının oldukça dikkat çeken bir çalışma alanı olduğu vurgulanmıştır.

Burham *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada elektrokimyasal aşındırma işlemi yoluyla gözenek oluşturmak için alkolün etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar bu amaçla fabrikasyon işlemine, gözenekleri üretmek için kullanılacak elektrokimyasal aşındırmanın hızlıca yapılması ve membranın üretilmesi için silikon yüzeyin inceltilmesi ile başlamışlardır. Silikon yüzeyde gözenek yapısı ve dağılımını doğrulamak için ise çeşitli alkoller kullanılmıştır. Deneyde kullanılan bu alkoller etanol, metanol ve propanaldır. Söz konusu alkoller HF ile karıştırılarak elektrokimyasal aşındırma için solüsyon elde edilmiştir. Bu alkol incelticilerin kullanımının sonucu olarak çember ve yıldız şeklinde gözenekler oluşmuştur. Gözenek şekillerindeki bu değişiklikler sayesinde üretilen membranın, gelecekte yapay böbrek için biyolojik partiküllerin seçilmesinde kullanılabilceği öne sürülmüştür.

Burham *et al.* (2015) tarafından yapılan bir başka çalışmada, gözenekli silikon membranın gözenek çapına hangi parametrelerin etki ettiğini incelemişlerdir.

Çalışmalarına öncelikle silikon dilimin kalınlığını 8 μm 'ye indirmekle başlamışlar ve gözenek oluşumu için elektrokimyasal aşındırmayı kullanmışlardır. Çalışmalarında özellikle gözenek çapına etki eden parametrelerden katkı oranının etkisini incelenmiştir. Bu amaçla katkısız, boron katkılı ve fosfor katkılı silikonlar için sonuçlar elde etmişlerdir. Sonuç olarak katkılamanın gözenek çapı ve geometrisini etkilediğini çok açık bir şekilde gözlemlemişlerdir.

Hagino *et al.* (2015)'in yapmış oldukları çalışmada periyodik mikrogözenekli yapıda Si ince film üretilmiştir. Daha sonra bir düzlemde termal ve elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Mikro yapının düzeyi ve boyutunun termal iletkenliği oldukça etkilediği fakat bunun tam tersi olarak mikro yapının elektriksel iletkenliğe etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda fononların ortalama serbest yolunun elektronlarınkinden fazla olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca fononların taşınımının yarı balistik, elektronlarınki ise difüz olduğu sonucuna varılmıştır.

Parashchenko *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada mikro kanallı silikon membran tabanlı mikro akışlı elektrik üreticinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda membrandan akan akışkanın sabit basınç değerine bağlı olan yük direnci sayesinde güç üretimi yapılmıştır. Aygıtlar için önemli olan enerji dönüştürme verimini doğru tahmin edebilmek için öncelikle membranın analitik davranışı geliştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda mikro ve nano akışlı sistemlerde asimetric silikon mikrokanal membranın etkin bir üreteç olduğu gözlemlenmiştir. Tavsiye edilen yapı küçük güç uygulamaları için uygun bulunmuştur.

Shrivastava *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada PEMFC'nin omik direnç ve akım yoğunluğu dağılımını incelemek için bir hücre tasarlanmıştır. Öncelikle 9 mm^2 'lik aktif alan üzerinden katalizör, membranın üstüne yerleştirilmiştir. Basılmış devre kartı tekniği tanıtılmıştır. Akım yoğunluğu ve omik direnç dağılımı ıslak şartlarda 40°C ve 60°C için ölçüm yapılmışken kuru şartlarda 60°C için ölçüm yapılmıştır. Her iki durumda da akım üretimi ve omik direnç arasında güçlü bir korelasyon olduğu görülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlardan su dağılımının akım üretimi ve omik

direnç üzerinde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Islak şartlarda homojen olmayan bir sıvı dağılımı nedeniyle omik direnç sabit iken akım üretimi sabit değildir. Kuru şartlarda hem akım üretimi hem omik direnç uniform değildir.

Bir başka çalışmada farklı besleme gerilimlerinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi olmak üzere iki temel elektrokimyasal teknik çalışılmıştır. İki seri empedans diyagramları elde edilmiş ve elde etmiş oldukları akım-gerilim eğrisi gözenek oluşumu, geçiş ve elektrokimyasal parlatma bölgelerini açıkça vermiştir. Çalışmalarının sonucunda silikon ile elektrolit ara yüzeyindeki empedansın, yüzey pürüzlülüğüne ve gözenekli yüzeye bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca kütle transferinin, gözenekli tabaka kalınlığının ve gözenek geometrisinin farklı empedans eğrileri elde etmeyi sağladığı önemli bir nokta olarak vurgulanmıştır. Son deneysel veriler ile teorik verilerin en uyumlu olduğu elektriksel eşdeğer devre elde edilmiştir (Hecini *et al.* 2015).

Yapılan bir başka çalışmada ise PEMFC'nin hata teşhisi için sinyal tabanlı bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla deneyler için in-lab test tezgahı kullanılmıştır. Ve akışkan ölçümleri gibi farklı parametreler kaydedilmiştir. Teşhis için seçilen giriş sinyali için ekstra pahalı ve özel bir sensör kullanılmamıştır. Çalışmada yüksek hava stoikiometri hatalarını tanımlaması ve algılamasına odaklanılmıştır. Farklı giriş sinyalleri için patentlenmiş metodun verimliliğini doğrulamak için deneysel sonuçlar kaydedilmemiştir (Pahon *et al.* 2016).

Nguyen *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada 155-175°C aralığındaki sıcaklıklarda ve hidrojenle çalışan yüksek sıcaklık PEMFC kümelerinde karbonmonoksit konsantrasyonunun %0,8'den yüksek olduğu durumda elde edilen deneysel veri ile geliştirilen dinamik model karşılaştırılmıştır. Yakıt pilinin dinamik cevabı örneklenen gazlar ile elde edilmiştir. Yakıt pili kümesinin dinamik cevabı incelenirken akım 0,09 A/cm² ' den başlayarak adım adım 0,18 A/cm²'ye arttırılmıştır. Sonra tekrar adım adım 0,09 A/cm²'ye indirilmiştir. Hazırlanan dinamik modelin kararlı durum şartlarında gerilimi iyi hesapladığı gözlemlenmiştir.

Hong-wen (2016)'in yapmış olduğu çalışmada geçmiş birkaç yıl boyunca PEMFC'nin performans ve taşınım modellenmesi özetlenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonlara ve hücre performansına karar vermek için taşınım işlemlerinin çok önemli rol oynaması nedeni ile taşınım ve performans derinlemesine inceleyen bu çalışmada PEMFC'nin performans ve taşınım modellenmesi için geçerli bulguları sunulmaktadır. Ayrıca hücre performansı ve taşınımı artırmak için tavsiyelerde bulunmaktadır.

Ozen *et al.* (2016) tarafında yapılan çalışmada PEMFC'nin performansına etki eden parametreler araştırılmış ve bu konu ile ilgili oldukça geniş bir literatür özeti sunulmuştur. 25 cm² aktif alana sahip hücre, farklı giriş gaz nem seviyeleri, giriş sıcaklıkları, çalışma sıcaklıkları ve oksitleyici tipi için test edilmiştir. Sonuçlarda giriş gazlarının nemliliğinin hücre performansına pozitif etkidiği görülmüştür. Ancak katot gazının nemlendirilmesi ile hücre performansının daha fazla arttığı görülmüştür. Ayrıca giriş gaz sıcaklığının çok önemli bir parametre olduğu anlaşılmıştır. Hücre performansı, operasyon ve giriş gaz sıcaklığının artması ile büyük oranda arttığı belirlenmiştir. Oksitleyici tipinin etkisi araştırılmış ve hücrenin saf oksijende oldukça yüksek performans sağladığı görülmüştür.

Bir başka çalışmada giriş gazı neminin hücre performansına etkisi incelenmiştir. Özellikle anot ve katodu besleyen buharın bağıl nemliliği ve hücre sıcaklığının etkisinin birlikteliğine dikkat çekilmiştir. 80°C ve düşük nem şartlarında, 60°C derecede görülmeyen belirgin bir gerilim düşüşü meydana geldiği gözlemlenmiş ve deney sonuçlarından katodun bağıl nemliliğinin hücre performansının sabit kalmasında ana kontrol parametresi olduğu görülmüştür. Katot tarafındaki bağıl nemliliğin %20-%50 arasında olduğu zaman sabit davranış için oldukça kritiktir. Hücrenin 60°C ve katot nemliliğinin %50 olduğu durumdaki davranışı ile 80°C ve katot nemliliğinin %30 olduğu durumdaki davranışı yaklaşık aynıdır. Sonuç olarak katotta düşük nemlilik kararsız davranışa sebep olsa da bunun, anot tarafının nemliliğini çok artırarak giderilebileceği rapor edilmiştir (Sanchez *et al.* 2016).

Park *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada çift taraflı elektrokimyasal hücre kullanarak farklı akım yoğunluğu ve aşındırma süreleri için n ve p tipi gözenekli silikon yüzeylerin üretimi yapılmıştır. Ayrıca halojen ve LED lamba olmak üzere iki farklı ışık kaynağı kullanarak p tipi gözenekli silikonda gözenek oluşumundaki farkları incelenmiştir. Çalışma sonucunda n tipi gözenekli silikonda gözeneklerin düzensiz büyüdüğü ve de çift tanklı elektrokimyasal hücre ile gözenekli silikon oluşturmanın basit ve güvenli olduğu doğrulanmıştır. LED lamba ile aydınlatma sonucunda oluşan gözenek çapları ve derinliğin halojen lamba ile aydınlatmayla oluşandan daha fazla olduğunu gözlemlemiştir.

Wang *et al.* (2017) tarafından yapılan çalışmada direk methanol yakıt pilleri için proton geçiren membran olarak sülfonik asit grupları ile fonksiyonelleştirilmiş gözenekli silikon membran gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile gözenekli silikona proton iletme özelliği kazandırılmıştır. Elektriksel empedans analizleri, sülfonik asit fonksiyonelleştirilmiş gözenekli silikon membranların, en yaygın olarak kullanılan Nafion®117 membranında elde edilen değerden 1,37 kat daha büyük proton iletkenlik elde edilerek, mükemmel proton değişim kabiliyeti sergilediğini gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada mikro proton-iletken-membran yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere kendi kendine hava alan elektrot oluşturmak için elektrokimyasal redüksiyon ile gözenekli silikon yüzey üzerine Pt nanopartiküller (Pt-NPs) biriktirilmiştir. Pt-NPs ile modifiye edilerek kendiliğinden hava alan gözeneklere sahip gözenekli silikon, hava difüzyonunu arttırmak için kullanılan geleneksel karbon kağıda alternatif olarak katot akış alanı plakasına entegre edilmiştir. Test sonuçları, yüklenen Pt-NP'lerin artmasıyla tepe akımın arttığını ve maksimum tepe akımının $0,38 \text{ mg/cm}^2$ 'lik Pt-NPs yüklemesinde elde edildiğini göstermektedir. Gözenekli silikon elektrotun yüksek yüzey alanına yerleştirilen Pt'nin elektro-katalitik performansı, Pt/C'nin $0,4 \text{ mg/cm}^2$ 'lik miktarının karbon kağıda yüklenmesi ile oluşturulan geleneksel elektrodu kullanarak yapılabildiği kıyasla önemli ölçüde arttırıldığını belirtmişlerdir. Bu nedenle, gözenekli silikon elektrot ile μ PEMFC'lerin daha yüksek elektrik enerjisi üretimi sağladığı sonucuna ulaşmışlardır (Yu *et al.* 2017).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Yakıt Pili

İlk kez 1958 yılında NASA'nın uzay programındaki uzay gemilerinde kullanılan yakıt pili alanındaki çalışmalar çok eskiye dayanmaktadır. Sir William Grove'nin 1838 yılında H₂-O₂ pili üzerinde yaptığı çalışmalar, yakıt pili konusunda bilinen ilk çalışmalardır. Grove çalışmalarını yaparken suyun elektrolizinin ters reaksiyonunun gerçekleşmesi sonucunda sabit akım ve gücün elde edildiğini gözlemlemiş ve tesadüf eseri çok büyük bir buluşa imza atmıştır. Friedrich Wilhelm Ostwald, 1893 yılında yakıt pilini oluşturan her parçanın görevini ve etkisini araştırmıştır. 1896 yılında, kömürün elektrokimyasal enerjisinden yararlanarak doğrudan elektrik üretmeyi amaçlayan William W. Jacques, ergimiş elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmıştır. 1900 yılında, katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesini başlatan Nernst'in çalışmasını Emil Baur 1937 yılında başarıyla tamamlamıştır. Alkalin yakıt pilleri üzerinde yaptığı çalışmalar ile Thomas Bacon, 1939 yılında yakıt pilinin günümüzdeki yerine gelmesi için en önemli adımı atmıştır. Pratt&Whitney şirketi, projenin önemini fark ederek bu çalışmaya lisans vermiş ve NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1980'de meydana gelen petrol problemleri sonrasında hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri dikkatleri üstüne çekmiştir. 2000'li yılları yaşadığımız bu günlerde teknoloji geliştirme çalışmalarıyla birlikte, yaygın kullanımın başlaması için maliyetlerin düşürülmesi üstünde yoğun çalışmalar devam ettirilmektedir. İlaveten yakıt pilleri, kara araçları ve güç santralleri uygulamaları için yaygın araştırma ve uygulama konusudur (Yıldırım 2011; Lim *et al.* 2016).

Yakıt hücresi (yakıt pili) yanma olmaksızın, elektrik üretmek amacıyla elektrokimyasal bir reaksiyon içinde hidrojenin oksijenle birleştiği ortamdır. Başka bir deyişle yakıt pilleri, elektrik ve ısı enerjisi üretimini yalnızca kimyasal reaksiyon ile temiz, sessiz, hareketli parça içermeden ve yüksek verimli bir şekilde doğalgaz veya diğer hidrojen içeren gazlardan sağlamaktadır.

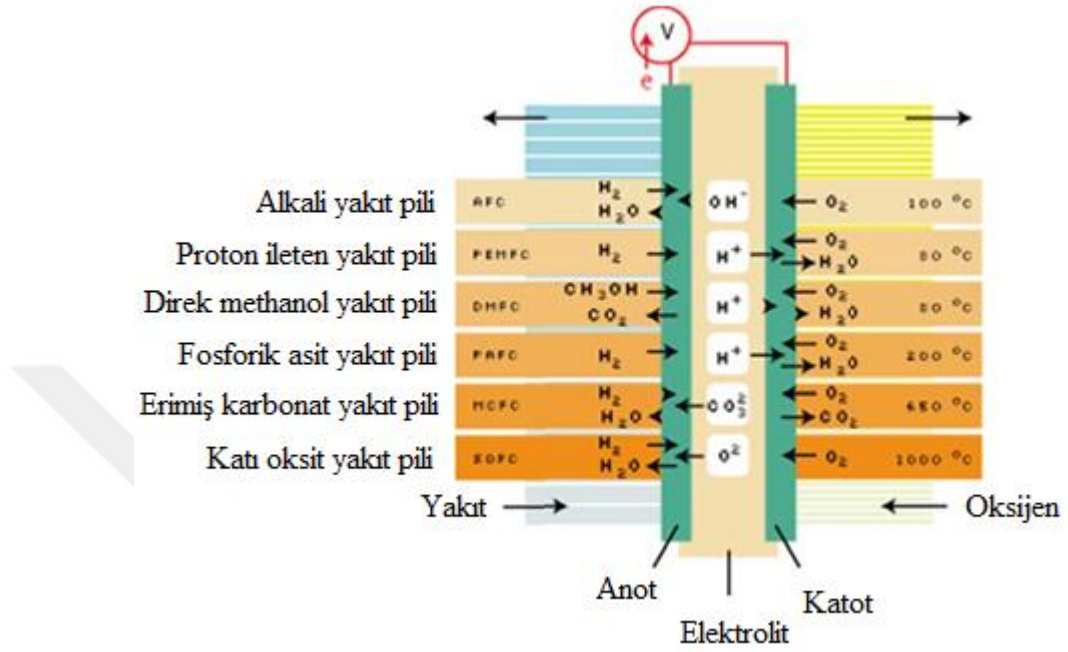
Yakıt pilinde, pil veya akümülatördeki ile benzer reaksiyon meydana gelir. Aralarındaki temel farklılık ise, diğerlerinde enerji dönüşümü içlerinde depolanmış enerji ile sınırlıyken yakıt pillerinin enerji dönüşümünün yakıt ve oksitleyici tedarik edildiği sürece devam etmesidir. Yakıt pillerinde verim %80'lere kadar ulaşmaktadır. Ayrıca yakıt pillerinin, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan kullanması da diğer enerji üretim teknolojilerinden farklarından biridir (Kılıçoğlu 2008; Yıldırım 2011).

Yakıt pilinde yakıt olarak, doğrudan hidrojen kullanılabilceği gibi, dönüştürme yapılabilmesi durumunda, doğalgaz, ethanol, LPG, metanol veya benzin gibi hidrojen zengin gazlar da yakıt olarak kullanılabilir (Larminie and Dicks 2003).

Yakıt pilleri, en az düzeydeki zararlı gaz emisyonlarının yanı sıra boyutlarının küçük olması, çalışma sırasında açığa çıkardıkları ısılarının kullanılabilir olması ve atık olarak su ve ısı elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlarının yanı sıra;

- Modüler olmaları
- Yakıt olarak saf hidrojen ve hidrojen içeren gazların kullanılabilir olması
- Sessiz çalışmaları
- Çevre kısıtlamalarının en az seviyede olması ve kısa zamanda kurulabilmeleri.
- Katı atık problemlerinin olmaması sebeplerinden ötürü farklı güç sistemlerine nazaran daha üstündürler (Larminie and Dicks 2003).

3.2. Yakıt Pili Çeşitleri



Şekil 3.1. Yakıt pilli çeşitleri (US Fuel Cell Council)

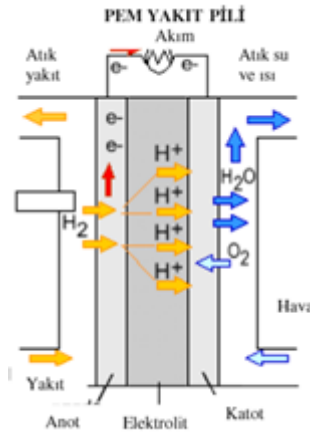
Yakıt pilleri kullanılan elektrolitin cinsine göre altı ana çeşide ayrılır. Bunlar;

- Proton geçiren membran yakıt pilleri (PEMFCs)
- Direk methanol yakıt pilleri (DMFCs)
- Alkali yakıt pilleri (AFCs)
- Erimiş karbonat yakıt pilleri (MCFCs)
- Fosforik asit yakıt pilleri (PAFCs)
- Katı oksit yakıt pilleri (SOFCs) (Elmer *et al.* 2015; Lim *et al.* 2016)

Çizelge 3.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri

Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/ Oksitleyici
Alkali	Potasyum Hidroksit çözeltisi	Oda sıcaklığı-250°	%60- 70	H ₂ / O ₂
PEM	Proton ileten elektrolit membran	Oda sıcaklığı-80°	%40	H ₂ / O ₂ , Hava
Direk Metanol	Polimer iletken membran	Oda sıcaklığı-130°	%20- 30	CH ₃ OH/ O ₂ , Hava
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	160- 220°	%55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ / O ₂ , Hava
Erimiş Karbonat	Alkali karbonatlar	620- 660°	%65	Doğalgaz, biyogaz, Kömür gazı, H ₂ / O ₂ , Hava
Katı Oksit	Erimiş alkali metal karışımı	800- 1000°	%60- 65	Doğalgaz, biyogaz, Kömür gazı, H ₂ / O ₂ , Hava

3.3. Proton geçiren membran yakıt pilleri (PEMFCs)



Şekil 3.2. PEM Yakıt pilinin yapısı (Barbir 2005)

Proton ileten membran yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirirler ve bu esnada atık olarak su ve ısı açığa çıkarırlar. Özellikle düşük çalışma sıcaklığı, yüksek güç yoğunluğu, hızlı çalışması ve düşük emisyon oranı ile dikkat çekmektedirler. Anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır. Anot elektrodundan yakıt girişi sağlanırken katottan oksijen beslemesi sağlanır ve reaksiyon atığı olan su çıkışı gözlenir. Elektrolit

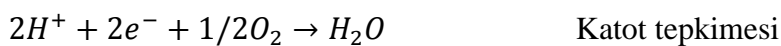
polimer olarak proton geçirgen membran kullanılmaktadır. Membranın iki tarafında, pile beslenen gazların membran-elektrot ara yüzeyine ulaşmasını sağlayan gözenekli elektrotlar bulunmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonlar ise gözenekli elektrot yüzeyinde bulunan katalizör tabakasında gerçekleşmektedir. PEMFC' de gaz difüzyon tabakası, katalizör ve membrandan oluşan birime membran-elektrot birimi (MEB-MEA) denir. MEB, pile giren gazların elektrotlara dağıtılmasını sağlayacak bir yapıya ve üretilen akımı bir başka hücreye aktarmaya yetecek elektriksel iletkenliğe sahip iki bipolar plaka arasında bulunmaktadır. PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 80°C civarındadır (Lim *et al.* 2016).

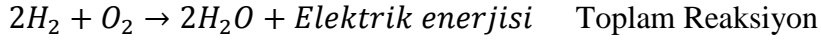
PEMFC kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirirken aşağıdaki adımlar meydana gelir;

- Hidrojen anota, oksijen katota pompalanır.
- Anot ve katot tarafındaki gaz difüzyon tabakaları aracılığı ile reaktant gazlar katalizör tabakasına ulaşır.
- Hidrojen, anot tarafındaki katalizör tarafından proton ve elektronlarına ayrılır.
- Protonlar, membran aracılığı ile katot tarafına difüze olurlar.
- Elektronlar harici bir devre üzerinden anottan katoda geçerler. Bu sırada elektrik enerjisi üretimi sağlanmış olur.
- Katot tarafındaki katalizör tabakasında oksijenin, elektron ve protonlarla birleşmesi sonucu su açığa çıkar (Lim *et al.* 2016).

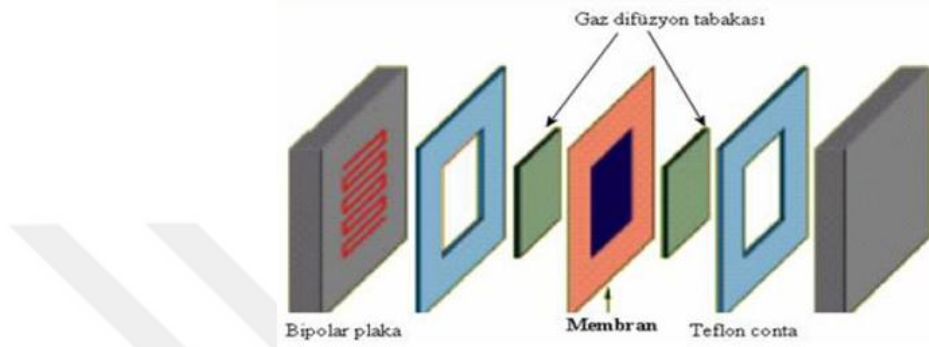
PEMFC' de yakıt olarak kullanılan hidrojen ve katot tarafındaki oksijen sağlandığı sürece bu çevrim devam eder.

PEMFC' de gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;





3.4. Yakıt Pili Bileşenleri



Şekil 3.3. Yakıt pili bileşenleri

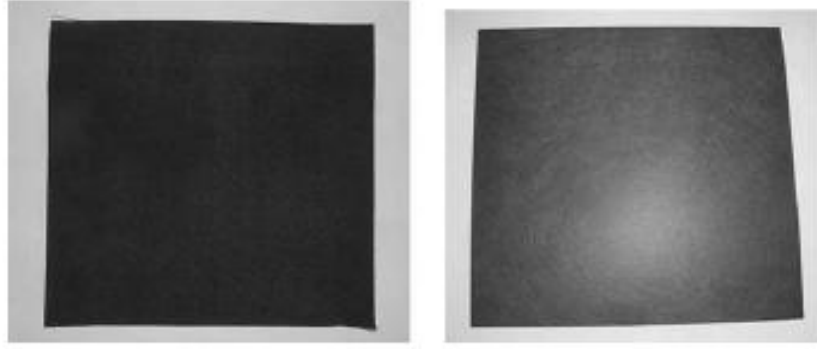
3.4.1. Elektrotlar

Elektrotlar, anot ve katot olmak üzere iki tanedirler. Gaz geçişini sağlamak amacıyla difüzyon kanalcıkları vardır. Üç kısımdan meydana gelirler. Bunlar, katalizör, difüzyonla alakalı problemleri en alt seviyeye indirmek için kullanılan gaz difüzyon kısmı ve akış alanı kısmıdır (Sarıdemir 2003).

3.4.2. Gaz difüzyon tabakası (GDL)

Gaz difüzyon tabakası, reaktantları etkin bir şekilde elektrotlara dağıtır. Ayrıca reaksiyon ürünü olan suyun, elektrot yüzeyinden çıkmasını sağlar.

Gözenekli yapılı ve elektriksel olarak iletkenidir. Kalınlığı 0,0017-0,04 cm ve yoğunluğu 0,21-0,73 g/cm² ve porozitesi %70-80 arasındadır. GDL olarak genellikle karbon kumaş veya karbon kağıt kullanılır.



Şekil 3.4. Karbon kumaş ve karbon kağıt

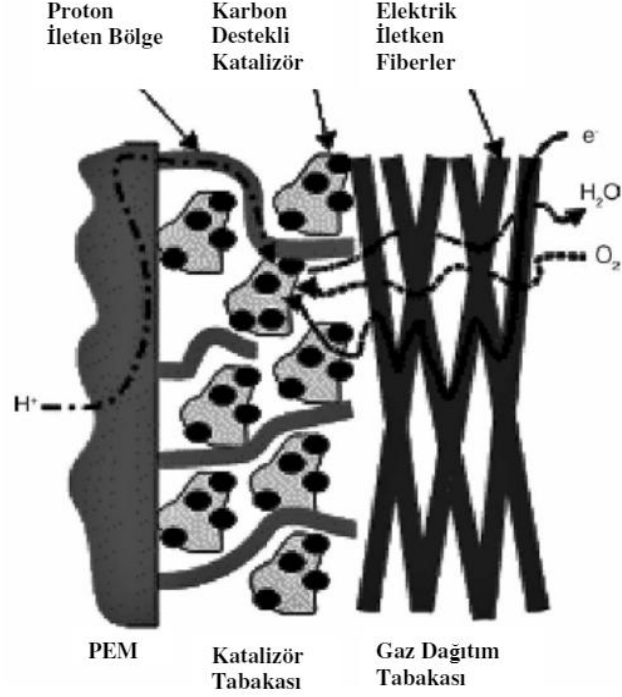
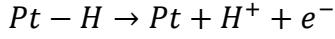
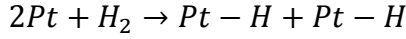
3.4.3. Katalizör

Katalizör, reaksiyonları hızlandırmak için bulunmaktadır. Bu amaçla katalizör parçacıkları hem protonik hem de elektronik iletkenlerle temas etmelidir.

Katalizörler, PEM yakıt hücreleri için oldukça öneme sahiptirler. Düşük çalışma sıcaklığı ve elektrolitin asidik yapısı, katalizör olarak soy metal kullanılmasını gerekli kılmaktadır (Karaoğlan and Kuralay 2014).

Katalizör olarak genellikle 5-50 μm kalınlıktaki platin tercih edilir. (Kahraman 2009; Yıldırım 2011). Platin katalizör oldukça aktiftir. Bu nedenle yüksek performans sağlamaktadır. Aktifliğinin fazla olması oksijenden daha fazla oranda karbon monoksit ve sülfür üretmesine sebep olmaktadır. Zehirlenmeye sebep olan bu ürünler, katalizöre kuvvetle bağlanabildiği için hidrojen ve oksijenin katalizöre ulaşmasını engeller. Bu engelleme neticesinde elektrot reaksiyonları bu bölgelerde meydana gelmez ve yakıt hücresinin performansı düşer (Karaoğlan and Kuralay 2014).

Hidrojenin yükseltgenmesi anot üzerindeki katalizörde meydana gelir. Gerçekleşen bu reaksiyon katalizör olarak Pt'nin kullanılması durumunda çok hızlı gerçekleşir (Ross and Lipkowski 1994). Hidrojenin yükseltgenmesi ile molekülün emilerek proton ve elektronlarına ayrılması gerçekleşmiş olur (Panchenko 2004).



Şekil 3.5. Bir PEM yakıt pili elektrodunda gazların, protonların ve elektronların transferi (Wee and Lee 2005)

3.4.4. Membran

Membranın temel görevi, anot ve katot elektrotları arasında iyonik etkileşimi sağlarken yoğun gaz atomlarının geçişine izin vermeyip iyon halindeki atomların elektrotlar arasındaki geçişini çok iyi sağlamaktır (Yıldırım 2011).

Membranlar organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar. En yaygın ve piyasada bulunan organik proton değişim membranlarından biri Nafyon® membrandır. Nafyon, proton iletken polimer filmi olup sadece protonların çapraz geçişine izin verir (Gold *et al.* 2004). Geniş kimyasal kararlılık ve uyumluluk aralığına sahiptir. Kimyasal olarak güçlü bazlara, güçlü oksitleyicilere ve indirgeyici ajanlara dirençlidir. Ancak termik olarak kararlı değildir ve yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmaz. İnorganik membranlar,

yüksek sıcaklıklarda uzun süreli dayanıklılık, çevresel koşullara karşı direnç (kimyasal ayrışma, pH ve diğer koşullar gibi) ve mikrobiyolojik bozunmaya karşı direnç gibi birçok avantaja sahiptir. Bununla birlikte, yüksek maliyet ve kırılabilirlik gibi dezavantajları vardır (Aslan 2016; Gör and Karacalı 2017)

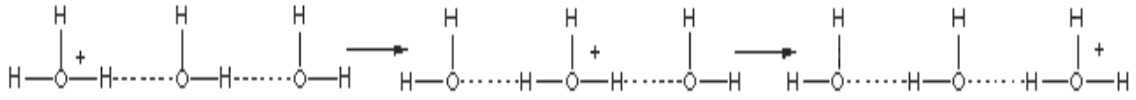
Çizelge 3.2. Organik ve inorganik membranların karşılaştırılması

Parametre	Organik	İnorganik
Sıcaklığa dayanımı (°C)	0-150	0-900
pH Limitleri	1-12	1-13
Kimyasal Dayanım	Organik solventler içinde kararlı değil	Kimyasal dayanımı iyi
Mekanik Kararlılık	Kırılabilir değil	Sert ve kolay kırılır
Basınç Dayanımı	Yüksek basınca dayanımı az	Yüksek basınca dayanımı iyi
Maliyet	Düşük	Pahalı
Membran Ömrü	Kısa	Uzun

Yakıt hücrelerinde ideal bir çalışma rejimi elde etmek ve yakıt hücresinin çalışma sıcaklığını istenen seviyede tutabilmek amacıyla polimer membranın nemli kalması sağlanmalıdır. Membranın çok kuru kalması durumunda protonları taşımak için yeterli oranda asidik iyon bulunamayacaktır. Bundan dolayı yakıt hücrelerinde nem ihtiyacını karşılamak amacıyla harici bir nemlendirici kullanılmalıdır. Membranın çok nemli olması durumunda ise, difüzyon tabakasının gözenekleri bloke olmakta ve tepkime gazları katalizöre ulaşmamaktadır (Karaoğlan and Kuralay 2014).

Membranlarda proton iletimi, protonun su molekülü ile bağ yapması ile gerçekleşir. Yakıt pilinin anot elektrodundaki serbest haldeki protonlar, nemlendirilmiş membrandaki su molekülleri ile bağ yaparak yapı içinde ilerlerler. Katot tarafında, kararsız haldeki proton, kararlı hale geçmek için elektron ile birleşir ve ayrılmış olduğu molekül su olarak açığa çıkar. Ayrıca proton ve elektronun birleşmesi sonucu oluşan

hidrojen, katot tarafından yapılan oksijen beslemesi ile su molekülünü oluşturur. Bu sayede atık olarak açığa sadece su çıkarken proton iletimi de yapıdaki su molekülleri ile sağlanmış olur. Bu iletim Grothuss mekanizması diye adlandırılan ve protonun bir su molekülünden diğerine tünelleme ile geçişini açıklamaktadır (Gileadi and Kirowa-Eisner, 2006).

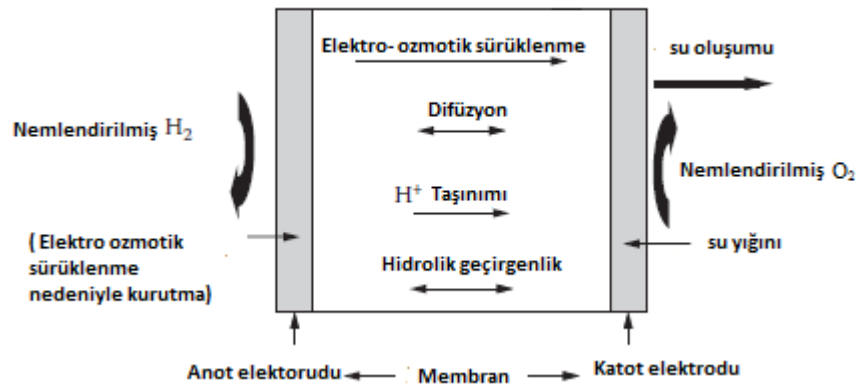


Şekil 3.6. Grothuss mekanizması ile proton iletimi

PEM için su ve iyon transferi denklemleri aşağıda verilmiştir.

Su, membranda 3 farklı şekilde taşınır;

1. Elektro ozmotik sürüklenme
2. Difüzyon
3. Hidrolik geçiş



Şekil 3.7. PEM'de su taşınımı (Bonis 2009)

Membranda su transfer denklemi de bu üç taşınım şeklinin birleşiminden meydana gelir ve aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$N_w^{net} = \frac{n_d I}{F} - D_w \frac{dC_w}{dy} - C_w \frac{K_m}{\mu} \frac{dP_w}{dy} \quad (3.1)$$

n_d : Elektro ozmotik sürüklenme katsayısı

I : Akım yoğunluğu (Acm^{-2})

F : Faraday sabiti ($96487 Cmol^{-2}$)

D_w : Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

C_w : Membrandaki suyun molar konsantrasyonu

K_m : Membranın tam geçirgenliği (cm^2)

P_w : Suyun basıncı (Pa)

μ : Suyun dinamik vizkozitesi ($Nscm^{-2}$)

λ : Membranın hidrasyonu (membranın su içeriği)

$$n_d = 2.5 * \left(\frac{\lambda}{22}\right) \quad (3.2)$$

$$C_w = \frac{\rho_{m,d} \rho_w \lambda}{\rho_{m,d} M_w \lambda + \rho_w E_m} \quad (3.3)$$

E_m : İyonmerin eşdeğer ağırlığı ($g(equiv.)^{-1}$) (silikon için 28,086)

M_m : Suyun moleküler ağırlığı ($18 * 10^{-3} kg/mol$)

ρ_m : Suyun yoğunluğu ($1 gr/cm^3$)

$\rho_{m,d}$: Elektro ozmotik sürüklenmem membran faz yoğunluğu

$$D_w = 10^{-6} \exp\left(2416 \left(\left(\frac{1}{303}\right) - \left(\frac{1}{T}\right) \right) * (2,563 - 0,33\lambda + 0,0264\lambda^2 - 0,000671\lambda^3)\right)$$

$$\lambda = \begin{cases} 0,043 + 17,81a - 39,85a^2 + 36a^3 & 0 < a = \frac{x_w P}{P_{sat}} \leq 1 \\ 14 + 1,4 \left(\frac{x_w P}{P_{sat}} - 1 \right) & 1 < a = \frac{x_w P}{P_{sat}} \leq 3 \\ 22 & a = \frac{x_w P}{P_{sat}} > 3 \end{cases} \quad (3.4)$$

a : Su buharının aktivitesi

P_{sat} : Suyun saturasyon basıncı

P: Basınç (Pa)

X_w: Suyun mol miktarı

$$\log_{10}P_{sat} = -2,1794 + 0,02953T - 9,1837 * 10^{-5}T^2 + 1,4454 * 10^{-7}T^3 \quad (3.5)$$

Membranda taşınan iyon miktarını belirlemede iyonik iletkenlikten faydalanılır. Bu da gözenekli silikon membran için AC empedans metodu yani elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile belirlenir. Empedans spektroskopisi sonucu eşdeğer bir devre elde edilir (Wang and Wang 2007). Bu devre yardımıyla membranın direnç değeri tespit edilir.

Membranın iletkenliği;

$$\sigma = \frac{d}{R_{MS}} \quad (3.6)$$

denklemleri ile hesaplanmaktadır. Membran kalınlığı, membran direnci ve aktif yüzey alanı sırasıyla d, R_M, S ile ifade edilmektedir

3.4.5. Bipolar plaka

Birçok yakıt pili uygulamasında kalınlığı ~350 µm seviyesinde olan akım toplama, dağıtım ve ısı yönetimi sağlayan karbon veya grafit plakalar kullanılmaktadır. Genellikle yakıt pilinin soğutulması amacıyla gerekli olan yüzeyler bipolar plaka ile tümleşik durumda olmaktadır. Hava veya suyun soğutucu akışkan olarak kullanıldığı bu yüzeylerden geçirilmesi ile soğutma sağlanmış olur.

Yakıt pilinin verimli çalışması için bipolar plakaların temas direncinin en az fakat elektriksel iletkenliğinin en fazla olması istenir (Kahraman and Çevik 2011).

3.5. Direk Methanol Yakıt Pilleri (DMFCs)

CH₃OH formülü ile gösterilen metil alkol (methanol), şeffaf, su ile her oranda karışım oluşturabilen ve oda sıcaklığında sıvı olan bir organik bileşiktir. Bütün organik çözücülerde her oranda çözünmektedir. Molekül ağırlığı 32.04 g/mol'dür. Bir molekülde ağırlıkça karbonun (C) yüzdesi %37.49, hidrojenin (H) yüzdesi %12.58 ve oksijenin (O) yüzdesi %49.94 dür.

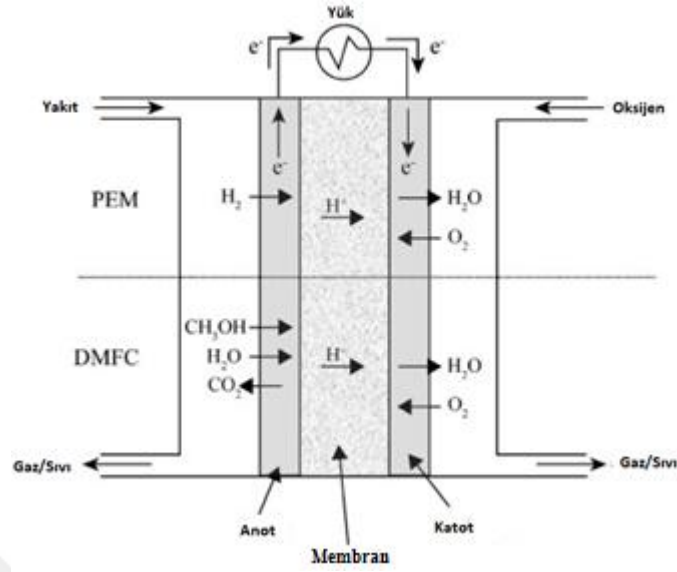
Çeşitli yakıt hücreleri arasında, methanolu hiçbir işleme tabi tutmaksızın yakıt olarak kullanan direk metanol yakıt pili (DMFC), yüksek enerji yoğunluğu, yeniden şarj olma ve taşıma kolaylığı, düşük sıcaklıkta çalışma yeteneği, düşük kirlilik, basit ve güvenli kullanımı gibi bazı faktörlere bağlı olarak, taşınabilir uygulamalar ve mikro sistemler için en umut verici aday olarak kabul edilir (Baldauf and Preidel 1999; Miyake *et al.* 2001; Suzuki *et al.* 2002; Wang *et al.* 2011; Sakaue 2005; Kamarudin *et al.* 2007; Zhou *et al.* 2011).

Direkt metanol yakıt pilleri çalışma prensibi olarak PEM yakıt piline benzerlik göstermekle birlikte bazı farklılıklara sahiptir. Bu farklılıklardan en önemlisi, direkt metanol yakıt pillerinin PEM yakıt pilinin aksine herhangi bir yakıt işleme ünitesine sahip olmaması ve dönüştürücü gerektirmeksizin metanolü yakıt olarak kullanabilmesidir. Bir diğer önemli farklılık ise iki yakıt pilinin çalışma sıcaklıkları ile ilgilidir. PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 80°C civarında iken direk methanol yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı ile 130°C aralığındadır. Verimleri ise %40 seviyesindedir. Ayrıca direkt metanol yakıt pilleri, saf hidrojen kadar olmasa da yüksek dönüşüm hızına sahiptirler ve metanolün depolanması, hidrojen gazının depolanmasından daha kolay ve güvenlidir.

Normal şartlar altında saf hidrojenin hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Bu da yüksek enerji verimliliği için yüksek basınçlar altında sıkıştırılması gerektirmektedir. Bu yüksek basınçta sıkıştırma, hidrojen depolarında yüksek mukavemet gerekliliğine de sebep olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı hidrojen tankları çok kalın imal edilmektedir.

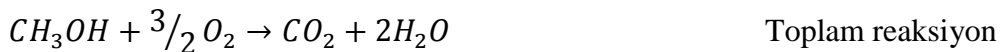
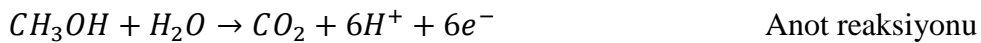
Bu ağır ve yüksek hacim kaplayan yakıt depoları elektronik cihazlar için uygun değildir. Saf hidrojenin bu dezavantajlarının yanı sıra direkt metanol yakıt pillerinin sunduğu önemli avantajlardan biri de metanolün doğrudan beslenmesinden kaynaklı karmaşık katalitik işlemlere ihtiyaç olmamasıdır. Metanolün birim hacim başına verdiği enerji, yüksek derecede sıkıştırılmış hidrojenden dahi birkaç kat yüksek olabilmekte ve bu da elde edilen enerjiyi artırmaktadır.

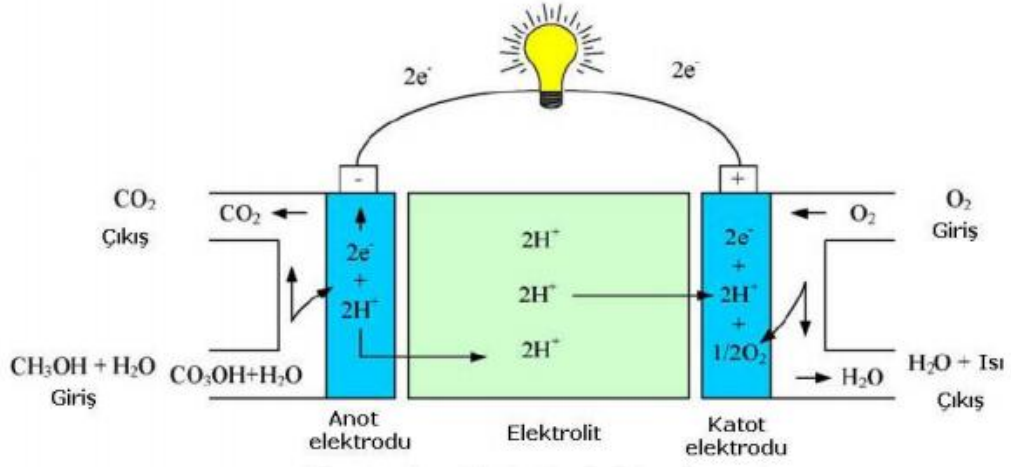
Bütün bu avantajlarının yanında direkt metanol yakıt pillerinin bazı zayıflıkları da mevcuttur. Örneğin metanolden yakıt pilinde enerji elde edilirken gerçekleşen reaksiyon ürünü olarak anottan karbondioksit salınımı meydana gelmektedir ve bu da toksik etkiye sebep olmaktadır. Ayrıca yanıcı özelliği de kullanım açısından önemli bir dezavantajdır. Bir başka dezavantaj olarak direkt metanol yakıt pillerinde katalizör olarak platin kullanılması olup bu madenin oldukça pahalı olması ötürü DMFC'nin ticari kullanımını sınırlanmasıdır (Yıldırım 2011). Buna ek olarak metanolün membrandan fazla miktarda geçmesi ve dinamik davranışının ağır olmasından kaynaklı doğrudan metanol yakıt hücrelerinin verimi düşüktür. DMFC'lerin üretebildikleri enerji, sınırlı olmasına karşın küçük bir hacimde fazla enerji bulundurabilmektedir. Bu durum düşük miktarda enerjiyi uzun süre sağlayabilmelerine imkân tanımaktadır. Uzun süre boyunca sağlanabilen bu enerji, taşıtları çalıştırmak için yeterli olmasa da çalışmak için daha düşük miktarlarda enerjiye gereksinim duyan cep telefonları, dijital kameralar veya dizüstü bilgisayarlar gibi tüketim ürünleri için uygun oldukları düşünülmektedir.



Şekil 3.8. PEMFC ve DMFC'nin çalışma prensiplerinin karşılaştırılması (Morse 2007)

Direk methanol yakıt pilleri, anot, katot ve anot ile katot arasına yerleşmiş olan bir sandviç elektrot tabakasından (MEA) oluşmaktadır. Enerji dönüşümünü sağlayacak operasyon sırasında, herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın metanol çözeltisi, anotta tarafından MEA'nın yüzeyine beslenir. Bu sayede membranın nemlendirilmesi ve soğutulması aynı anda gerçekleştirilmiş olur. DMFC'nin temel çalışma prensibi metanolün katalizör tabakası üzerinde yükseltgenerek karbondioksit açığa çıkarması ve suyun anotta harcanıp pozitif iyonların (H^+) proton ileten membran üzerinden katoda iletilmesi ve katoda gelen pozitif iyonların su üretmek üzere oksijenle reaksiyona girmesidir (Sakaue 2005; Yıldırım 2011; Zhou *et al.* 2011). Gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir;





Şekil 3.9. DMFC yapısı (Yıldırım 2011)

DMFC’de protonlar doğrudan proton ileten membrandan (MEA’nın çekirdeği olan) katoda doğru ilerlerken, PEM tarafından bloke edilen elektronlar bir dış devre ile toplanmak suretiyle elektrik akımını oluşturur. Katoda ise oksijen, su üretmek için proton ve elektronlarla reaksiyona girer (Kamarudin *et al.* 2007; Zhou *et al.* 2011). Genel kimyasal işlem tipik bir redoks reaksiyonudur.

DMFC’ler de büyük ilerleme kaydedilmiş olmasına rağmen, nispeten düşük güç yoğunluğu, metanol elektrooksidasyonunun yavaş reaksiyon kinetiği, metanol geçişi, yakıt taşınımı, ısı ve su yönetimi gibi bazı önemli konular nedeniyle, tamamen ticari uygulamalara hazır değildir (Zhou *et al.* 2011).

Ancak günümüzde, minyatür ölçekli direkt methanol yakıt pilleri üzerinde hızla gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda, mobil iletişim araçları, dizüstü bilgisayarlar ve el kameralarının çalışma koşulları dikkate alındığında minyatür pilleri geleneksel yakıt pillerine göre daha avantajlı olmaktadır. Ayrıca yüksek çalışma sıcaklığına dayanıklılık, düşük ağırlık ve şarj kolaylığı da minyatür direkt methanol yakıt pillerinin (μ DMFC) avantajları arasındadır (Gasteiger *et al.* 1994; Shukla *et al.* 1996; Lamy and Leger, 1997; Liu *et al.* 1997; McNicol *et al.* 1999; McGrath *et al.* 2004; Liu *et al.* 2006; Xu *et al.* 2008; Kıvrak ve Berdan 2017).

μ DMFC'ler iki modda çalışır. Birinci mod olan aktif modda yakıtın μ DMFC'ye beslemesi harici bir pompa ile gerçekleştirilirken ikinci mod olan pasif modda μ DMFC'lerin anodu doğrudan bir yakıt deposuna bağlanır. Sonuç olarak pasif mod, güç uygulanmaksızın yakıt akışı sağlamanın yanı sıra düşük parazit güç kaybı, düşük maliyet ve basitleştirilmiş sistem yapısı nedeniyle dikkatleri üzerine çekmiştir.

Methanol konsantrasyonu, yakıt pili çalışma sıcaklığı, katoda geçen yakıt miktarı, methanol akış oranı ve membran kalınlığı gibi μ DMFC'lerin performansını etkileyen birçok parametre vardır.

Bu parametrelerden metanol çözeltisinin konsantrasyonu hala kritik bir konudur. Pasif mod μ DMFC'de hızlı ve yoğun metanol geçişini önlemek için, enerji yoğunluğunun azalmasını sağlayan ve çalışmayı kısaltan seyreltilmiş metanol solüsyonu ile besleme yapılmaktadır (Zhou *et al.* 2011).

μ DMFC'lerde elektrotlar arası istenmeyen yakıt geçişi de performansı etkileyen önemli konulardan biridir. Yakıt geçişi, iki elektrot arasındaki basınç farkından kaynaklanan akış ve elektro-ozmotik sürüklenme nedeniyle oluşmaktadır. Katot tarafına ulaşan metanol burada oksijen ile reaksiyona girerek birim hücrenin çıkış gücünü düşürmektedir. Ayrıca hidrojenin indirgenmesi için kullanılacak oksijen harcadığı için ana reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayan oksijen azalmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar yakıt geçişine neden olan en önemli parametrenin membran yapısı olduğunu belirtmektedirler. Bu nedenle metanol geçişini azaltmak ve buna bağlı olarak yakıt pili performansı arttırmak amacı ile birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan birinde yeni bir MEA geliştirilmiş ve bu MEA ile yakıt geçişinde iyileşme sağlanırken performansta önemli bir gelişme olmamıştır (Calundann and Henschel 2004). Liang *et al.* (2006)'in yapmış oldukları çalışmada Nafyon membranın kompozit yapıda üretimi sağlanmış ve istenmeyen yakıt geçişinin azaldığını gözlemlemişlerdir.

μ DMFC'ler için en popüler PEM olan Nafyon® membranlar, elektrot plakasına ek olarak mikro imalat teknikleriyle uyumsuz olması, metanol geçirgenliğinin yüksek ve ısıl dayanımlarının düşük olması, şekilleri, polimerin şişmesinden dolayı su içeriğine tepki olarak değişmesi ve bu nedenle katalizörlerin pratik uygulamalarda sıklıkla düşmesi, direncinin baskın olması ve performans düşüklüğüne sebep olması gibi çeşitli sınırları olan organik polimerdir.

Bu nedenlerle, yeni bir PEM türü geliştirmek, μ DMFC'ler için önemli bir konu olmuştur. Bu nedenle yüksek özgül yüzey alanına ve iyi mekanik kararlılığa sahip olan gözenekli silikon membranlar dikkat çekmektedirler (Wang *et al.* 2011; Wang *et al.* 2017).

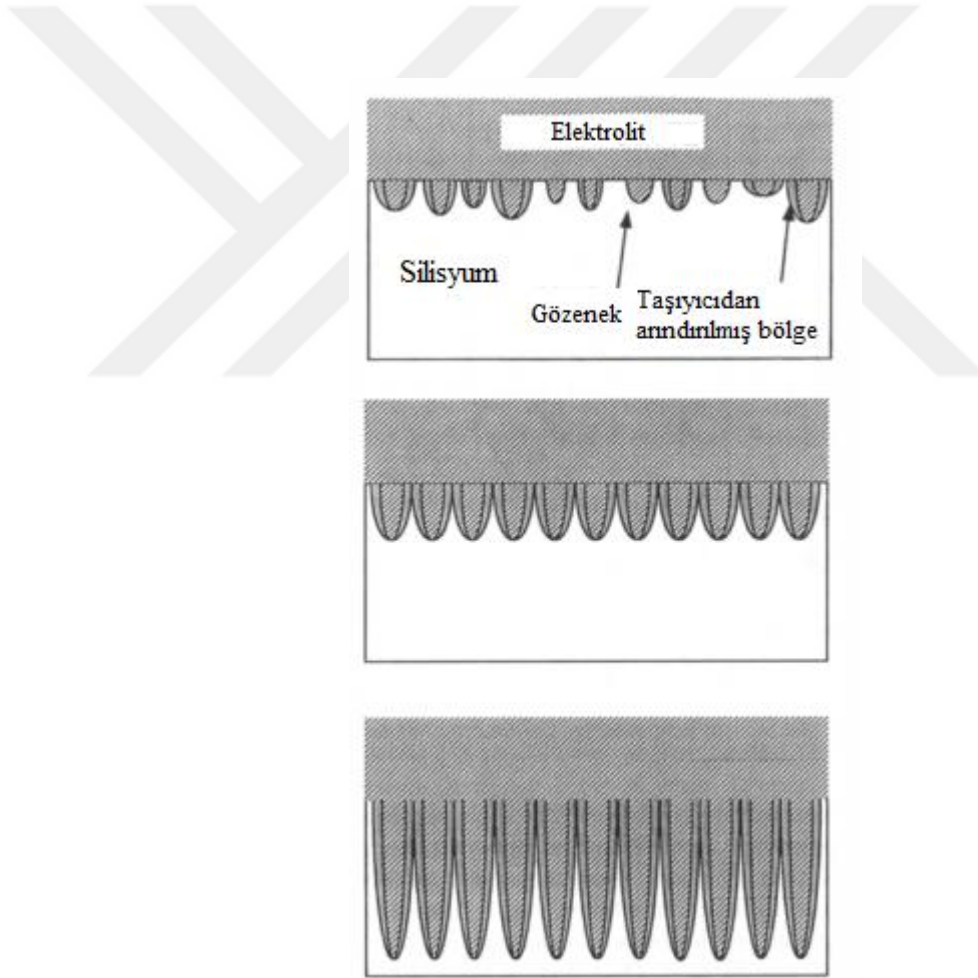
3.6. Kristal Silikon Dilim

Silikon iyi optik ve elektriksel özellikleri nedeni ile son yıllarda dikkat çeken bir materyaldir. Yakıt pili teknolojisindeki yenilik arayışları nedeniyle de silikon üzerinde çalışmalar hız kazanmıştır. Silikon, kızılötesi bölgeye denk gelen 1.1 eV'luk yasak enerji bant aralığına sahiptir. Ayrıca indirek bir bant aralığına sahiptir.

Yeryüzünde en çok bulunan element olan silisyum doğada kum ve kuvarst biçiminde bulunmaktadır. Kumun saflık derecesi çok düşük olduğundan kullanıma uygun değildir. Ancak kuvarsın %90'ı silisyumdur. Kuvars işlenerek silika, silikadan da silisyum elde edilir. Silisyumun saflaştırılması ile de çok kristalli silisyum elde edilir. Çok kristalli silisyumun işlemlere tabi tutulması sonucu tek kristalli silisyum elde edilir. Bu süreç enerji olarak yoğun ve maliyetlidir. Ancak tek kristal yapı periyodik dizilim gösteren düzenli yapısı ile kusursuzluğu beraberinde getirdiği için çalışmamızda tek kristal silikon bizim tercih sebebimiz olmuştur.

3.7. Gözenekli Silikon

Silikon kristalinin hidroflorik asit ile elektrokimyasal anodizasyonu ilk olarak Uhlir tarafından 1956 yılında Bell Labrotuvarlarında germanyum ve silikon dilimlerin elektrokimyasal yöntemler ile aşındırılması çalışılırken gözenekli silikon oluşturulmuştur (Uhlir 1956; Lai *et al.* 2015). 1991-1996 yılları arasında gözenekli silikonun oluşturulması ve onun fiziksel, kimyasal özelliklerinin anlaşılması açılarından çok yararlı sonuçlar elde edilmiştir. 1990'lardan günümüze çalışmalar hızla devam etmektedir.



Şekil 3.10. Gözenek oluşum mekanizması. (a) silisyum yüzeyinde rastgele gözenek oluşumu başlangıcı. (b) deplasyon bölgesinin ve gözenek yöneliminin oluşması (c) gözenek oluşumunun gözenek uçlarında devam etmesi (Pavesi 1997)

Gözenekli silikon oluşurken, elektrolit ile elektrot arayüzeyinde oluşan Si-H bağına HF'in flor iyonlarının atak yapması ile silikonda çözünme meydana gelir. Bu çözünme ile Şekil 3.11'de verildiği üzere hareketli taşıyıcıların silisyum-elektrolit arayüzeyini terk eder ve burada taşıyıcıdan arındırılmış bir bölge (deplasyon bölgesi) meydana gelir. Taşıyıcıların bulunmadığı bu bölgenin direnci çok yüksektir. Bu nedenle deplasyon bölgesinin yani direncin zayıf olduğu bölge olan gözenek uçlarında çözünme devam eder. Bu özellik, farklı akım yoğunluklarının farklı gözenekliliğe sahip gözenekli silikon oluşumunu sağlar (Karacalı 2003).

Gözeneklerin oluşumu başladığı zaman oluşum silisyumun içine doğru sürer ve yeterli pozitif yük taşıyıcısı olduğu müddetçe gözenek uçlarında devam eder. Gözenekli silikon tabakaları oluşuktan sonra bu tabakalarda aşınma devam etmez (Karacalı 2003).

Geçen yüzyılın sonlarında yarıiletken yapıların boyutlarında son derece küçülmeler oldu ve o günlerden bu günlere nanoyapılar en çok çalışılan konular arasında yerini aldı. Gözenekli silisyum, nanoboyutlu silisyuma bir örnektir.

Nanogözenekli silisyum nano boyuttaki gözenekleri sayesinde proton geçişi sağlamaktadır. Ayrıca nanoboyuttaki gözenekler büyük yakıt molekülleri içinde difüzyon bariyeri oluşturmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı proton ileten yakıt pili hücrelerinde proton ileten membran olarak kullanılmaktadır (Gold *et al.* 2004). Çalışmamızda proton ileten membran olarak kullanacağımız gözenekli silikonun özellikleri aşağıda belirtildiği gibidir:

- Silikona nano boyuttaki porları sayesinde proton iletkenliği sağlayarak silikonu fonksiyonelleştirmiş olur.
- Seri üretime uygundur.
- Kolay aşındırma işlemleri ile elde edilebilir.
- Mikroüretim tekniklerine uyumludur.
- Tekniklerdeki elektriksel kontak metalizasyonunu sağlar (Pichonat *et al.* 2004).

- Yüksek özellikli yüzey alanı, uygun yüzey kimyası, önemli optik ve elektriksel özellikleri vardır. Bu özelliklerinden ötürü optik ve fotonik alanlarında kullanılabilir.
- Biyouyumludur, biyoparçalanabilir ve biyoonarılabilir ve toksik özelliği düşüktür. Bu nedenlerden ötürü biyoalgılama uygulamalarında kullanılabilir(Lai *et al.* 2015).

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından gözenek boyutları üçe ayrılmıştır;

Mikrogözenek, 2 nm'den daha küçük

Mezogözenek, 2-50 nm

Makrogözenek, 50 nm'den daha büyük

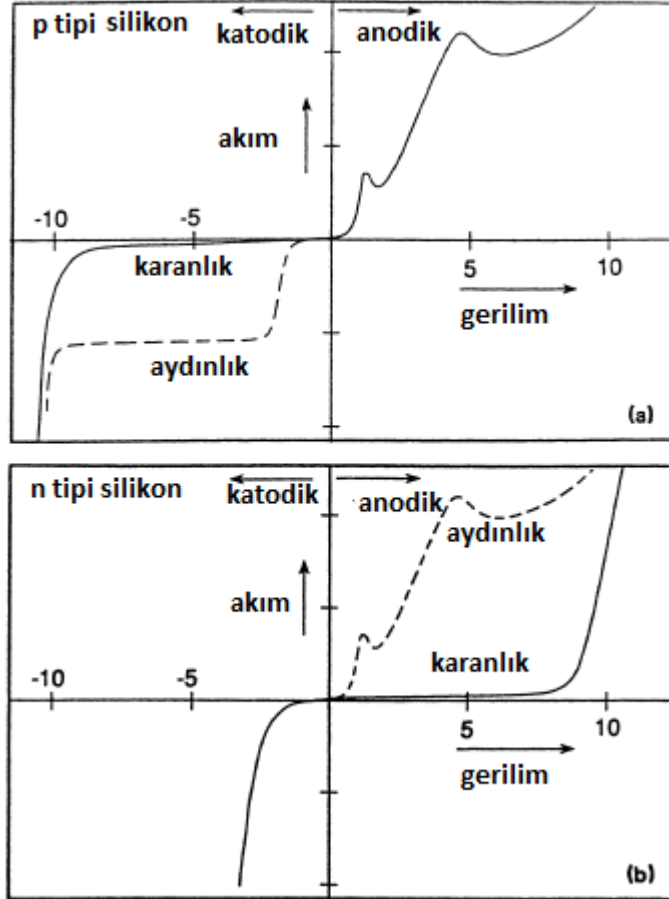
3.8. Anodizasyon (Elektrokimyasal Anodik Dağlama)

İki elektrot arasına elektrik akımı uygulanarak HF yardımı ile nanogözenekli yapı oluşumunu sağlayan elektrokimyasal aşındırma işlemine anodizasyon denir. Bu işlem karmaşık değildir ancak HF konsantrasyonu, katkılama miktarı, uygulanan akım yoğunluğu, aşındırma zamanı ve silikonun öz direnci gibi birçok parametreye bağlıdır (Dittrich *et al.* 1995; Hamzah *et al.* 2007; Aziz *et al.* 2008; Burham *et al.* 2015).

Gözenekli silikon oluşumunda aktif rolü HF oynar. Kimyasal, elektrokimyasal ve lazer uyartımlı dağlamaların hepsinde HF temelli çözeltiler kullanılır. Anodizasyon işlemi HF ve etanolden hazırlanmış çözelti içine yerleştirilen iki elektrot arasına sabit akım uygulanmak suretiyle çözelti içindeki silikon aşındırılır (Kumar *et al.* 2009; Burham *et al.* 2014; Burham *et al.* 2015). Anodizasyon, diğer tip aşındırma işlemlerine göre daha kontrollü, güvenilir, ekonomik ve kolay hedefe ulaşmayı sağlayan bir elektrokimyasal aşındırma işlemidir (Fissell *et al.* 2009; Burham *et al.* 2015) .

Elektrokimyasal anodik dağlama yönteminde gözenekli silikon oluşumunda yarıiletken ile elektrolitin arayüzeyinin elektriksel davranışı Schottky diyod modeline benzer.

Schottky diyod modeline göre akım ile gerilim arasındaki ilişkinin elektrokimyasal karakterizasyonu gözenekli silikon oluşumunun sınırlarını belirlemektedir (Karacalı 2003). Gözenekli silikonun temel bilgisi akım gerilim ilişkisinden anlaşılmaktadır.

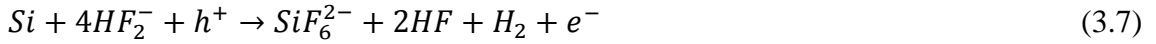


Şekil 3.11. Elektrokimyasal hücre içinde (a) p tipi ve (b) n tipi silisyumun akım-gerilim karakteristiği (Cullis *et al.* 1997; Bisi *et al.* 2000)

P tipi silisyum katodik polarizasyon altında ters beslenmiş Schottky diyot gibi davranırken anodik polarizasyonda düz beslenmiş gibi davranır. Bu durum n tipi için tam tersidir (Smith and Collins 1992).

Katodik polarizasyon durumunda n tipi de p tipi çözünmez. Silisyum için anodik potansiyel durumunda çözünme gözlenir. Pozitif yük taşıyıcıları yardımı ile gözenek oluşumu anodik potansiyel uygulanması durumunda oluşur. Kritik akım yoğunluğunun altındaki düşük potansiyel durumda gözenekli silikon oluşur. Elektrolit ile elektrot

arayüzeyi Si-H bağının oluşması sonucu arayüzey, H ile kaplanır. HF'in flor iyonlarının bu bağlara atak yapması ile çözünme meydana gelir. Bu çözünmenin reaksiyonu Lehman tarafında aşağıdaki denklemle verilmiştir (Lehman 2002).



Kritik akım yoğunluğunun üstündeki akım yoğunluklarında anodik potansiyel artırıldığında öncelikle elektrokimyasal oksitlenme oluşur. Bu, 3.8 ifadesi ile verilmektedir (Lehman 2002).



Daha sonra oksit, kimyasal olarak çözünür. Bu durum 3.9 ifadesi ile verilmiştir ve elektrokimyasal parlatma olarak ifade edilir (Lehman 2002).

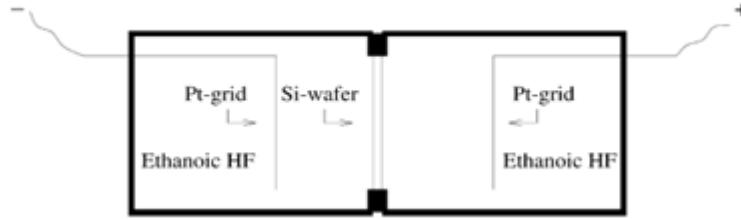


Temiz silisyum su tutmama (*hydrophobic*) özelliği gösterdiği için seyreltik HF anodik dağlama sırasında silisyumun yüzeyinde tutunamaz. Yüzeyde tutunmayı sağlamak amacı ile çözeltiliye etanol ilave edilir. Ayrıca etanol sayesinde gözenekli silikonun gözenekleri içinde açığa çıkan hidrojen gazının silisyum yüzeyinde birikmesi engellenir. Etanolün en önemli katkılarından biri de gözeneklerin etanolü, sulu çözeltilerden daha çabuk emmesidir. Bu sayede gözenekler derinlemesine, tektip ve düzgün oluşur (Karacalı 2003). Tüm bu avantajları nedeni ile anodik dağlama çözeltisi HF'e ilave etanol içermektedir.

Elektrokimyasal işlemin gerçekleştirildiği hücre asit ve çözücülere dirençli polimerlerden yapılır. Bu amaçla genellikle Teflon® kullanılmaktadır.

Anodik dağlama işleminde silisyum anod rolü oynarken katod HF'e dayanıklı iletken malzemedir. Bu amaç için genellikle platin kullanılmaktadır (Bisi *et al.* 2000; Lehmann 2002). Gözenekli silikonun gözenek boyutları gibi diğer tüm özellikleri de anodizasyon koşullarına bağlı olarak değişir.

Gözenekler oluşurken kendi kendini düzenleyen bir yapı söz konusu olur. Çözülme silisyum yüzeyindeki kusurlarda başlar ve yüklerden arındırılmış bölge anodizasyon akımının geçişini zorlaştırmaya kadar gözenek duvarında devam eder. Gözenek duvarında direncin artması sonucu gözenekler uçlardan ilerlemeye devam eder. Bu sayede gözenekler numune boyunca oluşurlar. Bu durum Beale modeli olarak bilinir (Beale *et al.* 1985).



Şekil 3.12. Anodizasyon (Pichonat *et al.* 2004)

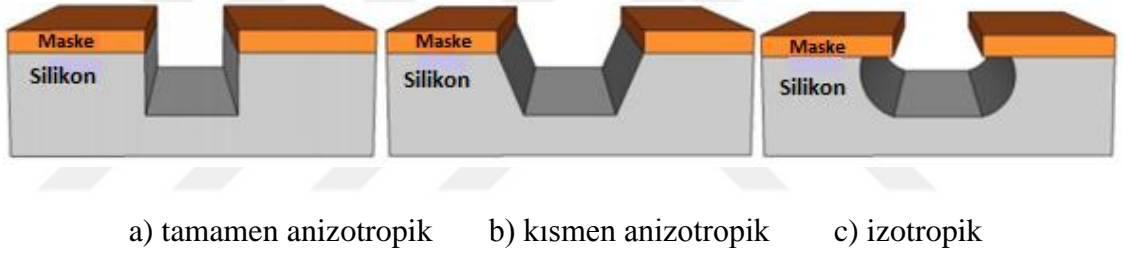
Anodik dağlama işleminin çift veya tek taraflı tank diye adlandırılan kaplarda yapılabilir. Bu kaplar kişilerin tasarımına, çalışma şartlarına ve oluşturulmak istenen yapıya bağlı olarak değişiklik gösterir.

3.9. Silikon Aşındırma

Silikon aşındırma kuru ve ıslak aşındırma olarak ikiye ayrılır. Kuru aşındırmada, plazma kullanılır. Gerçekleşen reaksiyon, parçacıkların yüksek kinetik enerjisinden, kimyasal tepkime ya da her ikisinin bir kombinasyonundan yararlanılarak yapılır. Kuru aşındırma, reaktif iyon aşındırma ile yapılır.

Islak aşındırma, malzemeyi aşındırmak için sıvı kimyasalların veya aşındırıcıların kullanıldığı bir yöntemdir. Islak aşındırma işlemi, orijinal reaktifleri tüketen ve yeni reaktifler üreten çoklu kimyasal reaksiyonları içerir. Islak aşındırma işlemi üç temel adımla açıklanabilir. (1) Sıvı etken maddenin aşındırılacak yapıya yayılması. (2) Sıvı aşındırıcı ile aşındırılacak malzeme arasındaki reaksiyon. (3) Tepkimeye giren yüzeyden gelen reaksiyonda yan ürünlerin yayılmasıdır.

Aşınma, izotropik veya anizotropik olabilir. Bir malzeme bir sıvı veya buhar etchant ile aşındırıldığı zaman, izotropik olarak (her yöne düzgün şekilde) veya anizotropik (dikey yöndeki düzgünlük) olarak aşınır. İzotropik ve anizotropik aşındırma arasındaki fark Şekil 3.13'de gösterilmektedir.

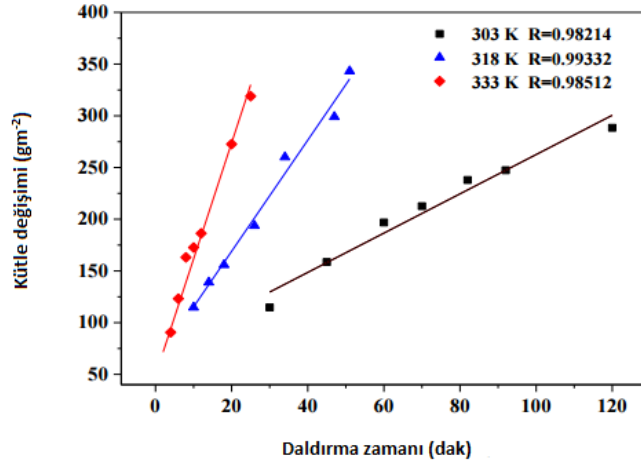


Şekil 3.13. Silikon aşındırma şekilleri

Silikonda anizotropik ıslak aşındırma yapmak için potasyum hidroksit (KOH), etilendiamin pyrocatechol (EDP) veya tetrametilamonyum hidroksit (TMAH) sıkça kullanılmaktadır. Anizotropik aşındırıcıların aşındırma hızları sıcaklığa büyük oranda bağlıdır (Nayak *et al.* 2012; Anonymous 2018a). Bu nedenle düzgün bir aşındırma sağlanması için numunenin her yerinde sıcaklığın sabit tutulması gerekmektedir. Bu da uygulama zorluğu oluşturmaktadır. Şekil 3.14'de KOH'un sıcaklığa bağlı olarak aşındırma miktarı verilmiş olup sıcaklığın etkisi açık bir şekilde görülmüştür.

İzotropik ıslak aşındırma için, hidroflorik asit, nitrik asit ve asetik asit karışımı (HNA) silikon için en yaygın çözücülerdir. Her bir aşındırıcının konsantrasyonları aşındırma oranını belirler. İzotropik ıslak aşındırıcılardan biri de "AFN 549" (HF: HNO₃:

$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = \%10,2 : \%39,5 : \%23,2 : \%27,1$ ticari adı ile bilinen bileşimdir (Anonymous 2018a).



Şekil 3.14. Farklı sıcaklıklar için 1 mol KOH'da zaman-kütle değişimi ilişkisi (Xiang *et al.* 2015)

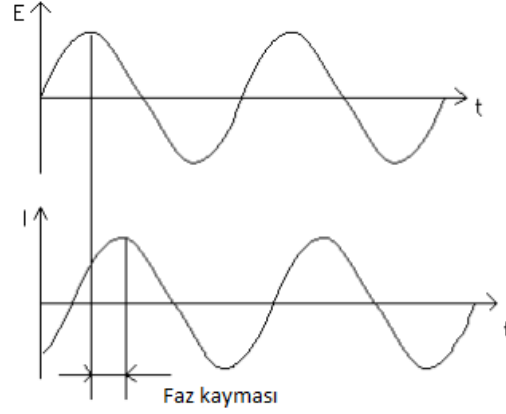
3.10. Empedans spektroskopisi

Direnç, akıma karşı gösterilen zorluktur. Ohm kanununa göre gerilim ile akım arasındaki oran direnci tanımlar. Bu bağıntının kullanımı, sadece ideal direnç içeren bir devre için basittir. Bununla birlikte, gerçek dünya, çok daha karmaşık davranış sergileyen devre elemanları içerir. Bu unsurlar, basit direnç davranışını terk etmeye zorlar ve onun yerine empedans diye adlandırılan daha genel bir devre parametresi kullanırız. Direnç gibi, empedans da bir devrenin elektrik akımı akışına direnme kabiliyetinin bir ölçüsüdür, ancak direncin aksine, basit özelliklere sahip değildir.

Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyel uygulayarak ve daha sonra hücredeki akımı ölçerek bulunur. Bir sinüzoidal potansiyel uyguladığımızı varsayalım. Bu potansiyelle verilen cevap bir AC akım sinyalidir.

Elektrokimyasal empedans normal olarak küçük bir uyarılma sinyali kullanılarak ölçülür. Bu, hücrenin tepkisinin sahte doğrusal olması için yapılır. Doğrusal (veya sahte

doğrusal) bir sistemde, bir sinüzoidal potansiyele verilen akım yanıtı, aynı frekansta fakat fazda kaydırılmış bir sinüzoid olacaktır. Doğrusal bir sistem için giriş, birkaç sinyalin ağırlıklı toplamından oluşuyorsa, çıktı, sistemin sinyallerin her birine verilen yanıtların sadece süperpozisyonu, yani ağırlıklı toplamıdır.



Şekil 3.15. Doğrusal bir sistemin sinüzoidal akım cevabı

Sistemin cevabı, zaman fonksiyonu olarak ifade edilen uyarma sinyali formundadır. Burada E_t t zamanındaki potansiyeldir, E_0 sinyalin genliği ve ω radyal frekansdır. Radyal frekans ω (radyan / saniye cinsinden ifade edilir) ile frekans f (hertz cinsinden ifade edilen) arasındaki ilişki şöyledir:

$$\omega = 2\pi f \quad (3.10)$$

Empedans, Z_0 ve faz kayması, Φ ile ifade edilir.

$$Z = E_t I_t = E_0 \sin(\omega t) I_0 \sin(\omega t + \varphi) = Z_0 \sin(\omega t) \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.11)$$

Doğrusal bir sistemde, cevap sinyali I_t , fazda Φ kadar kayar ve I_0 'dan farklı bir genliğe sahip olur.

Euler ilişkisinden,

$$\exp(j\varphi) = \cos(\varphi) + j\sin(\varphi) \quad (3.12)$$

Gerilim;

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.13)$$

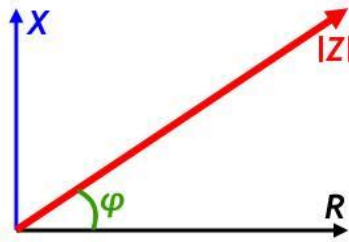
Akım;

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \varphi) \quad (3.14)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitliklerden yola çıkılarak empedans;

$$Z(\omega) = E/I = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (3.15)$$

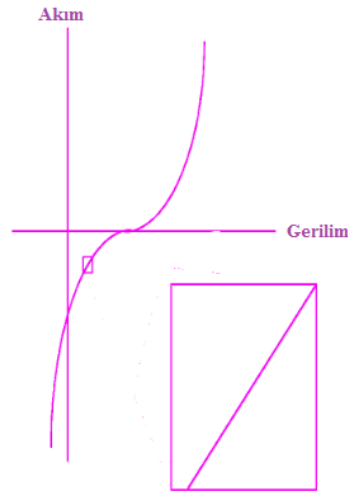
$Z(\omega)$ ifadesi, gerçek ve hayali bir kısımdan oluşur. Bir grafikte gerçek parça X ekseninde, sanal parça da Y ekseninde çizilir. Empedans uzunluğu $|Z|$ olan bir vektör ile X eksenindeki açı genellikle "faz açısı" olarak adlandırılır ve olur.



Şekil 3.16. Empedansın reel ve imajiner bileşenlerinin vektörel gösterimi

Elektrik devresi teorisi doğrusal ve doğrusal olmayan devrelere ayrılır. Doğrusal devrelerin empedans analizi lineer olmayan devrelerin analizinden çok daha kolaydır. Bu nedenle normal EIS (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi) uygulamasında, hücreye küçük bir (1 ile 10 mV) AC sinyali uygulanır. Böyle küçük bir potansiyel

sinyal ile sistem sahte doğrusaldır. Yani gerilim uygulanmış bir elektrokimyasal hücre için giriş gerilim ve çıkış da akımdır. Elektrokimyasal hücreler doğrusal değildir. Dolayısıyla gerilimi ikiye katlamak mutlaka akımı ikiye katlamaz. Bir hücrenin akım-gerilim eğrisinin yeterince küçük bir bölümüne bakarsanız, doğrusal görünür. Bu duruma sahte doğrusallık denir ve Şekil 3.17, elektrokimyasal sistemlerin sahte doğrusal olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.17. Sahte doğrusallığı gösteren akım-gerilim eğrisi

EIS verileri, eşdeğer bir elektrik devresi modeline uyarak analiz edilir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu, dirençler, kondansatörler ve bobinler gibi ortak elektrik elemanlarıdır. Yararlı olabilmesi için modeldeki unsurların sistemin fiziksel elektrokimyasında bir temel oluşturması gerekir. Örnek olarak, çoğu model, hücrenin çözelti direncini modelleyen bir direnç içerir.

Bu nedenle, standart devre elemanlarının empedansı ile ilgili bazı bilgiler oldukça yararlıdır. Çizelge 3.3, ortak devre elemanlarını, akım-gerilim ilişkileri için denklem ve empedansını göstermektedir.

Çizelge 3.3. Genel Elektrik Elemanları

Bileşen	Akım V. Gerilim	Empedans
Direnç	$E = IR$	$Z = R$
Bobin	$E = L di / dt$	$Z = j\omega L$
Kondansatör	$I = C dE / dt$	$Z = 1 / j\omega C$

Bir direncin empedansı, frekansdan bağımsız olduğu için sanal bir bileşene sahip değildir. Yalnızca gerçek empedans bileşeniyle, bir direnç içinden geçen akım dirençteki gerilimle aynı fazda kalır.

Frekans arttıkça bir bobinin empedansı artar. Bobinler sadece sanal bir empedans bileşenine sahiptir. Sonuç olarak, bir bobin içinden geçen akım voltaja göre -90° faz farkına sahiptir

Bir kondansatörün frekans davranışına karşı empedansı bir bobinin zıttıdır. Bir kondansatörün empedansı, frekans arttıkça azalır. Kondansatörlerin yalnızca sanal empedans bileşenleri vardır. Bir kondansatör üzerinden akım, voltaja göre 90° faz farkına sahiptir

3.11. Yakıt Pili Matematiksel Modeli

Yakıt pilinin çalışma voltajı, akım yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Yakıt pillerinde yalnızca akım kullanılması yerine, farklı büyüklükteki pilleri daha kolay karşılaştırmak için akım yoğunluğu (A/cm^2) kullanılır. Buradaki alan, yakıt pilinin yüzey alanını ifade etmektedir. Yakıt pilinin açık devre voltajı, akım yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

Hücre potansiyelinin azalmasına sebep olan faktörler, aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve konsantrasyon kayıplarıdır. Kimyasal reaksiyonun elektrot yüzeylerinde yavaşlaması sonucunda meydana gelen aktivasyon kayıpları (V_{akt}), iyonların geçişine

elektrolit sıvısının göstermiş olduğu direnç nedeniyle oluşan ohmik kayıplar (V_{ohm}) ve elektrot yüzeyinde hidrojen konsantrasyonunun düşmesiyle meydana gelen konsantrasyon kayıpları (V_{kon}) sonucu toplam kayıplar, V_K olmak üzere (Karaoğlan and Kuralay 2014):

$$V_K = V_{akt} + V_{ohm} + V_{kon} \quad (3.16)$$

3.11.1. Aktivasyon kayıpları

Gerçekleşen reaksiyonun yavaşlaması sonucu aktivasyon kayıpları meydana gelmektedir ve aktivasyon kayıpları denklem 3.31' de verilen Tafel Eşitliği ile verilmektedir. Sabit bir katsayı olup, elektrokimyasal reaksiyonun yavaş olduğu durumlarda yüksek değer almaktadır. Tafel Eşitliği, akım yoğunluğunun (I_0), akım yoğunluğunun değişiminden (I) büyük olduğu durumlar için aktivasyon kayıpları oluşmaktadır. Transfer katsayısı olarak ifade edilen α , 0-1 arasında değerler alan bir katsayıdır. Anot elektrotunda bu değer 0,5 civarında olup, katot elektrotunda ise 0,1 ile 0,5 arasındadır (Spiegel 2008).

$$V_{akt} = \frac{R.T}{n.\alpha.F} \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.17)$$

Aktivasyon kayıplarının asıl sebebi katot elektrotunda akım yoğunluk değişiminin düşük olmasıdır. Elektrot olarak Pt veya Pd gibi katalizörlerin tercih edilmesi, akım yoğunluk değişiminin artmasını sağlayarak aktivasyon kayıplarının azalmasını sağlar (Karaoğlan and Kuralay 2014). İlâveten, denklem 3.31' den anlaşılacağı üzere sıcaklığın ve akım yoğunluğunun artması da aktivasyon kayıplarının artmasına sebep olmaktadır.

3.11.2. Omik kayıplar

Elektrolit sıvısının iyon geçişine göstermiş olduğu direnç, omik kayıpları oluşturmaktadır. Gösterilen direnci iyonik (R_{ion}) ve elektronik (R_{elek}) dirençler

oluşmaktadır. Elektrolitin iyon geçirme direncini iyonik direnç temsil ederken, katalist yüzeyi, gaz difüzyon yüzeyi gibi diğer bütün elemanların elektronik dirençlerini kapsayan toplam elektrik direncini elektronik direnç temsil etmektedir.

$$V_{ohm} = i \cdot R_{ohm} = i \cdot (R_{elik} + R_{ion}) \quad (3.18)$$

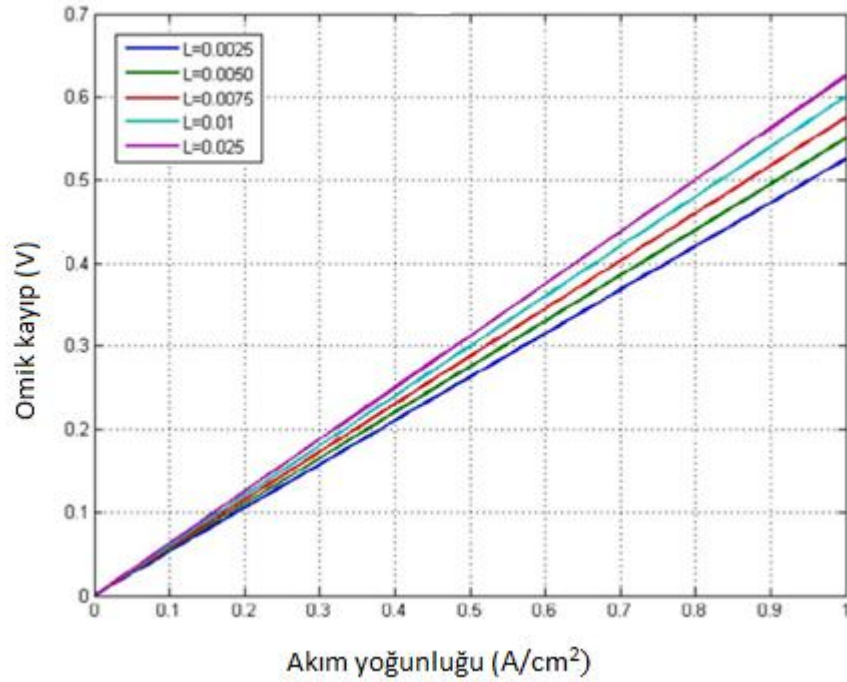
Elektrolitin iletkenliği (σ), elektrolit kalınlığı (L_{elekt}), elektrolit yüzey alanı (A_{elekt}), akım yoğunluğu (I) ve pil akımını (i) kapsayan eşitlikler;

$$\sigma = \frac{i}{R_{ohm}} \quad (3.19)$$

$$R_{ion} = \frac{L_{elekt}}{\sigma \cdot A_{elekt}} \quad (3.20)$$

$$i = I \cdot A_{elekt} \quad (3.21)$$

Ohmik kayıpların düşük değerlerde olması için, elektrotların iletkenliğinin yüksek ve elektrolit kalınlığı düşük olmalıdır. Ancak elektrolit kalınlığının çok fazla düşürülmesi elektrolit içerisindeki akışkanın sirkülasyonunu engeller. Bu nedenle elektrolit kalınlığının çok fazla düşürülmemesi gerekir. Elektrolit kalınlıklarının (L -cm) artmasıyla, ohmik kayıplar, lineer olarak artarlar. Ayrıca ohmik kayıpların artmasına etki eden diğer parametreler elektrolit yüzey alanı ve akım yoğunluğunun artmasıdır. Bu parametrelere göre ohmik kayıpların değişimi de aşağıdaki gibi olmaktadır.



Şekil 3.18. Elektrolit kalınlığına göre omik kayıplar (Karaoğlan and Kuralay 2014)

3.11.3. Konsantrasyon kayıpları

Anot tarafındaki akış kanalında, elektrot yüzeyine C_0 konsantrasyonuna sahip (mol/m^3) hidrojen, taşınım yoluyla ulaşmaktadır. Elektrot yüzeyindeki kütle transfer katsayısı h_m ve hidrojen konsantrasyonu C_s iken taşınan hidrojen kütlesi:

$$\dot{m} = A_{\text{elekt}} \cdot h_m \cdot (C_0 - C_s) \quad (3.22)$$

Katalist yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar, hidrojenin konsantrasyonunun azalmasına dolayısıyla konsantrasyon kayıplarının oluşmasına yol açmaktadır. Ayrıca hidrojen kaybı aktivasyon kayıplarına da sebep olmaktadır. Kalınlığı δ olan gaz difüzyon tabakası ile katalist yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonu C_i ve gözenekli gaz difüzyon tabakası için difüzyon katsayısı D_e olmak üzere hidrojen kütlesi ve akım yoğunluğu:

$$\dot{m} = \frac{C_0 - C_i}{\frac{1}{h_m \cdot A_{\text{elekt}}} + \frac{\delta}{D_e \cdot A_{\text{elekt}}}} \quad (3.23)$$

$$I = \frac{n.F.i_m}{A_{elekt}} \quad (3.24)$$

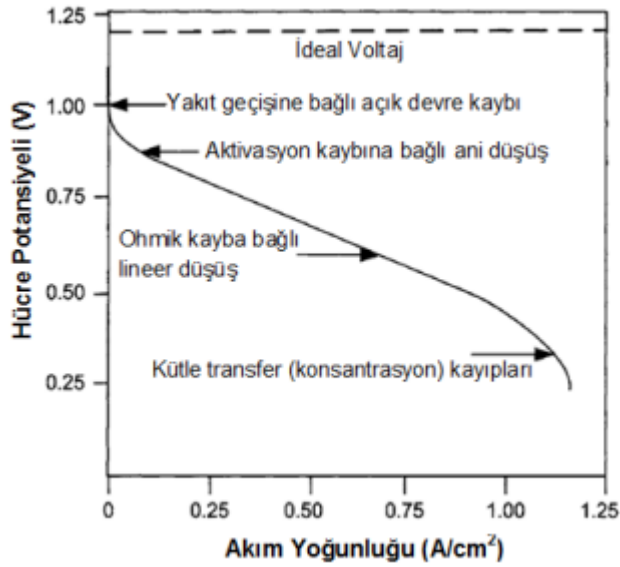
$$I = -n.F. \frac{C_0 - C_i}{\left(\frac{1}{h_m} + \frac{\delta}{D_e}\right)} \quad (3.25)$$

Akım yoğunluğunun artmasıyla konsantrasyon kayıpları da artmaktadır. Akım yoğunluğunun limit değeri (I_L), akım yoğunluğunun çok büyük olması ve hidrojen konsantrasyonunun sıfıra inmesi sonucu ortaya çıkar. Hidrojen konsantrasyonunun katalist yüzeyinde sıfıra inmesi durumunda akım yoğunluğu limiti:

$$I = -n.F. \frac{C_0}{\left(\frac{1}{h_m} + \frac{\delta}{D_e}\right)} \quad (3.26)$$

Bu durumda konsantrasyon kaybı (V_{kon});

$$V_{kon} = \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{C_0}{C_i} \quad (3.27)$$



Şekil 3.19. Yakıt pili performans eğrisi (Karaoğlan and Kuralay 2014)

3.12. Serigrafi

Geçmişini çok eskilere uzanan serigrafi, seri baskı yapma şekli olarak tanımlanmaktadır. Sanayinin gelişmesi ile birlikte büyük önem kazanan serigrafide, öncelikle ahşap ya da metal bir çerçeveye gerilen değişik türdeki polyester ipek kumaş bir film tabakasıyla kaplanır. Ardından söz konusu kaplama, ışıkta pozlandırılır ve basılması gereken grafik, bu kumaşa bir şablona benzer şekilde aktarılır. Sonrasında ışığa duyarlı bölgeler suyun yardımı ile boşaltılır ve hassas bir şablon oluşur. Ortaya çıkan bu şablona kalıp denir. Sonuç olarak bir ragle (ağzı keskin bir kauçuk) yardımı ile baskı yapılır.

Serigrafi baskı her türlü malzeme ve yüzeye uygulanabilir. Aynı zamanda matbaanın baskı yapamadığı metal, seramik, kumaş ve cam gibi malzemelere baskı, serigrafi ile yapılır. Desen aktarmada kullanılan bu yöntem, oldukça ucuz ve basit bir yöntemdir (Garcia *et al.* 1988). Serigrafi sayesinde devre kartları daha net ve temiz olarak yapılmakta olup, son yıllarda endüstride yoğun olarak kullanılmaktadır (Anonim 2018b).

3.13. Etching resist 27 401

Mat, solvent bazlı ve alkali çözeltiler ile tutunduğu yüzeyden kaldırılabilen bir boyadır. Kullanılmadan önce iyice karıştırılmalı ve gerekli durumlarda seyreltilmelidir. Mat mavi rengindedir. Asitle aşındırma çözeltilerine dirençlidir. Oda sıcaklığında 1 saatte, 100°C'lik fırında 5-10 dakikada kurumaktadır. Yüksek baskı kalitesi sağlamaktadır ve devre üretiminde kullanılmaktadır (Anonymous 2018b).

3.14. Dyo SF Serisi Serigrafi Boyası

Üst düzey yapışma ve direnç sağlanması gerektiren işler için geliştirilen Dyo SF serisi serigrafi boyası, özellikle metal ve cam gibi yüzeylerde çok parlak ve dayanıklı baskı elde etmek için kullanılmaktadır.

Boya, kimyasal reaksiyon yoluyla kurumaktadır. Yüzeysel kuruma baskıdan 20-30 dakika sonra oluşmasına rağmen mürekkep filminin sertleşmesi ancak 12 saat sonra gerçekleşir. Kimyasal direnç baskıdan 24 saat sonra çok iyi olur, bir kaç gün sonra ise en üstün düzeye ulaşır.

Boya kullanıma hazırlanırken ağırlıkça 2 birim boya, 1 birim sertleştirici (SF-0421) karıştırılarak oluşturulur. Kimyasal direncin artması gerektiğinde sertleştirici oranı artırılarak 1/1 oranına kadar çıkarılabilir. Ancak bu durumda elatikiyetin de aynı oranda azalacağı unutulmamalıdır. Karışımın eleğe vizkozitesi SF-9900 tineri ile ayarlanırken sistemde başka bir solvent kullanılmamalıdır. Kimyasal dayanıklılığı çok yüksek olan boya, solvent bazlıdır. Boyanın teknik özellikleri aşağıdaki gibidir;

- Mükemmel parlaklık (istenen durumlarda mat olarak üretilebilir)
- Çok düşük bloklaşma riski
- Az koku
- Hızlı kuruma
- Esnek film oluşturma
- Yüksek sürtünme direnci ve kayganlık
- Mükemmel tram keskinliği ve kalıp çalışması
- Işığa ve dış etkenlere karşı maksimum dayanıklılık (reklam panolarının baskılarına elverişlidir)
- Akü asidine, petrol ve alkole dayanıklılık (Anonim 2018a)

3.15. ORAFOL® Digital Printing Materials (ORAJET 3640)

80 µm kalınlığında yumuşak PVC (PoliVinilKlorid) filmidir. -40 ile 80° C arasındaki sıcaklıklara dayanıklıdır. Yapıştırıcısı poliakrilat ve transparandır. 23°C'deki suya 48 saat dayanabilmektedir. Yapıştırıcı dayanımı 16 N/mm dir. Minimum uygulama sıcaklığı 10°C dir (Anonymos 2018c).

3.16. PVC (PoliVinilKlorid) Film

PVC film, günümüzde kullanılan plastikler arasında çoğunlukla tercih edilirler. Üretimi kolaydır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile kullanım alanları artmaktadır. Karbon, hidrojen ve klor atomları içeren makro moleküllerden oluşmuş bir plastiktir. Polimer zincirinde klor atomu taşıyan ender termoplastiklerdendir. Klor içermesi nedeni ile alev alma sıcaklığı yüksektir. PVC diğer polimerlere kıyasla daha fazla miktar ve çeşitte katkı maddesi ile karıştırılabilir. Bu nedenle de maliyeti nispeten daha düşüktür. PVC'nin büyük bir dirence sahip olmasından dolayı birçok kimyasal maddelerden, asit ve alkalilerden etkilenmemesi sanayi kesiminde yaygın bir kullanıma sahip olmasına neden olmaktadır (Anonim 2018c).

3.17. Anodizasyon ve Ölçüm Düzeneği

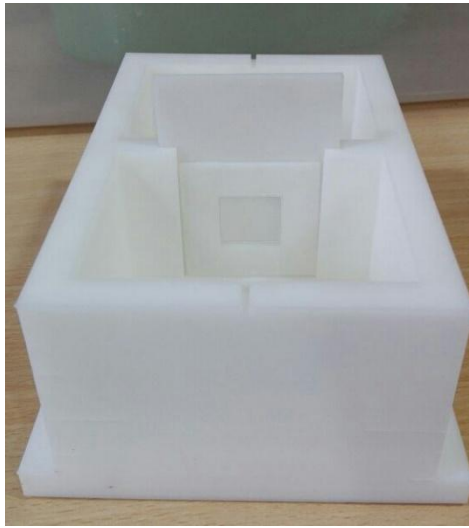
Çalışmada amaçlanan yakıt pili membranı üretimi için anodizasyon hücresi ve sistem tasarımları tamamlanmıştır. Ardından tasarımı yapılan anodizasyon hücresinin solidworks çizimleri yapılmıştır. Daha sonra, silikon dilim üzerinde gözenekleri oluşturmak amacı ile yapılacak anodizasyon işlemi için tasarlanan anodizasyon hücresi temin edilmiştir. HF'in etkilerinden korunmak için kullanılacak glovebox'ın Atatürk Üniveritesi Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji Laboratuvarına uyumu sağlanmıştır. Glovebox'a çeker baca sistemi ve acil durum tahliye sistemi eklenmiştir.

Şekil 3.20'de verilen deney düzeneğinin kurulumu yapıldıktan sonra anodizasyon ve elektrokimyasal parlatma için sabit akım ve gerilim uygulanmasının sağlanacağı Keithley 2400 DC güç kaynağı ve yakıt geçiş testi için kullanılacak olan Keithley 6514 sistem elektrometresi ile sistemden geçen akımın okunmasının sağlanacağı Labview yazılımları tarafımızdan hazırlanmıştır.



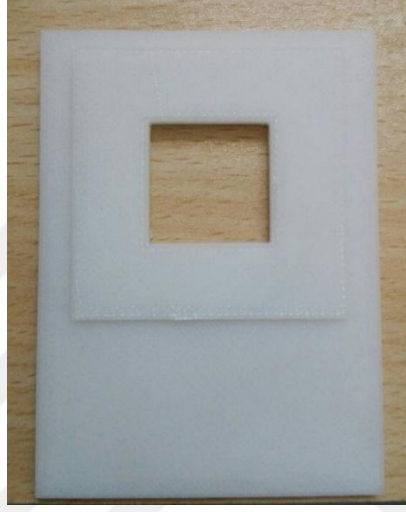
Şekil 3.20. Anodizasyon ve ölçüm düzeneği

Gözenekli silikon, tek ve çift taraflı tanklarda imal edilir. Fakat literatürde genellikle tekli tanklar kullanılmıştır. Dolayısıyla çift taraflı tank ile yapılan anodizasyon işlemine ait çok fazla deneysel veri yoktur (Canham 1990). Bu nedenle anodizasyon hücresi olarak çift tanklı yapı tercih edilmiştir.



Şekil 3.21. Anodizasyon hücresi

Öncelikle anodizasyon işlemi için Şekil 3.21’de verilen çift tanklı teflon hücrenin tasarımı yapılmış ve tasarımı yapılan hücre HF’e dayanımı tarafımızdan test edilen filament malzemesi kullanılarak 3D yazıcıdan temin edilmiştir. Şekil 3.22 ve Şekil 3.23’te silikon dilimi anodizasyon hücresine yerleştirmek için gerekli olan kartuş gösterilmektedir.



Şekil 3.22. Anodizasyon hücresi kartuşunun üretilmiş hali (Birleştirilmiş)

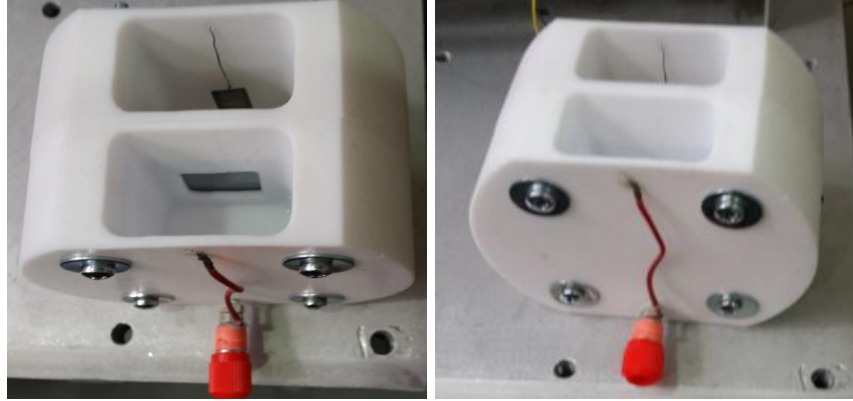


Şekil 3.23. Anodizasyon hücresi kartuşunun üretilmiş hali (Ayrık)

Şekil 3.23’te görüldüğü üzere silikon dilimi anodizasyon hücresinin içine yerleştirmemiz kolaylaştıracak olan kartuş iki parçadan oluşmaktadır. Silikon anodizasyon yapımını sağlayacak ethanollü HF (1: 2 (v / v) HF (%40) / EtOH (%99))

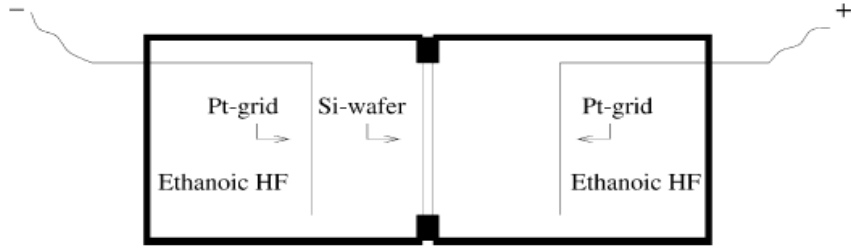
çözeltisine temas edecek kısım açık bırakılmıştır. Bu bölümün ölçüsü yakıt pili test ünitesinin aktif alanına uygun olarak 2,1x2,1 cm² olarak tasarlanmıştır. Bu kartuş içine aktif alanı 2,1x2,1 cm² olmak üzere 5x5 cm²'ye kadar silikon dilim alabilmektedir. Silikon dilim, kartuşun içine yerleştirildikten sonra kartuş kapatılıp ve böylece silikon dilimin anodizasyon hücresine girip çıkarken uğrayacağı herhangi bir deformasyon önlenmiş olarak membranımızı oluşturacak silikon dilim anodizasyon hücresine girip çıkabilecektir. Tasarımı yapılan anodizasyon hücresinin üretimi tamamlanıp HF'e karşı güvenlik önlemleri alındıktan sonra anodizasyon parametrelerini belirlemek üzere deneysel çalışmalar yapılmıştır. Ancak anodizasyon çalışması sırasında kartuşta meydana gelebilecek sızıntıları önlemek amacıyla kullanılan silikon gres, silikonun kartuşa yapışmasını sağlamakta ve anodizasyon işlemi sonrası silikon dilimin kartuştan ayrılması sırasında kırılma meydana gelmiştir. Bu nedenle yeni bir anodizasyon hücresi tasarımı yapılmıştır. Solidworks kullanılarak tasarımı yapılan hücre için asit ve solventlere dayanım gösteren Teflon malzemesi seçilmiştir.

Anodizasyon işlemine başlarken membranımızı oluşturacak olan silikon dilim, iki parçadan oluşan kabın arasına yerleştirilmiş ve sızdırmazlığın sağlanması amacıyla ile kabın numuneye temas eden kısımlarına silikon gres uygulanmıştır. Daha sonra vidalar yardımı ile numunenin sıkışması sağlanmıştır. Tasarlanan anodizasyon hücresinde elektrolit olarak kullanılacak ve silikonda gözeneklerin açılmasını sağlayacak çözeltiliye temas edecek kısmı açık bırakılmıştır. Bu bölümün ölçüsü yakıt pili test ünitesinin aktif alanına uygun olarak 2,1x2,1 cm² olarak tasarlanmıştır. Şekil 3.24'te görüldüğü üzere kabın boşluklarından (1:2 (v/v) HF (%40) / EtOH (%99)) çözeltisi kaba ilave edilmiştir.



Şekil 3.24. Tarafımızdan tasarımı yapılan anodizasyon hücresi

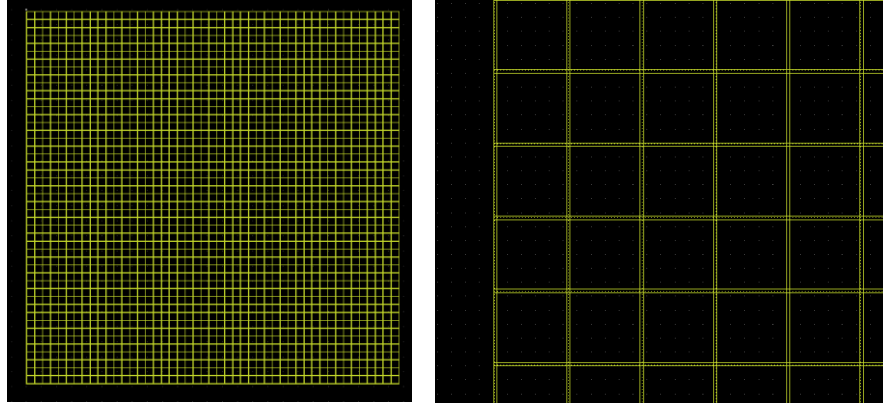
Sonuç olarak anodizasyon hücresi olarak tarafımızdan tasarımı yapılan çift tanklı teflon hücre ve elektrot olarak Pt kullanılmıştır.



Şekil 3.25. Anodizasyon (Pichonat *et al.* 2004)

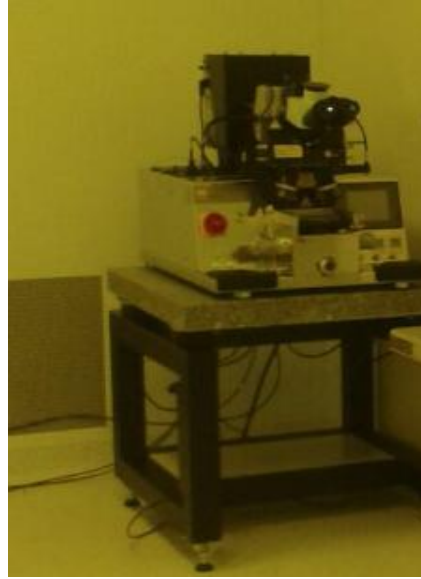
3.18. Maskeleme

Gözenekli tabakaların aktif yüzeyi $2,1 \times 2,1 \text{ cm}^2$ gibi büyük olması mekanik dayanımı kuvvetlendirmek için LAYOUT maske programında $2,1 \times 2,1 \text{ cm}^2$ 'lik aktif alanda gözeneklerin oluşacağı membrana yönelik maske çizimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.26'da verilen maskede $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ 'lik silikon yüzeyleri $50 \mu\text{m}$ kalınlığındaki ızgaralar ile bölünmüştür. Fotolitografide kullanılacak pozitif fotorezist, fotolitografi işlemi sonrasında $50 \mu\text{m}$ 'lik ızgaralar üzerinde kalacaktır ve fotorezistin olduğu ızgaralar boyunca gözenek oluşumu önlenecektir.



Şekil 3.26. 2,1x2,1 cm² 'lik aktif alana sahip membran için fotolitografide kullanılan maskenin LAYOUT çizimi

Deneylelerimizde en iyi sonuçları elde etmek için maske temini ve anodizasyon sisteminde yapılan tasarımsal ve kurulum düzenlemeleri tamamlandıktan sonra fotolitografi işlemini yapacağımız Atatürk Üniversitesi DAYTAM (Doğu Anadolu İleri teknoloji Araştırma Merkezi)'da fotolitografi işlemi yapılmıştır.

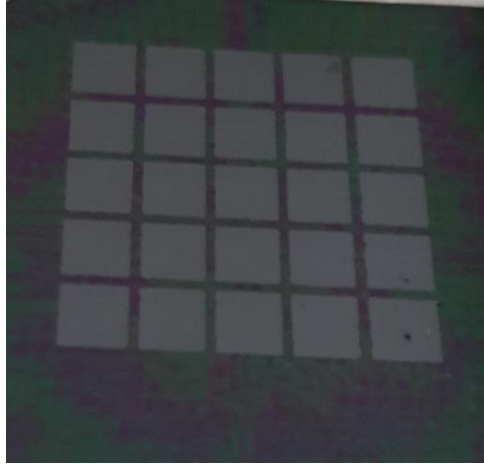


Şekil 3.27. Fotolitografi Sistemi (DAYTAM)

Ancak yapılan çalışmalar, 50 µm kalınlığındaki ızgaraların üzerindeki fotorezistin uzun anodizasyon süreleri sonucu oluşan gözenekli tabakaları taşıyamadığı anlaşılmış ve yeni bir maske tasarımı yapılarak temin edilmiştir.

Yapılan yeni tasarımda 4000 μm 'lik silikon yüzeyi 1000 μm kalınlığındaki ızgaralar ile bölünmüştür. Fotolitografide kullanılacak pozitif fotorezist, fotolitografi işlemi sonrasında 1000 μm 'lik ızgaralar üzerinde kalıp ve fotorezistin olduğu ızgaralar boyunca gözenek oluşumu önlemesi beklenmiştir.

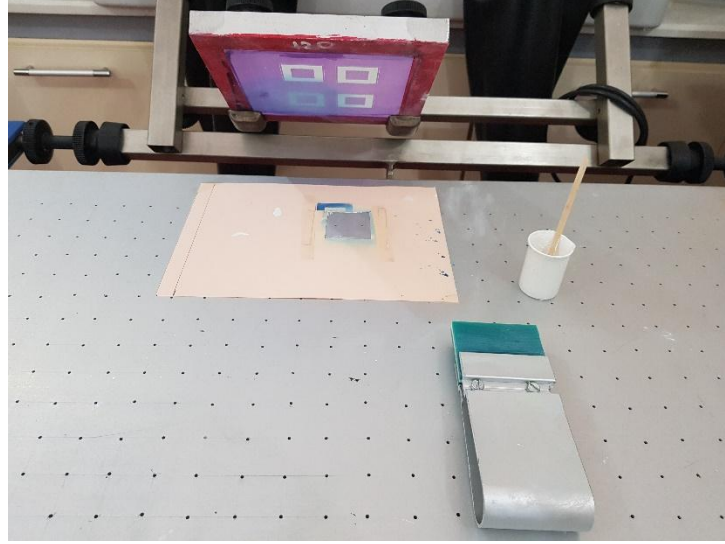
Yapılan çalışmada silikon yüzeyinin dağılmasını önlemek amacıyla yeni ızgara yapısının fotolitografi ile silikon dilim üzerine aktarılmasının ardından aralardaki 4000 μm 'lik silikon yüzeyinin içinde de ızgara yapısı oluşturularak yüzeydeki gözenek dağılımlarına ek önlem olarak eski maskedeki ızgara yapısı da silikon dilim üzerine basılmak suretiyle iki aşamalı fotolitografi ile maskeleme tamamlanmıştır. Şekil 3.28'de iki aşamalı olarak ızgara yapısı aktarılan silikon dilim verilmektedir.



Şekil 3.28. Yeni maskedeki şeklin fotolitografi ile üzerine aktarılan silikon dilim

Fotolitografi yöntemi kullanılarak yapılan maskelemelerin fotorezistin uzun süre HF'e dayanamaması nedeniyle görevini yerine getirememesi ve silikon dilimin kalınlığını azaltmak için yapılan elektrokimyasal parlatma, AFN 549 çözeltisi ve KOH ile ıslak aşındırma yöntemlerinde karşılaşılan problemler nedeniyle yeni bir yöntem olarak serigrafisi ile şekil aktarımına karar verilmiştir. Fotolitografide karşılaşılan problemleri ortadan kaldırmak amacıyla silikon dilime aktarılan ızgara yapısında düzenlemeler yapıldıktan sonra gerekli malzemelerin temini yapılmıştır. Daha sonra öncelikle çalışmamıza uygun olarak düşündüğümüz Etching resist 27 401 serigrafisi boyası ile

serigrafi işlemi yapılmıştır. Maskeleme için tasarımı yapılan şeklin aktarılmış olduğu serigrafi düzeneği Şekil 3.29’da verilmiştir.



Şekil 3.29. Serigrafi düzeneği

Maskeleme çalışmalarında son olarak plastik olması nedeni ile HF’ e dayanıklı olması ve kolay uyum sağlayan, ekonomik, yaygın ve dayanıklı bir plastik türü olması nedeniyle, silikon dilimdeki $2,1 \times 2,1 \text{ cm}^2$ ’lik gözenekli silikon membran olarak kullanılacak aktif alan, gözenekli silikon bölgesindeki kırılmayı önlemek amacıyla, 1 mm’lik ızgaraları olan yumuşak PVC (PoliVinilKlorid) filmle $3,2 \times 3,2 \text{ mm}^2$ ’lik 25 adet kareden oluşan alanlara bölünecek şekilde maskeleme yapılmıştır.

PVC film ile yapılan maskeleme silikon dilimdeki kırılmanın önlenmesini sağlamıştır ancak uzun anodizasyon süresi nedeniyle meydana gelen gözenek dağılımları engellenememiştir. Gözeneklerde meydana gelen dağılımayı önlemek amacıyla silikon dilimin ön yüzeyine tam baskı serigrafi uygulaması yapılmıştır ve iki aşamalı işlem uygulanarak maskeleme tamamlanmıştır. Gözenek dağılmasını önlemek amacıyla yapılan tam baskı serigrafi düzeneği Şekil 3.30’da verilmiştir.

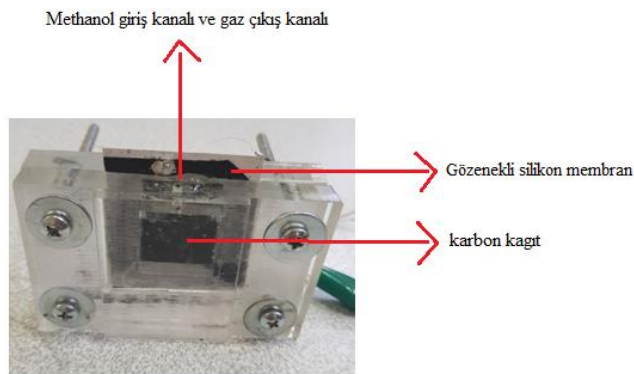


Şekil 3.30. Tam baskı için kullanılan serigrafî ipeği

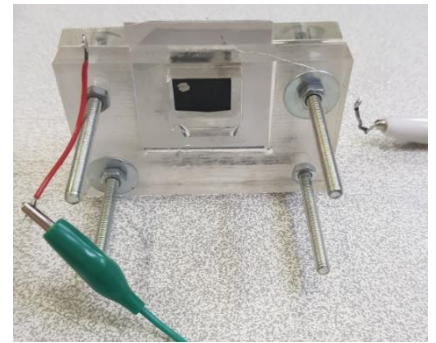
3.19. μ DMFC örnek hücresi

Performans testi için kullanılan direk methanol yakıt pilin hücresi plexiglass malzemeden yapılmış olup pili oluşturan kısımlar aşağıda verilmiştir:

1. Gözenekli silikon membran
2. Katalizör yüklemeli 25 dc karbon kagıt
3. Methanol giriş kanalı ve gaz çıkış kanalı



a)



b)

Şekil 3.31. μ DMFC örnek hücresi a) anot b) katot

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Yapılan çalışmada, proton ileten membran yakıt pilleri için, sağladığı avantajlar nedeniyle ve kullanılan diğer membranlardaki problemleri ortadan kaldırmak amacıyla iyi bir alternatif olarak gözenekli silikon membran üretilmiştir. Bu amaçla öncelikle özdirenci, kalınlığı, yönelimi dikkate alınarak silikon dilim seçimi yapılmıştır. Membranın üretimine başlarken öncelikle üretim aşamaları için parametre belirleme çalışmaları yapılmıştır.

Elektrolit içine batırılmış elektrotlar arasında sabit bir voltaj uygulayarak, sistemden yüksek bir akım akışı sağlanır. Bu akım değerinin belirli değerine kadar silikonda geniş çapa sahip gözenek oluşurken daha yüksek değerlere ulaştığında oluşan gözenekli tabakanın yüzeyden koparılması sağlanır. Bunun sonucunda silikon üzerinde aşınma ve dolayısıyla incelme olmaktadır. Bu işleme elektrolitik parlatma denir. Elektrolitik parlatma kritik bir gerilim değerinden sonra meydana gelmektedir. Kritik değer üzerindeki akımı sağlamak için gerekli olan gerilim tek aşamalı olarak uygulandığı zaman yüksek akımın gerekli tabaka kalınlığını kaldırması için numunenin daha uzun süre yüksek akıma tabi tutulması gerekmiştir. Bu da ısınmaya sebep olarak kararlı çalışma ortamını bozmuştur. Bu nedenle çalışmamızda arzulanan membran kalınlığına ulaşmak için kullandığımız elektrolitik parlatma yönteminde iki aşamalı bir işlem tercih edilmiştir. Bu sayede daha az ısınma meydana gelmektedir. Bu karar verilirken yapılan parametre belirleme çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Öncelikle elektrokimyasal parlatma işleminin yapılıp yapılamadığını denemek amacı ile 750 µm kalınlık, 0,01-0,05 Ωcm özdirence sahip, tek yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için ilk deneme yapılmış ve aşağıdaki sonuç elde edilmiştir. Parlatma işleminin yapılabildiği gözlemlendikten sonra 200 µm kalınlık, 0,001-0,005 Ωcm özdirence sahip, iki yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için sabit gerilim altında zamanın aşınma miktarına etkisi incelenmeye başlanmıştır.

Çizelge 4.1. 750 μm kalınlık, 0,01-0,05 Ωcm öz dirence sahip, tek yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için sabit gerilim altında zamanın aşınma miktarına etkisi

Gerilim (V)	Süre (dk)	Aşınma miktarı (μm)
21	5	15

Çizelge 4.2. 200 μm kalınlık, 0,001-0,005 Ωcm öz dirence sahip, iki yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için sabit gerilim altında zamanın aşınma miktarına etkisi

Gerilim (V)	Süre (dk)	Aşınma miktarı (μm)
20	5	15
20	10	40
20	15	55
20	20	80

Uygulanan sabit gerilimin ardından kısa süreli ancak daha yüksek değerlikli gerilimin iki elektrot arasına uygulanması ile uzun süreli, düşük değerli gerilimin yüzeyde oluşturduğu gözenek tabakasını kaldırmasının sağlanması için 2 aşamalı bir işlem uygulanması uygun görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 200 μm kalınlık, 0,001-0,005 Ωcm öz dirence sahip, iki yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için sabit gerilim altında zamanın aşınma miktarına etkisi

Gerilim (V)	Süre (dk)	Gerilim (V)	Süre (dk)	Aktif yüzey alanı (cm^2)	Aşınma miktarı (μm)
10	10	20	1	4,41	15±2
10	30	20	5	4,41	65±5
10	50	20	5	4,41	80±20
10	60	20	5	4,41	100
10	80	20	5	4,41	155

Silikon dilimin inceltmesi işlemini daha kontrollü yapabilmek amacıyla daha kısa süreli ancak birkaç kez tekrarlanan elektrokimyasal parlatma işlemi sonucunda istenilen kalınlığa inilmesine karar verilmiştir. Bu kademeli işlem ile daha homojen bir inceltme amaçlanmıştır.

Elektrokimyasal parlatma parametreleri belirlendikten sonra anodizasyon parametreleri belirlenmiştir. Anodizasyon parametre belirleme deney verileri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.4. 750 μm kalınlık, 0,01-0,05 Ωcm öz dirence sahip, tek yüzü parlak, 100 yönelimli, p tipi silikon dilim için akım yoğunluğu değişiminin gözenek boyu ve gözenek çapına etkisi

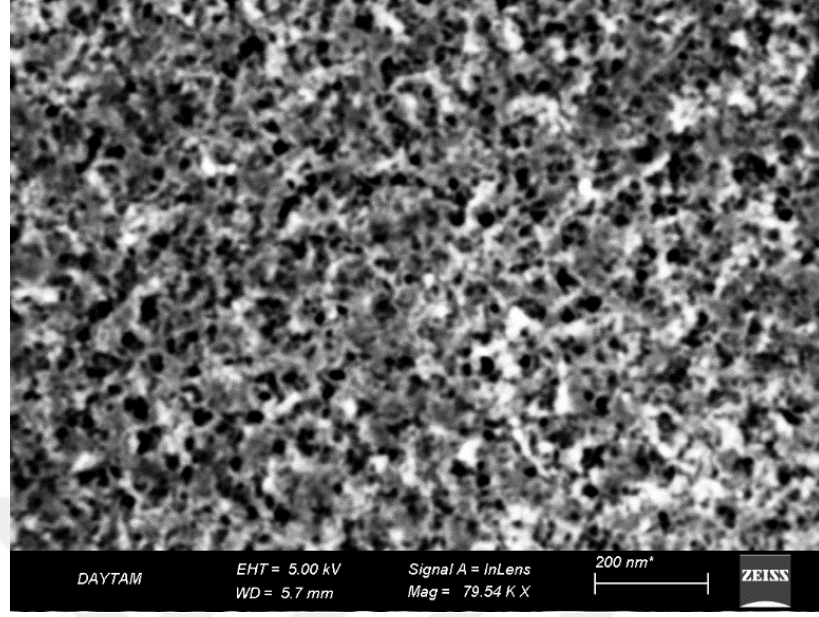
Akım yoğunluğu (mA/cm^2)	Süre (dk)	Tabaka Kalınlığı (μm)	Aktif yüzey alanı (cm^2)
10	10	4	4,41
100	10	23	4,41
50	20	100	3,61

Çizelge 4.5. 200 μm kalınlık, 0,001-0,005 Ωcm özdirenge sahip, iki yüzü parlak,100 yönelimli, p tipi silikon dilim akım yoğunluğu sabit iken zaman değişiminin gözenek boyu ve gözenek çapına etkisi

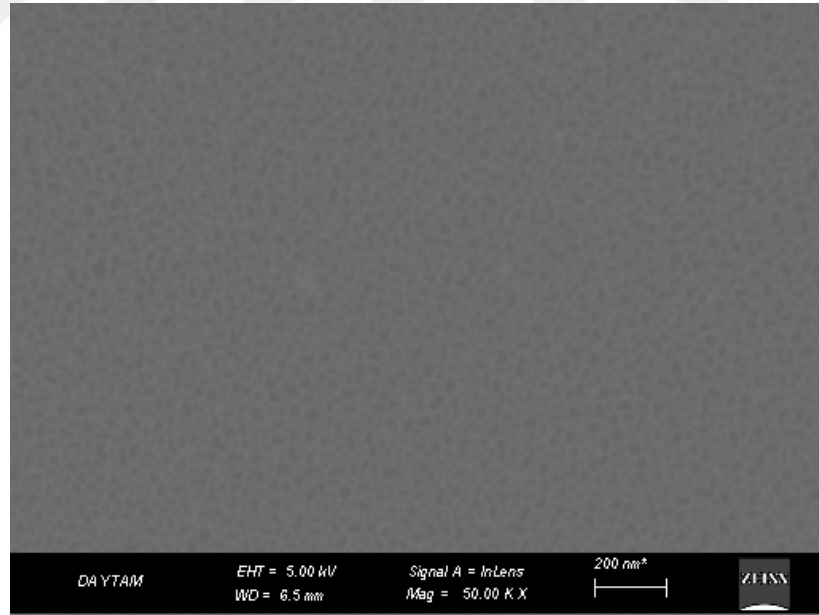
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Süre (dk)	Tabaka Kalınlığı (μm)	Aktif yüzey alanı (cm ²)
1	40	1	3,61
2	50	2.5	3,61
5	40	5	4,41
5	80	10	3,61
5	120	15	3,61
10	20	5	3,61
10	40	10	4,41
10	80	21	4,41
10	160	40	3,61
20	40	20	4,41
20	80	35	3,61
30	40	30	4,41

Parametre belirleme çalışmalarında farklı kalınlık ve özdirençlerde parlak yüzeylerde anodizasyon çalışması yapılmıştır. Ancak yapılan deneyler sonucunda 15-20-30 mA/cm² akım yoğunluklarında numune kalınlığı boyunca gözenek açılması işlemi için süre yapıldığı takdirde numunede dağınıklar meydana gelmiştir.

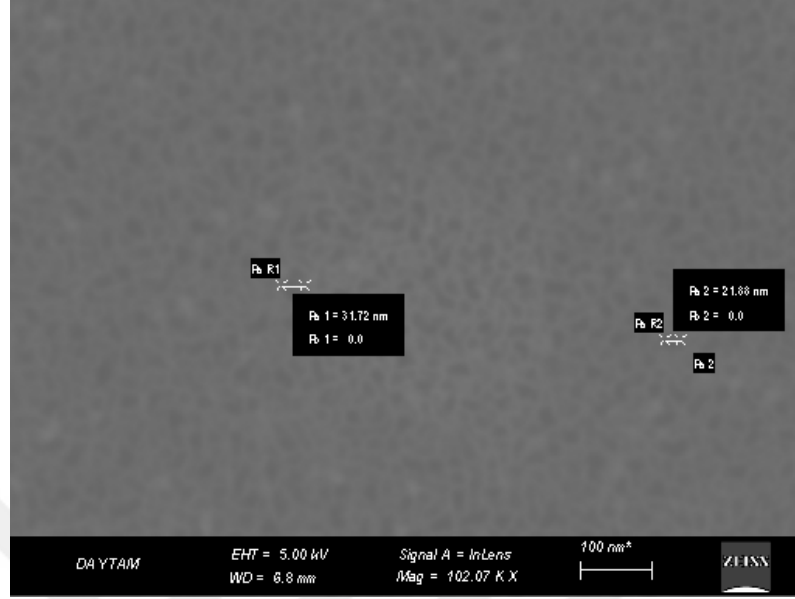
15-20-30 mA/cm² akım yoğunluklarında oluşan gözenekli silikonların SEM görüntüleri Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.1. 15 mA/cm² akım yoğunluğu ile gözenek oluşumu sağlanmış silikon dilimin üstten SEM görüntüsü



Şekil 4.2. 20 mA/cm² akım yoğunluğu ile gözenek oluşumu sağlanmış silikon dilimin üstten SEM görüntüsü



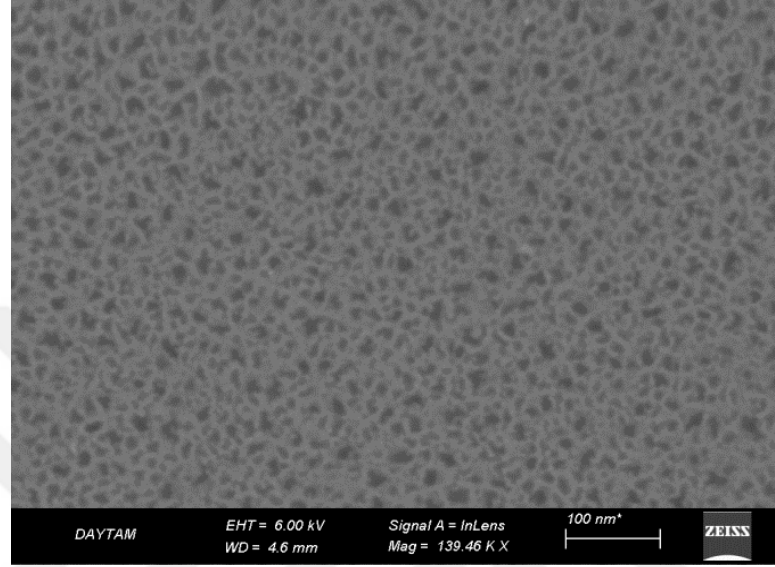
Şekil 4.3. 30 mA/cm² akım yoğunluğu ile gözenek oluşumu sağlanmış silikon dilimin üstten SEM görüntüsü

15-20-30 mA/cm² akım yoğunluklarında gözenek dağılımlarının gerçekleşmesi nedeniyle 1,2,5 ve 10 mA/cm² akım yoğunlukları için çalışmaların yapılmasına karar verilmiştir. Ancak Granitzer and Rumpf (2010) çalışmalarında gözenekli silikon katmanın kalınlığı, aşındırma süresinin arttırılması ile düzenli olarak arttığını belirtmişlerdir.

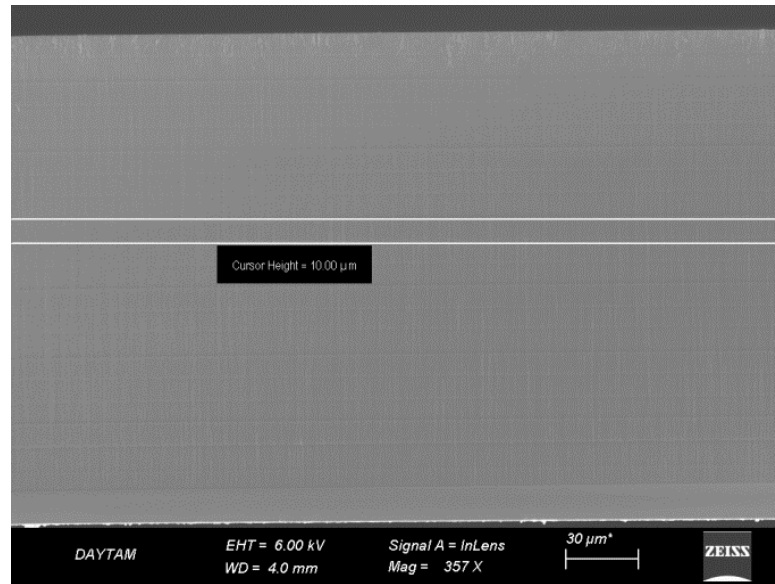
Belirtilen koşullar altında belli bir süre aşıldığında, elektrolitin gözeneklerin yüksek en-boy oranına (~ 1.000) bağlı olarak gözenekler içerisinde özellikle gözenek uçlarında tükendiğini ve dolayısıyla hiçbir gözenek büyümesi anlamına gelen silikon çözünmesi gerçekleşmediğini söylemişlerdir. Dolayısıyla bu bölgelerde kendi kendine gözenek oluşumunda sınırlama meydana geldiğini belirtmişlerdir (Bisi *et al.* 2000). Bunun sonucunda devam eden aşındırma ile, gözenekli silikon tabakasının kalınlığının azalmaktadır.

Çalışmamızda akım yoğunluğu ve zamana bağlı olarak tabaka kalınlığı parametreleri belirledikten sonra Granitzer and Rumpf (2010)'nda çalışmalarında belirttiği üzere akım yoğunluğu sabit iken sürenin doğrusal arttırılması ile doğrusallığın zamanla bozulduğunu SEM yardımı ile gözlemledik.

Bu nedenle istenilen tabaka kalınlığına kontrollü bir şekilde ulaşabilmek için belirlenen parametreleri kullanarak tabakalı bir yapı ile gözenekli tabaka oluşturduk.

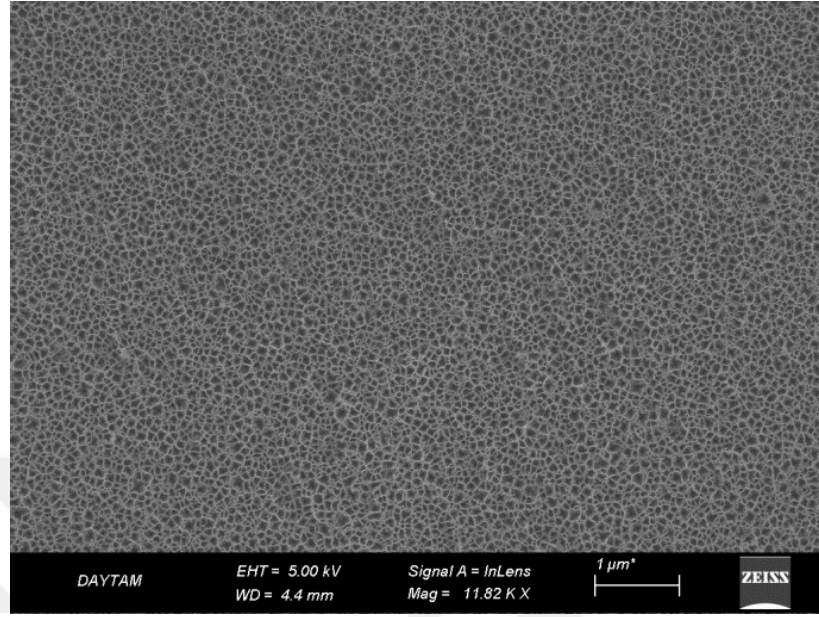


(a)

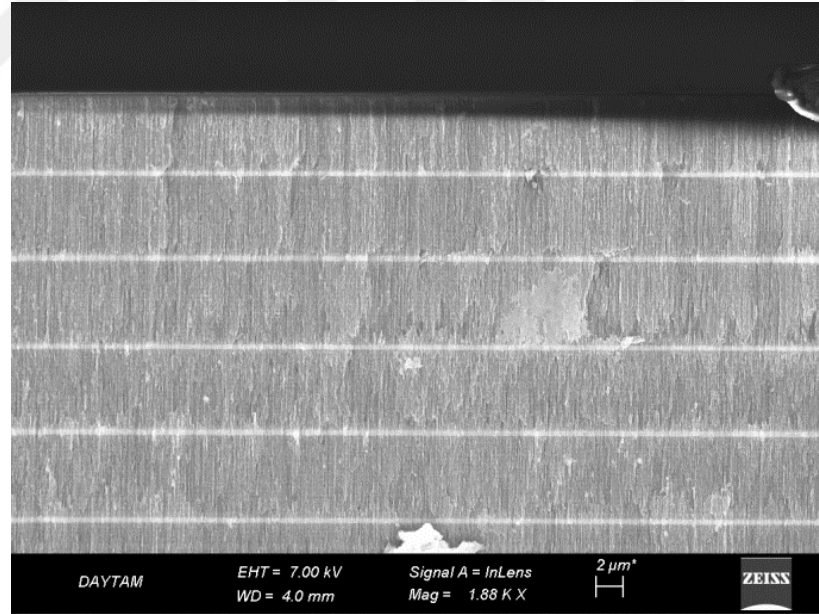


(b)

Şekil 4.4. 80 dakika 5 mA /cm^2 ve 40 dakika 10 mA /cm^2 ile tabakalı olarak imal edilen gözenekli silikon tabakanın a) üstten b) enine kesit SEM görüntüleri

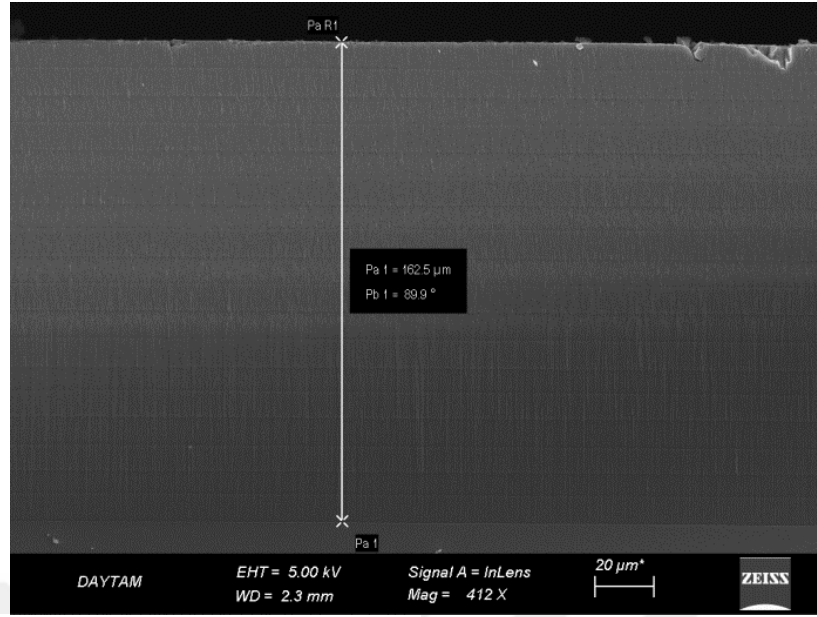


(a)

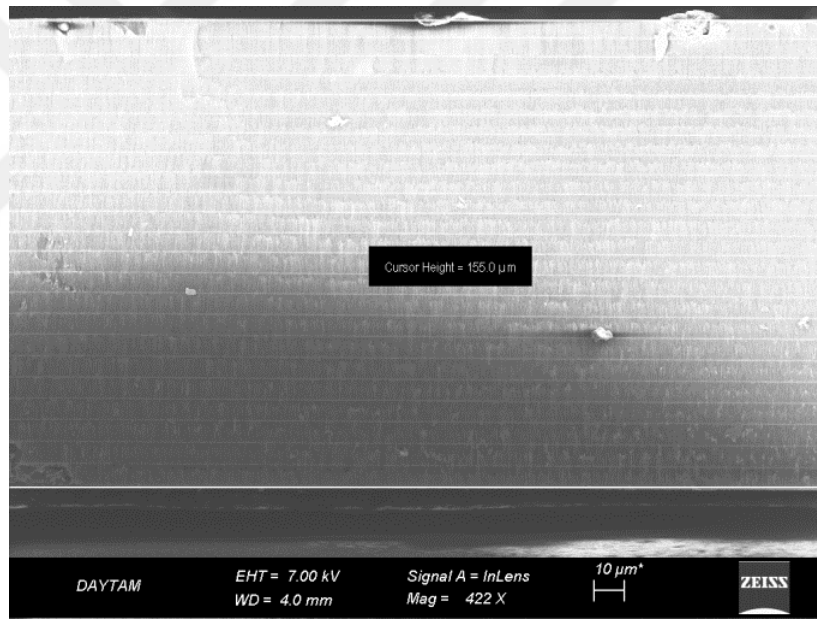


(b)

Şekil 4.5. 5 dakika 2 mA/cm^2 ile 20 dakika 10 mA/cm^2 ile tabakalı olarak imal edilen gözenekli silikon tabakanın **a)** üstten **b)** enine kesit SEM görüntüleri



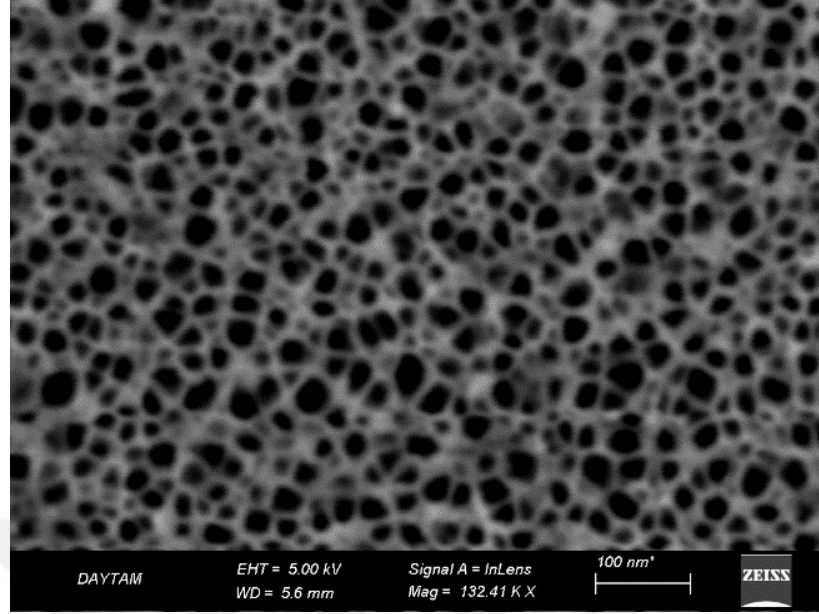
(a)



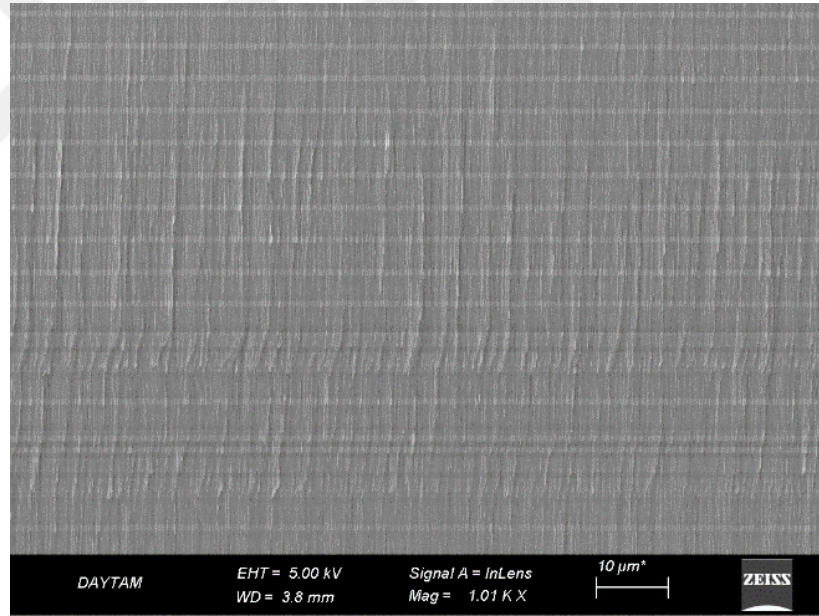
(b)

Şekil 4.6. a) 5-10 mA / cm² b) 2-10 mA / cm² imal edilen gözenekli silikon tabakanın SEM görüntüleri

Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6'da verilen gözenekli tabakaların oluşturulduğu çalışmalarda gözenek dağılımı önlenememiştir. Bu nedenle 1,2,5,10 mA/cm² akım yoğunluklarını belirli bir düzende kullanarak arzu edilen tabaka kalınlığındaki gözenekli tabaka oluşturulurken 80 μm kalınlığa kadar ki gözenekli tabaka kalınlığı için gözenek dağılımı önlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.7. 1,2,5,10 mA/cm² akım yoğunlukları kullanılarak oluşturulan gözenekli tabakaların SEM görüntüsü

Ancak membranın veriminin artması ve anodizasyon süresinin kısaltılması için silikon dilimin inceltilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle anodizasyon ile gözenek oluşumu sağlanmış, daha sonra elektrokimyasal parlatma ile silikon dilim inceltmiştir.

Gözenekli silikon membran oluşturulurken aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

1. HF solüsyonuna (oksit aşındırma solüsyonu) silikon dilimin batırılması ile dilim üzerindeki oksit tabakası uzaklaştırıldı.
2. AZ 5214E pozitif fotorezist, silikon dilime uygulandı ve fotolitografi ile ızgaralar oluşturuldu.



Şekil 4.8. Fotolitografi ile herbiri 50 µm kalınlığında olan ızgara yapısı üzerine aktarılan silikon dilim

Yapılan fotolitografi çalışmasının adımları aşağıda verilmiştir:

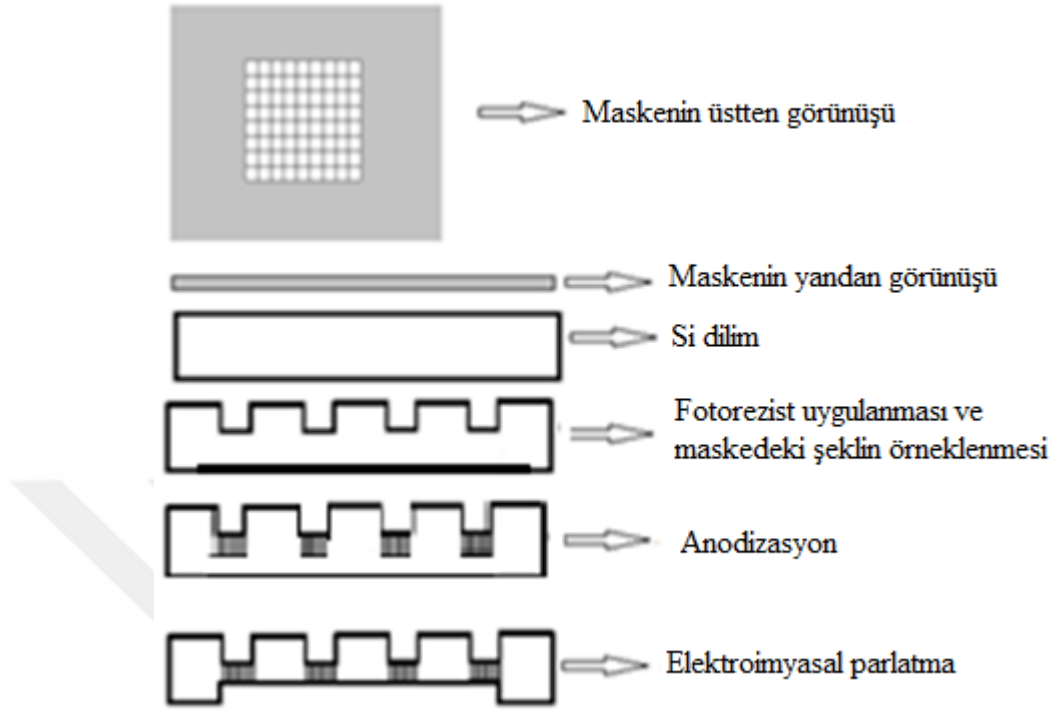
Önce silikon dilimin temizliği yapılmıştır. Temizlik esnasında numunenin önce organik sonra mekanik temizliği yapılmıştır. Bunun için aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- Asetonla 5 dakika ultrasonik olarak yıkama
- Methanolde 5 dakika ultrasonik olarak yıkama
- Deiyonize su ile 5 dakika yıkama
- $H_2O:H_2O_2:NH_3$; 5:1:1 çözeltisinde 15 dakika bekletme
- Deiyonize su ile 5 dakika durulama
- Seyreltik HF'de ($H_2O:HF$; 10:1) 2 dakika bekletme
- $H_2O:H_2O_2:HCl$; 4:1:1 çözeltisinde 15 dakika bekletme
- Deiyonize su ile 5 dakika durulama
- Seyreltik HF'de ($H_2O:HF$; 10:1) 2 dakika bekletme

- Deiyonize su ile iyice durulama
- Azot gazı ile kurutma

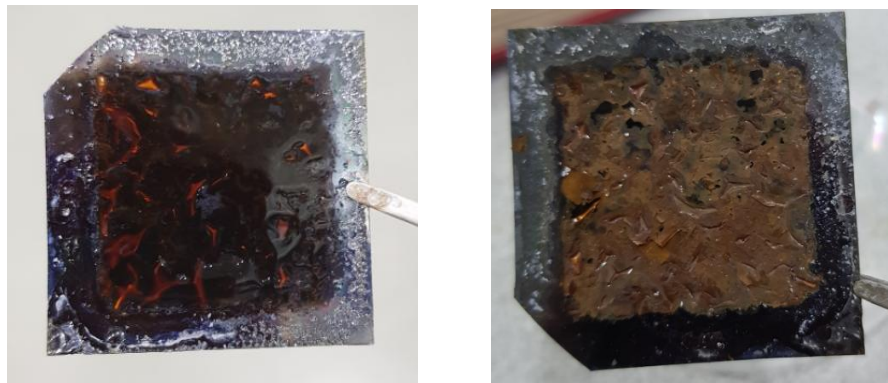
Numunenin temizliği yapıldıktan sonra 70°C lik fırında, 10 dakika, daha sonra 90°C de 20 saniye pişirildi (ön pişirme). Daha sonra 2000 rpm de 10'ar saniyelik 3 adımda spincoater yardımı ile numune üzerine fotorezist serildi. Fotorezistin kuruması için numune 50°C'de 3 dakika ısıtıldı. 20 dakika dinlendirildi. Numune son olarak 20 saniye süreyle 90°C pişirildi. Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra çalışmalarımız sonucunda belirlenmiş olan 2 dakika boyunca yumuşak temas modunda pozlandırma yapıldı. Pozlandırma işleminden sonra H₂O:developer(AZ400), 4:1 oranında karıştırılarak çözelti hazırlandı ve çözünen fotorezistin uzaklaştırılması için numune 30 saniye bu çözeltide bekletildi. Son olarak deiyonize su ile iyice durulandı ve azot gazı ile kurutma işlemi yapıldı. Numune üzerine basılan şekil, mikroskopta kontrol edildikten sonra 70°C'de 20 dakika son pişirme yapıldı.

3. Membranın kalınlığını azaltmak suretiyle verimini artırmak için -10 V'da 20 dakika, -20 V'da 5 dakika uygulanması ile gerçekleştirilen elektrolitik parlatma suretiyle silikon dilim 140 µm'ye inceltildi.
4. Anodizasyon işlemi için aşındırma çözeltisi, en kontrollü ve pürüzsüz gözenek oluşumunun bu oranlardaki çözeltide gözlemlenmesi nedeni ile (1: 2 (v / v) HF (%40) / EtOH (%99)) olarak hazırlandı ve gözenekler oluşturuldu (Karacalı 2003).
5. Anodizasyondan sonra HF çözeltiyi nötrlemek için membran, deiyonize su ile durulandı.



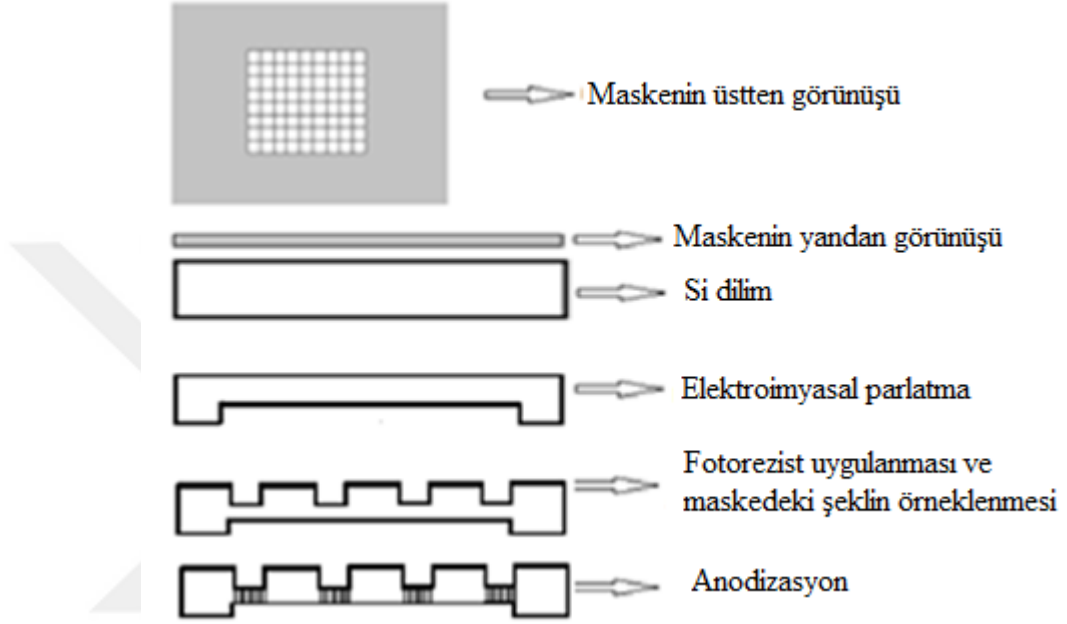
Şekil 4.9. 140 μm gözenekli tabaka oluşumu ardından elektro kimyasal parlatma ile 60 μm inceltme yapılarak gözenekli silikon membran üretim aşamaları

İşlem sonrası pentan ile kurutulmasına rağmen gözenekli tabakalarda dağılma ve gözenekli bölge sınırlarından kırılma gözlemlendi (Şekil 4.10). Özellikle elektrokimyasal parlatma ile 140 μm aşındırılan yüzeyin homojen kalınlıkta olmayışı ve kenar bölgelerde aşırı inceltme oluşması, uzun süre yüksek akım uygulanması sonucu çözeltinin ısınmasının anodizasyon şartlarını etkilemiş olacağı düşüncesi oluştu.



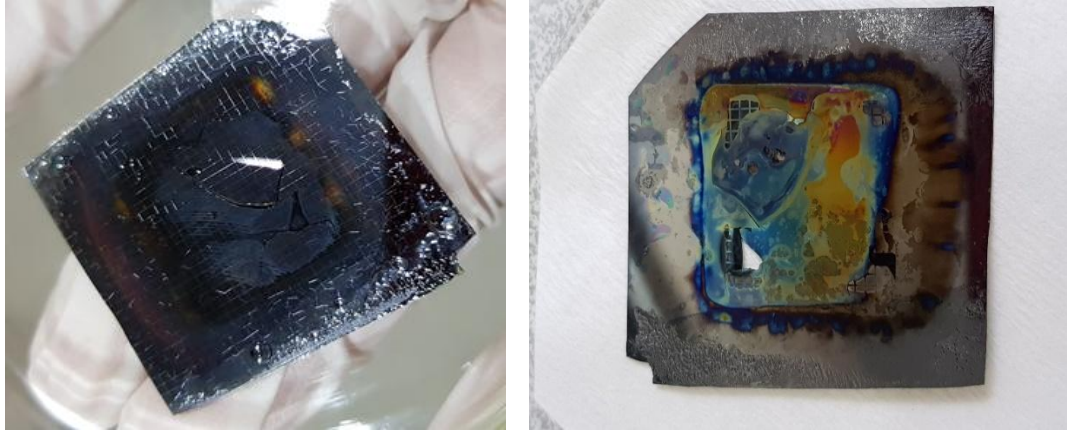
Şekil 4.10. 140 μm kalınlığında gözenekli tabaka oluşumu sağlama için anodizasyon işlemi ardından elektrokimyasal parlatma işlemi yapılan gözenekli silikon

Bunun üzerine diğer detaylar aynı kalarak önce 60 μm 'lik elektrokimyasal parlatma yapıldıktan sonra, ısınan çözelti tahliye edilip yeni çözelti ile anodizasyon yapılmıştır. Bu çalışma ile ilgili adımlar Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Elektrokimyasal parlatma ile 60 μm inceltmenin ardından 140 μm kalınlığında gözenekli tabaka üretimi sağlayan gözenekli silikon membran üretim aşamaları

Bu çalışma sonucunda da elektrokimyasal parlatmanın sebep olduğu ısınmanın etkisiyle silikon dilimde homojen olmayan aşınma oluşup sınır şartlarının da etkisiyle sınırlardaki aşırı incelme numunede kırılmalara sebep olmuştur.

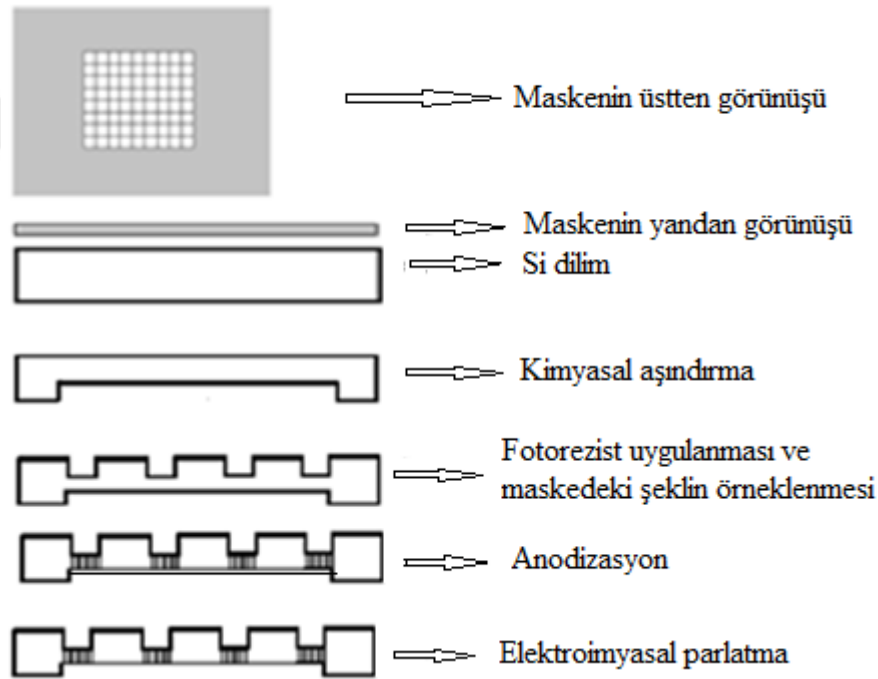


Şekil 4.12. Elektrokimyasal parlatma ile 60 μm inceltmenin ardından 140 μm kalınlığındaki gözenekli tabaka üretimi için anodizasyon işlemi yapılan gözenekli silikon

Elektrokimyasal parlatma ile silikon inceltmede yaşanan olumsuzluklar nedeniyle bir alternatif olarak KOH ile ıslak aşındırma yapılmıştır. Silikon dilimin fotorezist ile maskelenmiş ön yüzeyinin KOH'dan etkilenmeden, 4,41 cm^2 'lik arka yüzeyinin KOH ile aşındırılması için silikon dilim, anodizasyon hücresine yerleştirilmiştir. KOH'un aşındırma oranının çok düşük olması ve fotorezistin uzun anodizasyon süresine dayanamaması nedeniyle yeterli miktarda inceltme yapabilmek için uzun süre gerekmektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak ve daha kısa sürede aşındırma yapmak için KOH'un sıcaklığının artırılması gerekmektedir. Bu nedenle öncelikle silikon dilim anodizasyon hücresine yerleştirilmiş ve anodizasyon uygulanmayacak arka yüzeyine dakikada $\sim 0,5 \mu\text{m}$ aşındırma sağlayan 85°C 'de ki KOH uygulaması yapılmıştır. KOH ile homojen bir aşındırma sağlamak için sıcaklığın silikon dilimin tüm yüzeyinde sabit tutularak aşındırma yapılabilmesi gerekmektedir. Ancak silikon dilimin hücreye dik şekilde yerleşmesi ve uzun süre KOH'a maruz kalması nedeniyle homojen aşındırma sağlanamamaktadır. Bu nedenle homojen olmayan aşındırma meydana gelmiştir ve üretim adımları Şekil 4.12'de verilen üretim süreci sonunda oda sıcaklığında pentan ile kurumaya bırakılan numunenin aşırı incelen sınır yerlerinde kırılma meydana gelmiştir. Sonuç olarak silikon dilim kısa süre (60 ile 100 dakika arası) KOH'a maruz bırakıldığında uzun süre anodizasyon yapılması gerekmektedir. Uzun anodizasyon süresine fotorezist dayanım gösterememekte ve silikon dilimin her yerinde gözenek oluşmakta ve işlem sonunda kurumaya bırakılan numunede gözenek dağılması meydana

gelmektedir. Uzun süre (160 ile 200 dakika arası) KOH ile aşındırma yapıp kısa süre anodizasyon yapıldığında hücreye dik yerleştirilen numuneye eşit sıcaklıkta KOH uygulaması sağlanamadığı için homojen olmayan inceltme oluşmuş ve tüm üretim işlemleri sonunda kurumaya bırakılan numunede kırılma meydana gelmiştir.

KOH ile silikon inceltmede de aşılama kırılma problemini gidermek için literatürden farklı, aşındırma oranı KOH'a oranla daha yüksek (dakikada $\sim 1 \mu\text{m}$) ve sıcaklık uygulaması gibi uygulama zorluğu gerektirmeyen "AFN 549" (HF: HNO₃: CH₃COOH: H₂O =%10,2:%39,5:%23,2:%27,1) ticari adı ile bilinen çözelti ile ıslak aşındırma yapılmıştır. AFN 549 ile inceltme yapılan silikon dilimden membran üretim aşamaları Şekil 4.13'de verilmiştir.



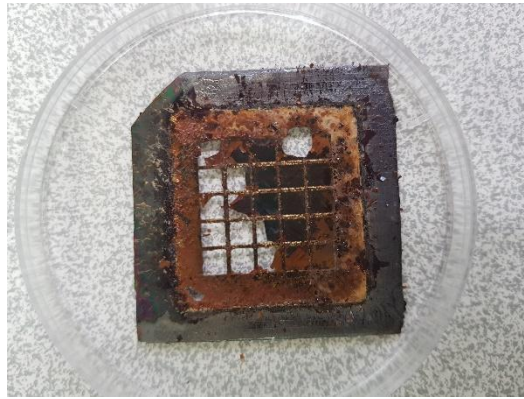
Şekil 4.13. Herbiri 50 µm kalınlığında olan ızgara yapısı ile maskeleme, ıslak kimyasal aşındırma anodizasyon ve elektrokimyasal parlatma ile üretilen gözenekli silikon membran üretim aşamaları

AFN 549 ile silikon inceltme yapılarak gözenekli silikon membran üretme çalışmalarında da KOH ile inceltmede karşılaşılan benzer sonuçlar elde edilmiştir.

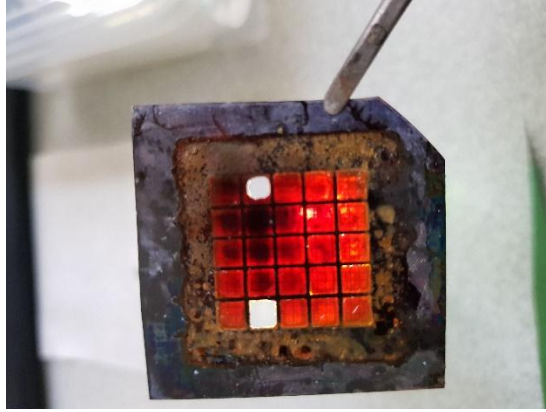
Elde edilen sonuçlara göre silikon dilim kısa süre (30 ile 50 dakika arası) AFN 549 ile aşındırıldığında uzun süre anodizasyon yapılması gerekmektedir. Uzun anodizasyon süresine fotorezist dayanım gösterememekte ve silikon dilimin her yerinde gözenek oluşmakta ve işlem sonunda kurumaya bırakılan numunede gözenek dağılması meydana gelmektedir. Uzun süre (100 ile 140 dakika arası) AFN 549 ile aşındırma yapıp kısa süre anodizasyon yapıldığında silikon dilimin sadece 4,41 cm²'lik aktif yüzeyinin aşındırılması için hücreye dik yerleştirilen numunede homojen olmayan inceltme oluşmuş ve tüm üretim işlemleri sonunda kurumaya bırakılan numunede kırılma meydana gelmiştir.

Yapılan çalışmalar ışığında, 50 µm kalınlığındaki ızgaraların üzerindeki fotorezistin uzun anodizasyon süreleri sonucu oluşan gözenekli tabakaları taşıyamadığı anlaşılmış ve yeni bir maske tasarımı yapılmıştır.

Sonuç olarak yeni maskeleme ile yapılan ilk çalışmada, elektrokimyasal parlatma ile inceltme, KOH ile inceltme ve AFN 549 ile inceltme ve anodizasyon çalışmaları tekrarlanmış ve çalışmada elde edilen sonuçlara ulaşılmıştır. Gözenek dağılması ve kırılma gözlenen gözenekli silikon dilimler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14. 1000 µm ve 50 µm'lik ızgara yapıları ile maskelenerek üretilen gözenekli silikonda gözlenen gözenek dağılması

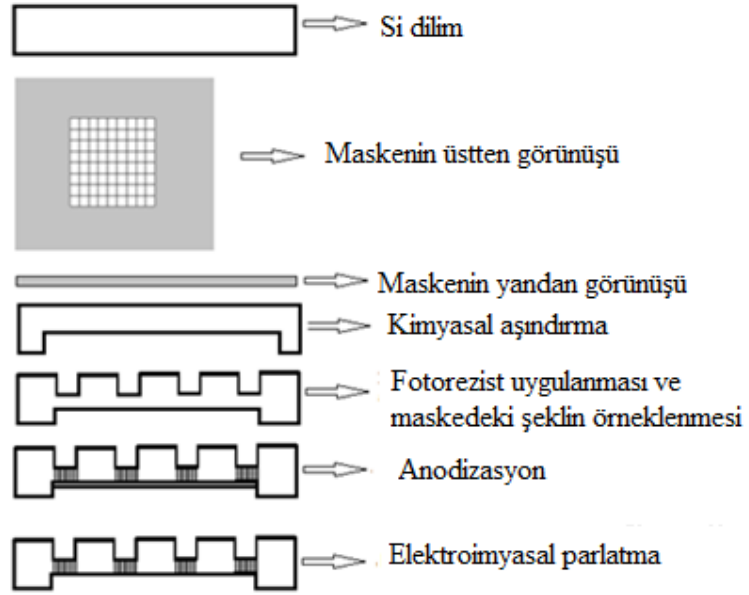


Şekil 4.15. 1000 μm ve 50 μm 'lik ızgara yapıları ile maskelenerek üretilen gözenekli silikonda gözlenen kırılma

Çalışmalarımız sırasında meydana gelen gözenek dağılımları ve kırılmalar oda sıcaklığında numunenin kuruması sonucu meydana gelmiştir. Bu da silikon dilimin kururken maruz kaldığı strese dayanamamasından kaynaklanmaktadır. Ancak gözenekli silikon membran yüzeyinin sıvıyla teması durumunda herhangi bir bozulma gözlenmemiştir. Bu durumdan faydalanarak, çalışmamız süresince çeşitli yöntemlerle üretilen gözenekli silikonlar için sıvı ortamda çeşitli testler yapılmış ve membran üretiminin gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir. Sıvı ortamda yapılan ilk çalışmada, gözenekli silikon membran üretimi yapılırken öncelikle silikon dilimin 4,41 cm^2 alana sahip arka tarafından dakikada 2 μm aşındırdığı belirlenmiş olan AFN 549 ile 10 dakika ıslak aşındırma yapılarak silikon dilim 180 μm kalınlığa inceltildi.

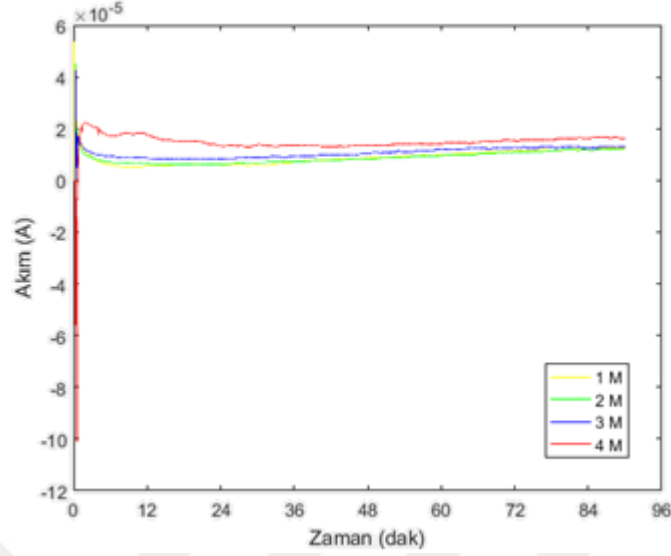
İnceltilmesi tamamlanan silikon dilim RCA yöntemi ile temizlendi. Daha sonra gözeneklerin dağılmasını önlemek amacıyla fotolitografi yöntemi kullanılarak ızgara yapısı ile maskeleme yapıldıktan sonra 3,61 cm^2 aktif yüzey alanına sahip silikon dilime 5 ve 10 mA/cm^2 akım yoğunlukları sırasıyla 80 ve 40 dakika uygulanarak gözenekli silikon üretimi yapılmıştır. Son olarak gözenek uçlarının açıldığından emin olmak için numunenin arka yüzeyine – 10 V'luk gerilim, 1 saat uygulandı. Üretilmiş olan gözenekli silikon membran boyunca yakıt geçişini incelemek amacıyla anodizasyon hücresinin anot tarafına farklı molaritelere sahip 50 ml formik asit çözeltisi yerleştirilirken katot tarafına 50 ml deiyonize su yerleştirilmiştir. Elektrotlara elektrik

alan uygulanmaksızın oda sıcaklığında akım değerleri ölçülmüştür. Yakıt geçiş testi için, yavaş olması ve su yönetiminin kolay olması nedeni ile formik asit tercih edilmiştir (Xiang *et al.* 2014). Gözenekli silikon membranın üretim aşamaları Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Islak kimyasal aşındırma, 1000 μm ve 50 μm 'lik ızgara yapıları ile maskeleme, anodizasyon, elektrokimyasal parlatma adımlarının sırasıyla uygulandığı gözenekli silikon membran üretim aşamaları

Yapılan çalışma sonucunda Şekil 4.17'de gözenekli silikon membran için zamanın fonksiyonu olarak ölçülen akım değerleri verilmiştir.



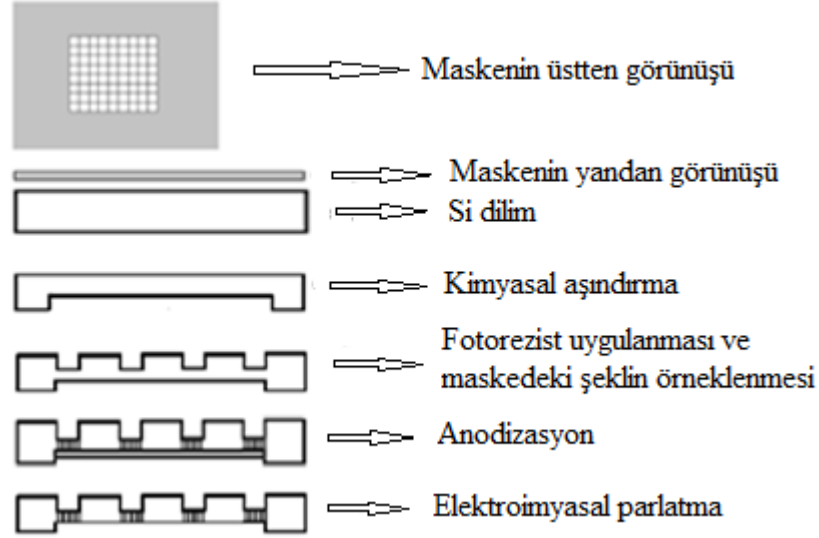
Şekil 4.17. Gözenekli silikon membranın formik asitin 4 farklı mol değeri için ölçülen akım değerlerinin zamana göre değişimi

Sonuçlardan görüldüğü üzere formik asitin dört farklı mol değeri içinde akım, belirli bir değerden başlayarak değişim göstermiştir ancak yaklaşık 30 dakika sonra akımın değişim miktarı oldukça azalmış ve sabitlenerek sıfır değerine ulaşmaya başlamıştır. Akımın değişim gösterdiği süre boyunca iyon transferi gerçekleşirken, sabitlendiği ve sıfır olduğu süreden itibaren konsantrasyonların eşitlendiği anlaşılmaktadır.

4 mol formik asit için akım, en yüksek değerleri alırken 1 mol için en düşük değerlerini almıştır. Bu da iyon miktarı ile açıklanmaktadır.

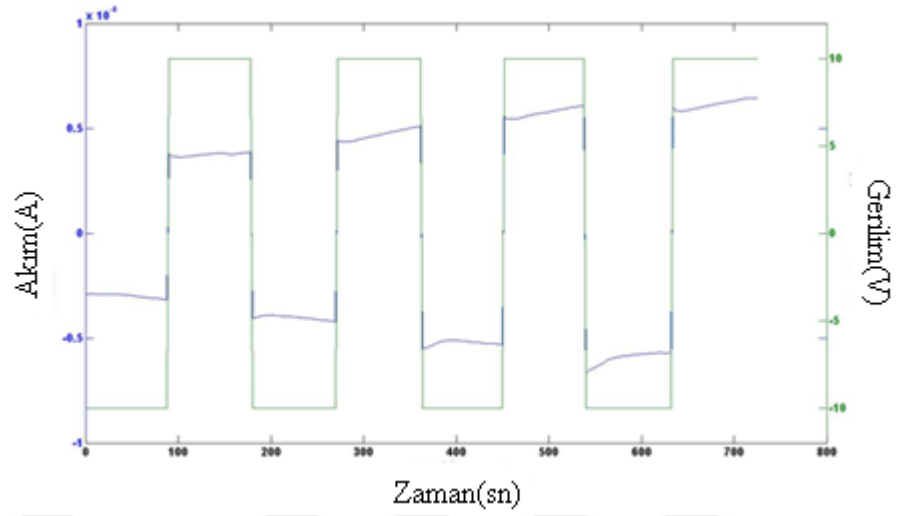
Sıvı ortamda yapılan ikinci çalışmada ilk olarak, silikon dilimi istenilen kalınlığa indirmek amacıyla silikon dilimin arka yüzüne AFN 549 ile dakikada 2 μm aşındırma oranı ile 20 dakika olacak şekilde aşındırma yapılarak silikon dilim inceltirilmiştir. İkinci olarak silikonun her yerindeki gözenek oluşumunu engelleyerek numunenin dağılmasını önlemek için fotolitografi yöntemi ile tasarlanan ızgara maske silikon dilim üzerine aktarılmıştır. Üçüncü olarak gözenekli tabaka, tarafımızdan tasarlanan çift tanklı elektrokimyasal hücrede 80 dakika 5 mA/cm^2 ve 40 dakika 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak iki farklı gözenekli tabakadan periyodik olarak tekrarlanarak

elektrokimyasal anodizasyon ile oluşturulmuştur. Son olarak gözenek uçlarının tamamen açılmasının sağlanması için -10 V'luk gerilim, 1 saat uygulanarak elektrokimyasal parlatma işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada üretilen gözenekli silikon membranın üretim aşamaları Şekil 4.18'de verilmiştir.



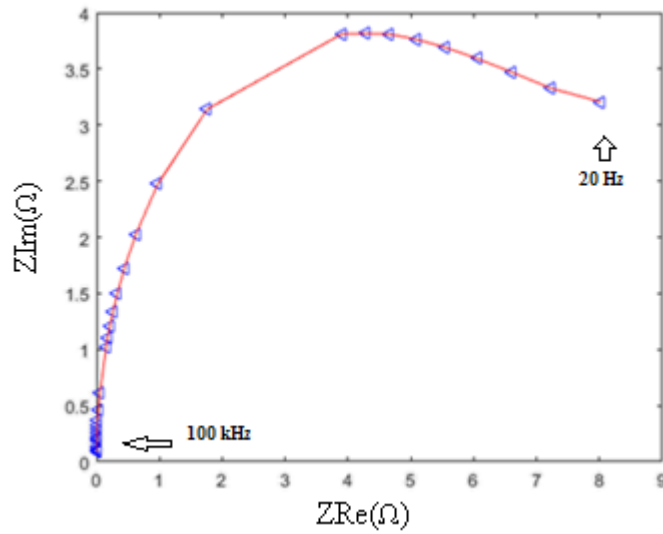
Şekil 4.18. Islak kimyasal aşındırma, 1000 μm ve 50 μm 'lik ızgara yapıları ile maskeleme, anodizasyon, elektrokimyasal parlatma adımlarının sırasıyla uygulandığı gözenekli silikon membran üretim aşamaları

Anodizasyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen gözenekli silikonun yakıt geçiş testini yapmak amacı ile çift taraflı tankın bir tarafına metanol diğer tarafına iyonize olmamış su doldurulmuştur. Daha sonra LABVIEW yazılımı ile kontrol edilen Keithley 2400 kullanılarak iki elektrot arasına sabit ± 10 V, sırasıyla 90 saniye uygulanarak direnç ölçümü yapılmıştır. Alınan ölçümler sonucunda pozitif gerilim uygulanması durumunda platin elektrotların katalitik etkisinden dolayı reaksiyona uğrayan methanolden kaynaklanan iyonlarının karşı tarafa geçmesi sonucu derişim eşitlenmekte ve direnç değerinde azalma olduğu için akım artışı gözlemlenmiştir. Negatif gerilim uygulanması sonucu iyonların ters tarafa hareket etmesi sonucunda iki bölme arasındaki derişim farkı artmıştır ve direnç değerinde artışı olmuş bunun neticesinde akım azalmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. Gözenekli silikon membranın 90 sn, ± 10 V uygulanması sonucu zamana bağlı akım değişimi


Yakıt geçiş ölçümlerinin ardından membranın proton iletkenliğine karar verebilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi yapılmıştır. Empedans spektroskopisi ölçümleri için teflon hücrenin katot tarafına 1 M sülfürik asit çözeltisi, anot tarafına 5 M formik asit çözeltisi yerleştirilmiştir. İki elektrot arasına 20 Hz'den 10 kHz'e kadar genliği 400 mV olan sinyal uygulandı ve membran testi için EDC-1630 dijital LCR metre ile alınan ölçüm sonuçları ile elde edilen Nyquist Z çizimi Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Şekil 4.18'deki adımlar uygulanarak üretilen gözenekli silikon membranın Nyquist Z çizimi

Nyquist Z çiziminde yarı dairesel bir yapı gözlenmiştir. Bu şekil paralel bir devreyi sembolize etmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonucunda elde edilen veriler sonucu oluşan devre Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Nanogözenekli silikon membran için eşdeğer devre ve proton iletkenliği

S (cm ²)	R _s (Ω)	σ (S/cm)	Eşdeğer Devre
3,61	0,10	0.001	

Frekans dağılımını sağlayan empedans sonuçları basit devre elemanları ile modellenemez. Genellikle, CPE terimi ile ifade edilen kapasite dağılımı ile modellenir (Hecini *et al.* 2015).

Paralel devredeki toplam empedans (Zoltowski 1998; Hsu and Mansfeld 2001; Hiltz and Lasia 2001; Hecini *et al.* 2015);

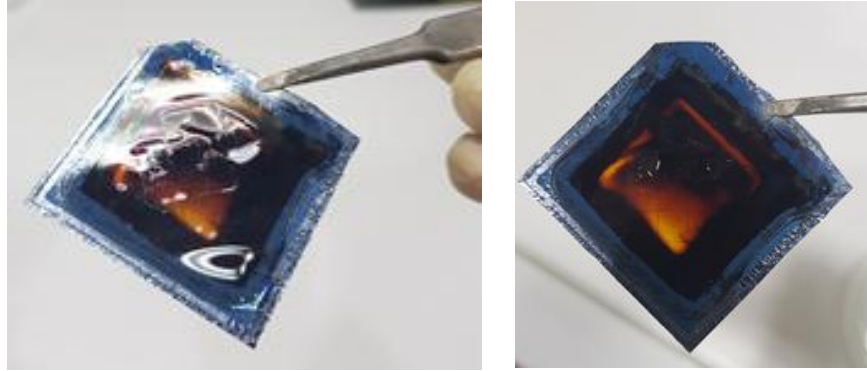
$$Z = (1/R + 1/Z_C)^{-1} \quad (4.1)$$

Nyquist Z çiziminde yarı dairesel bir yapı gözlenmiştir. Bu şekil paralel bir devreyi sembolize etmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen devrede yük transfer direncini, R temsil ederken elektrolitin direncini R_s temsil etmektedir. Ayrıca elektrolit ile membran arasında oluşan çift tabakayı bir kondansatör temsil etmektedir ve C ile verilmiştir (Gold *et al.* 2004; Hecini *et al.* 2015).

Çalışmamızın daha önceki kısımlarında gözeneklerin dağılmaması için fotolitografi ile ızgara yapısı silikon dilime aktarılmaktaydı. Ancak silikon dilimin kalınlığını azaltmak için yapılan elektrokimyasal parlatma, AFN 549 çözeltisi ve KOH ile ıslak aşındırma yöntemlerinde karşılaşılan problemler ve fotorezistin uzun süre HF’e dayanamaması nedeniyle yeni bir yöntem olarak serigrafi ile şekil aktarımına karar verilmiştir.

Fotolitografide karşılaşılan problemleri ortadan kaldırmak amacıyla silikon dilime aktarılabacak ızgara yapısında düzenlemeler yapıldıktan sonra gerekli malzemelerin temini yapıldı. Daha sonra öncelikle çalışmamıza uygun olarak düşündüğümüz Etching resist 27 401 serigrafî boyası ile serigrafî işlemi yapıldı.

Şekil 4.31'de 200 µm kalınlığındaki p tipi silikon dilimin ön yüzeyine etching resist 27 401 boyası ile maskeleme yapılmıştır. Daha sonra silikon dilimin ön yüzeyinden 56 µm boyunca gözenekli tabaka oluşturulacak anodizasyon işlemi yapıldıktan sonra silikon dilimin 4,41 cm²'lik arka yüzeyine iki aşamalı elektrokimyasal parlatma (-10 V, 5 dakika -20V, 1 dakika) 10 kez tekrarlanarak ~ 150 µm inceltme yapılarak gözenekli silikon membran üretimi amaçlanmıştır.



Şekil 4.21. Etching resist 27 401 ile maskelenen silikon dilimin anodizasyon sonrası görüntüsü

Şekil 4.21'de verilen gözenekli silikondan görüldüğü üzere ızgara yapısı silikon dilim üzerinden kalkmıştır. Bu nedenle gözenekler tüm yüzey üstünde açılmış ve bu da numune anodizasyon sonrası etanolü deiyonize su ile HF'den arındırılıp oda sıcaklığında kurumaya bırakılan numunede kırılmaya sebep olmuştur.

Bunun üzerine araştırmalarımız sonucunda Dyo SF Serisi serigrafî boyasının çalışmamıza uygun olduğunu düşünerek çalışmaya bu boya ile devam edildi. Öncelikle boyanın HF'e dayanımı incelendi ve boyanın HF'e karşı hiçbir bozulma göstermediği gözlemlendi. Amacımız silikon dilimin iki yüzünü de maskeleyerek inceltme ve

anodizasyon işlemleri uygulanacak numunenin dayanımını arttırmaktı. Bu nedenle boyanın silikon dilimi inceltmek için tercih ettiğimiz AFN 549 ve KOH'a dayanımı incelendi. AFN 549'un boyayı çürütüp silikon dilim yüzeyinden kaldırdığı gözlemlendi. Bununla ilgili çalışma Şekil 4.22'de verilmiştir.



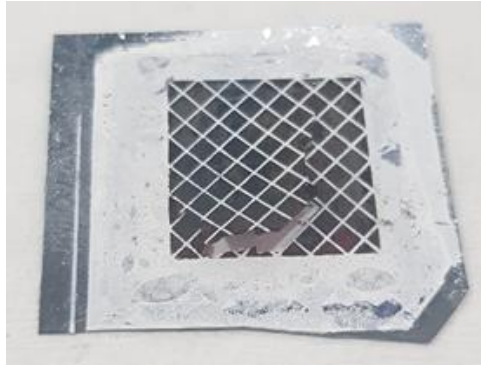
Şekil 4.22. AFN 549 ile çürüten Dyo SF boyası ile maskelenmiş silikon dilim

AFN 549'un Dyo SF serisi boyayı çürütmesi nedeniyle silikon dilimin sadece anodizasyonun yapılacağı ön yüzüne serigrafisi ile maskeleye yapılmıştır. Daha sonra silikon dilim anodizasyon hücresine yerleştirilmiştir. Hücrenin silikon dilimin maskelenen yüzünün baktığı tankı deiyonize su ile doldurulup boyanın AFN 549'dan etkilenmesi önlemiştir. Hücrenin diğer tankı AFN 549 ile doldurulup 30 dakika aşındırma ile inceltme yapılmıştır. Daha sonra anodizasyon yapılmış ve gözenekler oluşturulmuştur. Ancak anodizasyon süresinin çok uzun olması gözenek duvarlarının incelmeye ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldığında dağılmasına sebep olmuştur. Daha sonra boyanın KOH'a dayanımı incelenmiştir ve KOH'un boyaya zarar vermediği gözlemlenmiştir.

KOH ile homojen bir aşındırma sağlamak için sıcaklığın silikon dilimin tüm yüzeyinde sabit tutularak aşındırma yapılabilmesi gerekmektedir. Ancak silikon dilimin hücreye dik şekilde yerleşmesi nedeniyle homojen aşındırma sağlanamamaktadır. Bu nedenle numunenin yatay konumda aşındırılması gerekmektedir. Bu durumda numunenin sadece 4,41 cm²'lik aktif alanının aşındırılması ve numune dayanımının artırılması için numunenin arka yüzeyi de ön yüzü gibi serigrafisi ile şekil aktarımı yapılarak

maskelenmiştir. Bu durumda da boyanın, aşınmasını istediğimiz maskelenmemiş yüzeylere ipeğin gözeneklerinden az da olsa geçmesinden kaynaklı olarak KOH, silikona atak yapmamış ve aşınma gerçekleşmemiştir.

Bunun üzerine 3. olarak numunenin ön tarafı serigrafî ile maskelenmiş ve arka yüzeyine elektrokimyasal parlatma uygulanmıştır. Ancak elektrokimyasal parlatmanın fotolitografi ile ızgara aktarımı çalışmalarında da sebep olduğu ısınma sebebiyle sınır şatları ve homojen olmayan inceltme meydana gelip silikon dilimin oda sıcaklığında kurumaya bırakıldığında kırılmasına sebep olmuştur. Bu durumu engellemek amacıyla silikon dilimin iki yüzeyine de serigrafî ile maskeleye yapılmıştır. Ancak elektrokimyasal parlatma, numunenin arka yüzeyindeki boyanın kalkmasına sebep olmuş ve numunedeki kırılma önlenememiştir.



Şekil 4.23. Elektrokimyasal parlatma ile inceltip anodizasyon ile gözenekli hale getirilen silikon

Maskeleye çalışmalarında son olarak plastik olması nedeni ile HF' e dayanıklı olması ve kolay uyum sağlayan, ekonomik, yaygın ve dayanıklı bir plastik türü olması nedeniyle, silikon dilimdeki $2,1 \times 2,1$ cm²'lik gözenekli silikon membran olarak kullanılacak aktif alan, gözenekli silikon bölgesindeki kırılmayı önlemek amacıyla, 1 mm'lik ızgaraları olan yumuşak PVC (PoliVinilKlorid) filmle $3,2 \times 3,2$ mm²'lik 25 adet kareden oluşan alanlara bölünecek şekilde maskelenme yapılmıştır.

Bu çalışmada öncelikle, silikon dilimde inceltme yapılıp yapılamayacağını gözlemlemek için silikon dilim üzerine yapıştırılan PVC filmin yüzeye tutunması ve KOH ile AFN 549 ıslak aşındırıcılarına dayanımı incelenmiştir. Sonuç olarak KOH' in hemen PVC filmi yüzeyden kaldırdığı gözlemlenirken AFN 549'un 30 dakikaya yakın bir süre sonunda PVC filmi kaldırmaya başladığı görülmüştür. Bu nedenle PVC film kullanarak KOH ve AFN 549 içerikli çözeltilerde maskeleme yapılamayacağı anlaşılmıştır.

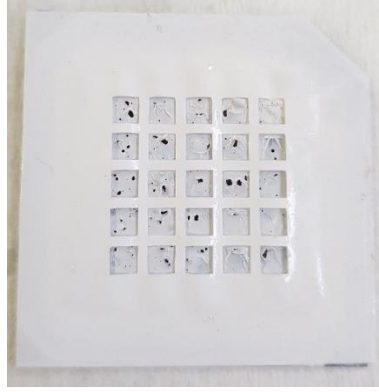
PVC film ile yapılacak maskeleme çalışmasında öncelikle belirlenen maske şekli aktarılan PVC film silikon dilimin ön yüzeyine uygulanmış ve 200 µm kalınlığındaki silikon dilim boyunca 1,2,5,10 mA/cm²'lik akım yoğunluklarından oluşan tabakalı yapı kullanılarak anodizasyon yapılmıştır. Bunun sonucunda PVC film ile maskeleme başarılı olmuş ancak gözeneklerde bozulma meydana gelmiştir.



Şekil 4.24. Ön yüzü PVC film ile kaplanan silikon dilim

Silikon dilimdeki kırılmanın önlenmesinden sonra ikinci problem olan gözeneklerde meydana gelen dağılmayı önlemek amacıyla silikon dilimin ön yüzeyine tam baskı serigrafisi uygulanmıştır. Yaklaşık 1000 µm kalınlığındaki ipliklere sahip serigrafisi ipeğinin gözeneklerin dağılmasını önleyeceği ön görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak iki işlem uygulanarak maskeleme tamamlanmıştır.

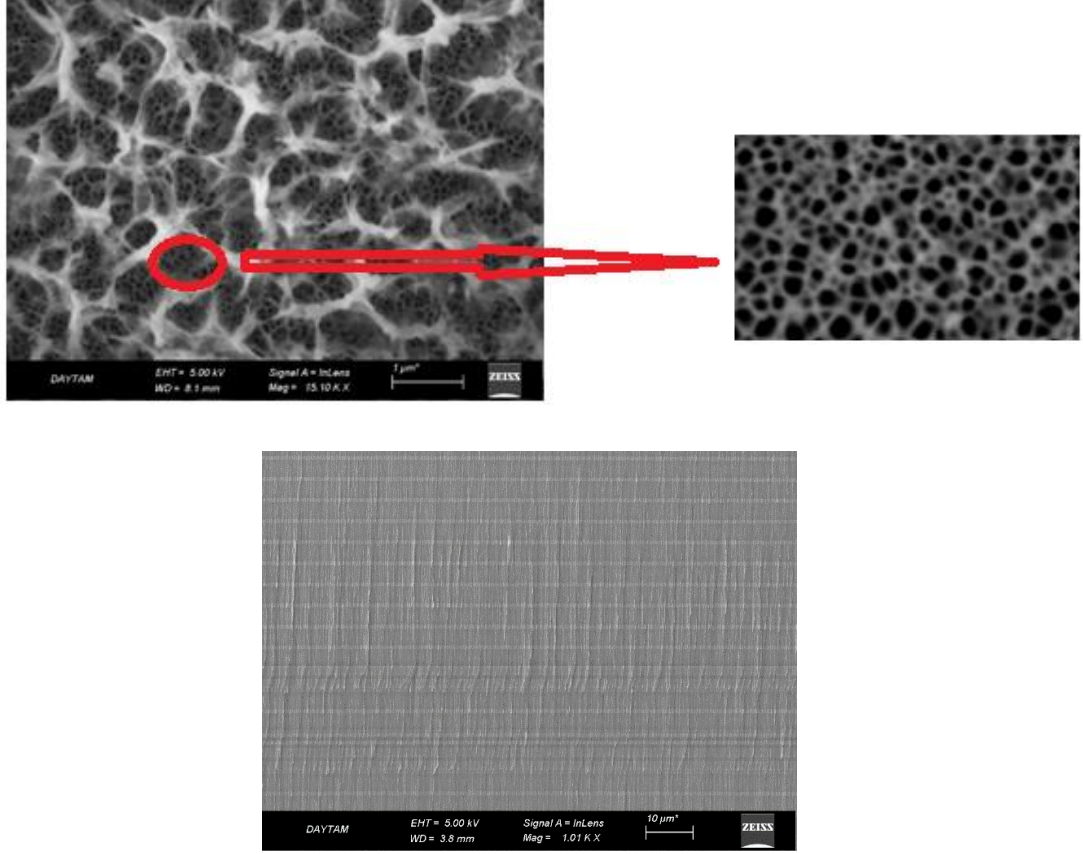
İlk aşamada, silikon dilimin ön yüzeyinin tümüne serigrafi ile Dyo SF-0411 boyası uygulanmış ve boyanın yüzeye yapışmasını kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla 70 C° de, 10 dakika boyunca fırınlanmıştır. Daha sonra silikon dilim 1 gün dinlendirilmiştir. İkinci aşamada, anodizasyon işlemi öncesi silikon dilimin boyalı yüzeyinin, 2,1x2,1 cm²'lik gözenekli silikon membran olarak kullanılacak aktif alan, 1 mm'lik ızgaraları olan yumuşak PVC (PoliVinilKlorid) filmle 3,2x3,2 mm²'lik 25 adet kareden oluşan alanlara bölünecek şekilde maskelenmiş ve 2,56 cm²'lik aktif alan elde edilmiştir.



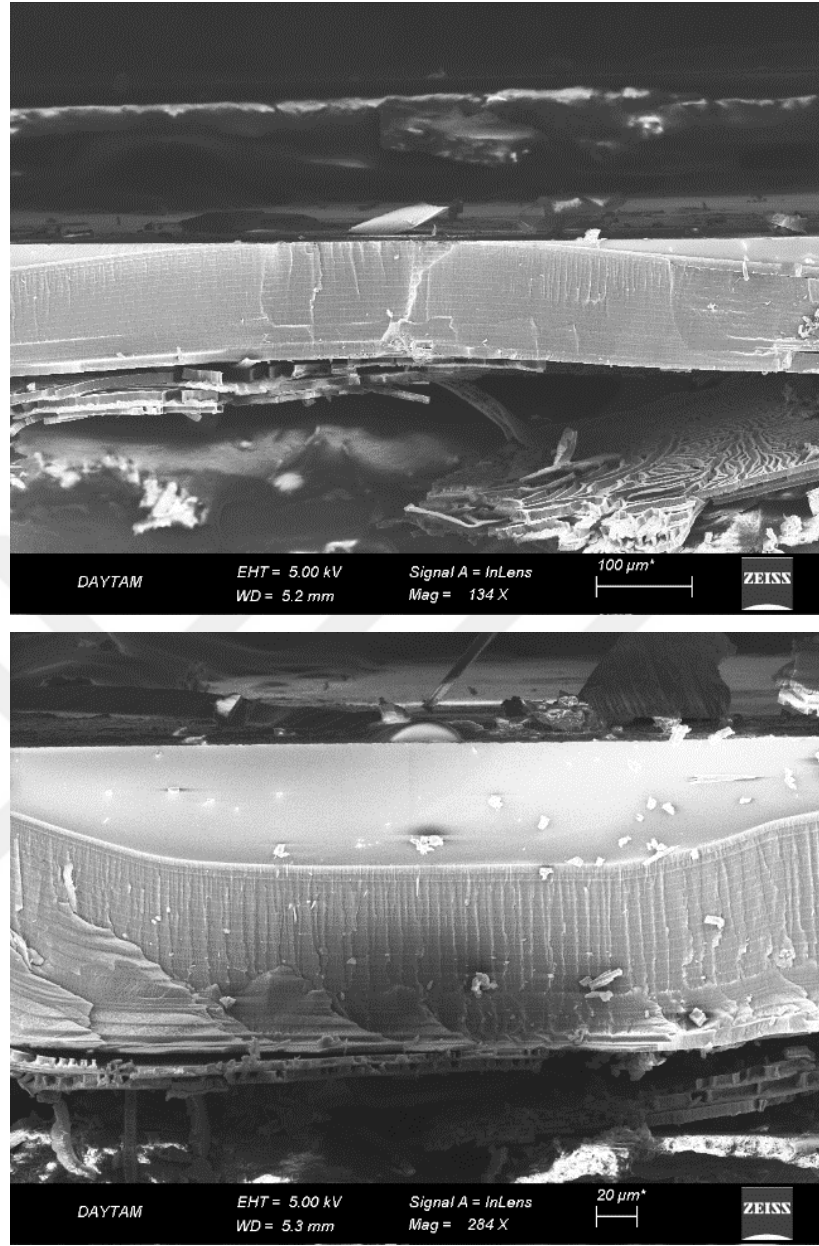
Şekil 4.25. Ön yüzüne serigrafi ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve 1 mm ızgaralara sahip PVC film ile maskelenen silikon dilim

Aşındırma ile inceltme yapılmaksızın etanolü HF çözeltisi kullanılarak, 200 µm kalınlığındaki silikon dilim boyunca gözenek oluşumu sağlamak amacıyla anodizasyon yapılmıştır. Anodizasyon işlemi için zamanın ve tabaka kalınlığının kontrolünün sağlandığı tabakalı yapı ile gözenek oluşumu tercih edilmiştir. Bu amaçla 1,2,5,10 mA/cm²'lik akım yoğunluklarının belirli bir düzende kullanılması ile tabakalı yapı oluşturularak gözenek oluşumunu sağlanmıştır. Anodizasyon işlemi tamamlandıktan sonra gözeneklerin açıldığından emin olmak amacıyla -10 V, 25 dakika uygulandıktan sonra ısınan çözelti tahliye edilmiş ve oda sıcaklığındaki çözelti hücreye yerleştirilerek tekrar -10 V, 25 dakika uygulanmıştır ve gözenek oluşumu sağlandıktan sonra silikon dilim deiyonize su ile HF'den arındırılmıştır.

Ancak Şekil 4.26'da yanal alandan alınan SEM görtüsünde tabakalı yapı kullanılarak oluşturulan gözenekli tabakalar görülmektedir.



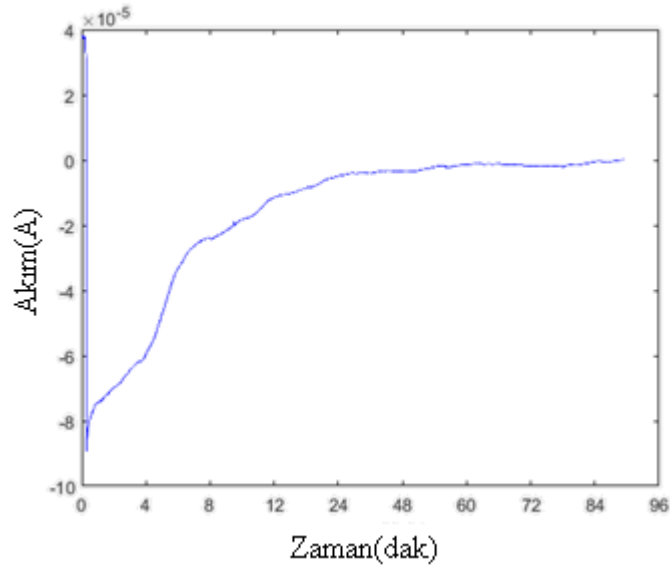
Şekil 4.26. Ön yüzü PVC film ile kaplanan silikon dilime ait yüzey ve yan SEM görüntüleri



Şekil 4.27. Ön yüzü serigrafî ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve PVC film ile kaplanan silikon dilimin yandan SEM görüntüsü

Şekil 4.27'den görüldüğü üzere PVC film ile maskeleme yapılan yerlerde filmin silikon dilime yapışmasını sağlayan yapışkan kalkana kadar gözenek oluşumu meydana gelmediği için silikon dilim boyunca gözenekli tabaka oluşmamıştır. Ancak maskelenmeyen yerlerde gözenekli tabaka kalınlığı silikon dilim boyunca oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar maskelemenin başarılı olduğunu göstermektedir.

Elektrokimyasal hücrenin anot tarafına 50 mL, 5M formik asit, katot tarafına 50 mL deiyonize su yerleştirilerek hiçbir elektrik alan uygulanmaksızın oda sıcaklığında yakıt geçiş testi yapılmıştır. Yapılan test sonucunda akımın belli bir süre sürekli artarken daha sonra sabit kalmaktadır. Bu da konsantrasyon eşitliği sağlanana kadar iyon geçişi olduğunu ve dolayısıyla silikon dilim boyunca gözeneklerin açıldığını göstermektedir.

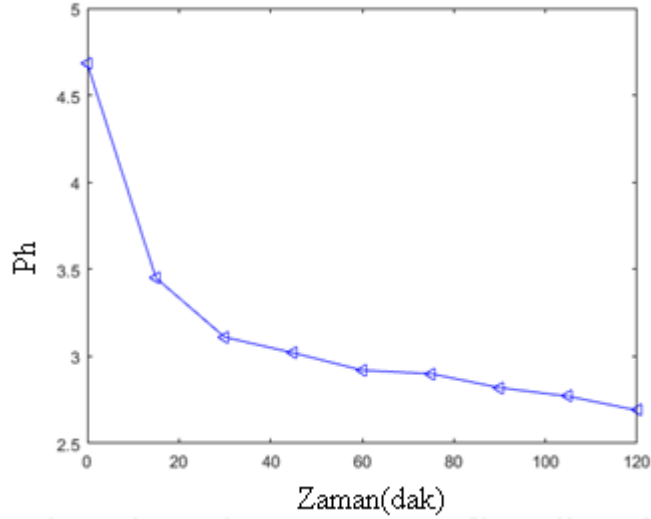


Şekil 4.28. 2,56 cm² aktif yüzey alanına sahip gözenekli silikon membranın 5 mol formik asit için ölçülen akım değerlerinin zamana göre değişimi

Proton geçiren membran olarak kullanılmaya üzere üretimi ve tasarımı yapılan gözenekli silikon membranın yakıt geçirme performansını gözlemlemek amacıyla yapılan ve yakıt olarak formik asit kullanılan çalışmanın sonucundan görüldüğü üzere akım, belirli bir değerden başlayarak değişim göstermiştir ancak yaklaşık 60 dakika sonra akımın değişim miktarı oldukça azalmış ve zaman içinde sabitlenerek sıfır değerine ulaşmaya başlamıştır. Akımın değişim gösterdiği süre boyunca iyon transferi gerçekleşirken, sabitlendiği ve sıfır olduğu süreden itibaren konsantrasyonların eşitlendiği ve iyon geçişinin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca hiçbir elektrik alan uygulanmaksızın yakıttaki geçiş, Pivovar (2006)'ın da belirtmiş olduğu gibi difüzyon ve elektro-ozmotik sürüklenme ile gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.28'de verilmiş olan sonuçlar ile karşılaştırıldığında membranın kalınlığı, gözeneklilik oranı, gözenek çapı, aktif yüzey

alanı ve test hücresindeki çözelti hacim miktarının iyon geçişinin tamamlanma süresini belirlemede etkin rol oynadığı anlaşılmıştır.

Formik asit kullanılarak yapılan yakıt geçiş testi ile akımın zamanla değişimi incelenerek iyon geçişi incelendikten sonra yakıt geçişi nedeniyle pH değişimini gözlemlemek amacıyla anodizasyon hücresinin anot tarafına 50 mL 5 M formik asit, katot tarafına 50 mL deiyonize su yerleştirilerek 15 dakika aralıklarla deiyonize su tarafındaki pH değişimi incelenmiştir.

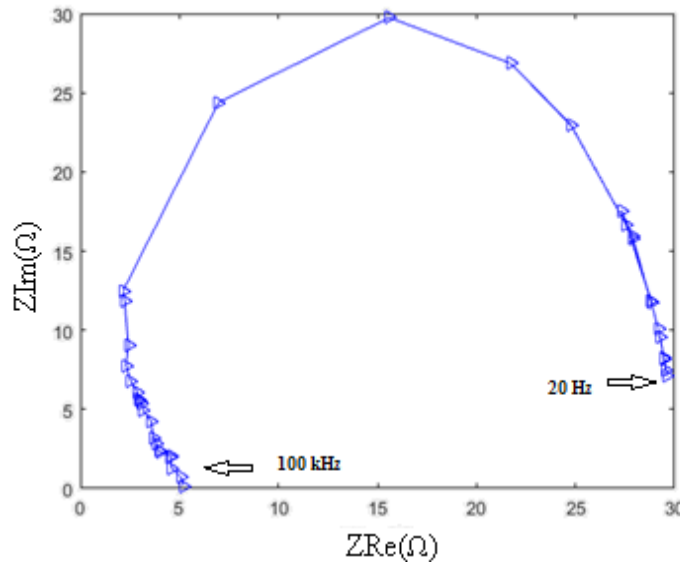


Şekil 4.29. Formik asit geçişi sırasındaki zamana bağlı Ph değişimi

Mettler toledo SevenCompact™ pH metra yardımı ile $t=0$ anında anodizasyon hücresine yerleştirilmiş olan deiyonize su ve formik asit çözeltisinin pH değerleri ölçülmüştür. 15 dakika aralıklarla deiyonize su tarafındaki pH değişimi kaydedilmiş ve ölçülen değerler Şekil 4.29'dan görüldüğü üzere nötr pH değerlerinden asit özelliğine ait pH değerlerini almaya başlamıştır. Bu sonuçlar ışığında gözeneklerin silikon dilim boyunca açıldığı anlaşılmakta ve yakıt geçirgenliği incelenmiş olmaktadır.

Gözenekli silikonun gözenek uçlarının açıldığından emin olup, proton iletkenliğine karar verebilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi yapılmıştır. Empedans

spektroskopi ölçümleri için teflon hücrenin katot tarafına 1 M sülfürik asit çözeltisi, anot tarafına 5 M formik asit çözeltisi yerleştirilmiştir. İki elektrot arasına 20 Hz'den 10 kHz'e kadar genliği 400 mV olan sinyal uygulandı ve membran testi için EDC-1630 dijital LCR metre ile alınan ölçüm sonuçları ile elde edilen Nyquist Z çizimi Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Tam baskı serigrafisi ve PVC film ile maskelenerek üretilmiş gözenekli silikon membranın Nyquist Z çizimi

Nyquist Z çiziminde yarı dairesel bir yapı gözlenmiştir. Bu şekil paralel bir devreyi sembolize etmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopi sonucunda elde edilen veriler sonucu oluşan devre Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Nanogözenekli silikon membranın proton iletkenliği

S(cm ²)	R (Ω)	σ(S/cm)
2,56	5	0,0016

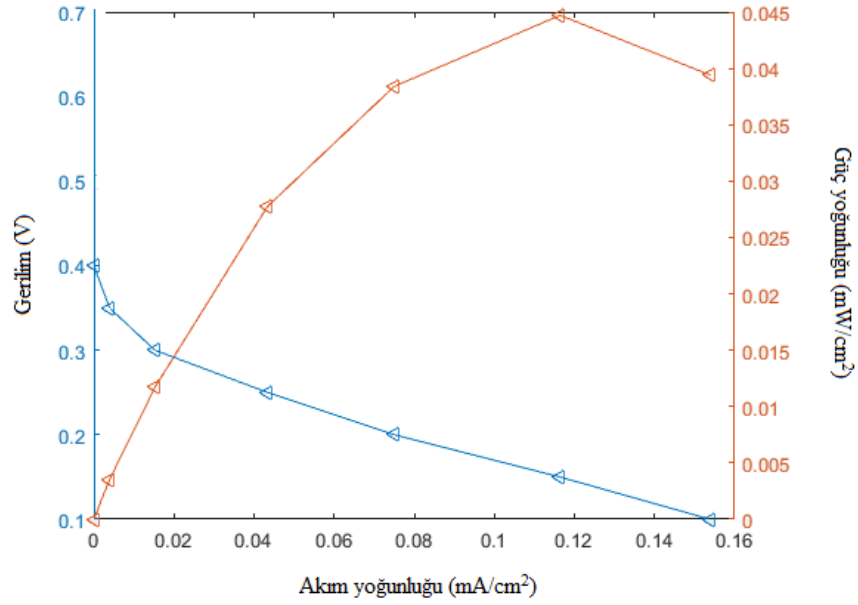
Denklem 3.6 kullanılarak membranın iletkenliği 0,0016 S/cm olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada üretilmiş olan gözenekli silikon membranın elektrokimyasal empedans spektroskopi yardımıyla iyonik iletkenliği belirlendikten sonra tarafımızdan tasarımı yapılan ve tedarik edilen örnek μ DMFC hücresinde membran performas ölçümlerini almak amacıyla çalışmalardaki tüm bilgileri bir araya toplayarak gözenekli silikon membran olarak farklı aktif yüzey alanına sahip iki çalışma öngörülmüştür.

MEA oluşturulurken dikkat edilmesi gereken hususlardan birisi temas direncidir. Ticari olarak en çok tercih edilen Nafyon® membranlarda temas direncini minimize etmek için sıcak press kullanılmaktadır. Ancak gözenekli hale getirilen silikon dilim kırılğan bir hal aldığı için sıcak press uygulaması yapılamamıştır. Bu nedenle üretilmiş olduğumuz gözenekli silikon membranlar, katalizörü üstüne serilen GDL'ler arasına gümüş pasta yardımı ile kontak alınmak suretiyle tarafımızdan tasarımı yapılan direk methanol yakıt pili testlerini yapılacağı hücre temin edilmiştir.

Katalizör yüklemesi yapılan ve GDL olarak kullanılan karbon kağıdın iletken olmasından kaynaklı olarak Tasarımı yapılan hücrede akım toplamak amacıyla ek bir eleman kullanılmayarak hücrenin yapısı daha basit bir hal almıştır. Bu sayede grafit tabakalara ve altın kullanımı ortadan kaldırılmıştır.

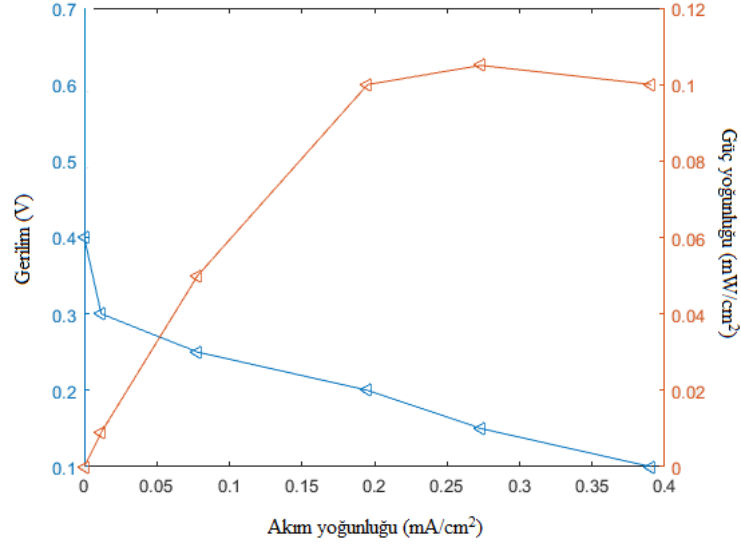
Performans testi öncesi anot ve katot elektrotlarında GDL olarak kullanmak üzere 4 cm²'lik 25 dc karbon kâğıda, cm² başına 0,4 mg'lık Pt içeren katalizör çözeltisi hazırlanıp, fırçalama yardımı ile yüklenmiştir. Daha sonra gözenekli silikon membranın çeşitli yerlerinden kontak almak suretiyle gümüş pasta kullanılarak katalizör yüklemesi yapılan GDL'nin membranla kontağı sağlanmıştır. GDL'nin iletken olması nedeniyle harici bir akım toplama plakası kullanmaksızın GDL üzerinden gümüş pasta yardımı ile kontak alınarak oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde Keithley 2400 kullanılarak 0,9 V'dan 0,1 V'a kadar 0,05 V'luk adımlarla sabit gerilim uygulanmış ve yakıt pili örnek hücresinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. 2,56 cm² aktif alana sahip gözenekli silikonun membran olarak kullanıldığı 0,4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi

Şekil 4.31’de verilen yakıt pili performans ölçümlerinden görüldüğü üzere sistemin açık devre gerilimi (OCV) 0,4 V, en yüksek güç yoğunluğu 0,045 mW/ cm² ve en yüksek akım yoğunluğu 0,15 mA/ cm² dir.

Sıvı yakıt pillerinde performansın direk hidrojen beslenen yakıt pillerine göre düşük olması nedeniyle katalizör yüklemeleri daha fazla yapılmaktadır. Bu nedenle cm² başına 4 mg’lık Pt içeren katalizör çözeltisi hazırlanarak aynı şartlar altında yakıt pili performans ölçümleri tekrarlanmıştır. Elde edilen performans eğrisi Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32. 2,56 cm² aktif alana sahip gözenekli silikonun membran olarak kullanıldığı 4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi

Şekil 4.32’de verilen yakıt pili performans ölçümlerinden görüldüğü üzere sistemin açık devre gerilimi 0,4 V, en yüksek güç yoğunluğu 0,1 mW/cm² ve en yüksek akım yoğunluğu 0,39 mA/cm² dir.

Yüksek katalizör miktarı geniş aktif yüzey alanının oluşmasına sebep olduğu için performans artışı sağlamasına rağmen katalizör yüklemesindeki artış doğrudan performans ile orantılı değildir. Ayrıca metanolün taşınmasına karşı kütle transfer direncinde artışa, metanol beslemesine karşı aşırı direnç oluşturma ve anottan karbondioksitin uzaklaştırılmasında zorluk oluşturma gibi negatif etkilere de sahiptir (Kamarudi *et al.* 2007).

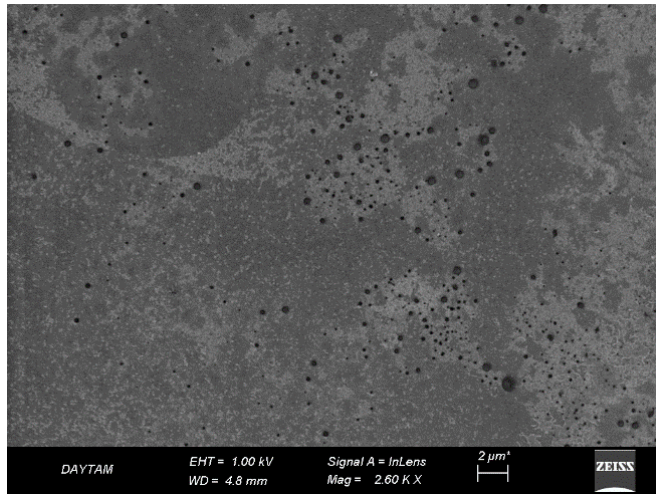
Şekil 4.31 ve 4.32 karşılaştırıldığında on kat fazla Pt yüklemesi yapılmasına rağmen belirtilen sebeplerden dolayı orantılı bir performans artışı görülmemiştir.

Yapılan ikinci çalışmada birinci çalışmadan farklı olarak daha fazla yüzeyde gözenek oluşumu sağlayarak verim artırmak amacıyla silikon dilimin ön yüzeyine silikon dilimdeki 2,1x2,1 cm²’lik gözenekli silikon membran olarak kullanılacak aktif alan, gözenekli silikon bölgesindeki kırılmayı önlemek amacıyla, 0,5 mm’lik ızgaraları olan

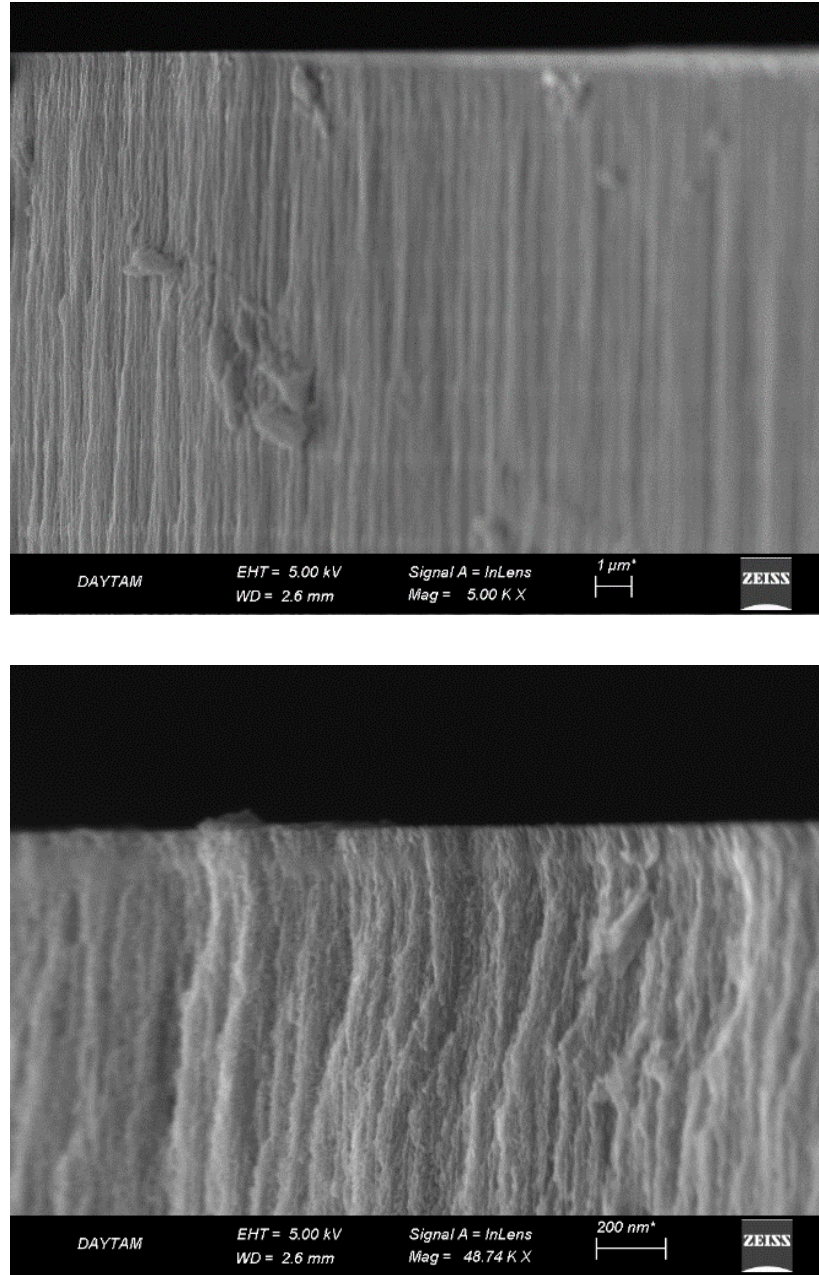
yumuşak PVC (PoliVinilKlorid) filmle 3,6x3,6 mm²'lik 25 adet kareden oluşan alanlara bölünecek şekilde maskelenmiştir ve 3,24 cm²'lik aktif alan elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada öncelikle silikon dilimin ön yüzeyinin tümüne serigrafi ile Dyo SF-0411 boyası uygulanmış ve boyanın yüzeye yapışmasını kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla 70°C de, 10 dakika boyunca fırınlanmıştır. Daha sonra silikon dilimin 1 gün dinlendirilmiş ve anodizasyon işlemi öncesi silikon dilimin boyalı yüzeyine PVC film yerleştirilmiştir.

Aşındırma ile inceltme yapılmaksızın etanolü HF çözeltisi kullanılarak, 3,24 cm² aktif yüzey alanına sahip 200 µm kalınlığındaki silikon dilim boyunca gözenek oluşumu sağlamak amacıyla anodizasyon yapılmıştır. Anodizasyon işlemi için zamanın ve tabaka kalınlığının kontrolünün sağlandığı tabakalı yapı ile gözenek oluşumu tercih edilmiştir. Bu amaçla 1,2,5,10 mA/cm²'lik akım yoğunluklarının belirli bir düzende kullanılması ile tabakalı yapı oluşturularak gözenek oluşumunu sağlanmıştır. Anodizasyon işlemi tamamlandıktan sonra gözeneklerin açıldığından emin olmak amacıyla -10 V, 25 dakika uygulandıktan sonra ısınan çözelti tahliye edilmiş ve oda sıcaklığındaki çözelti hücreye yerleştirilerek tekrar -10 V, 25 dakika uygulanmıştır ve gözenek oluşumu sağlandıktan sonra silikon dilim deiyonize su ile HF'den arındırılmıştır.

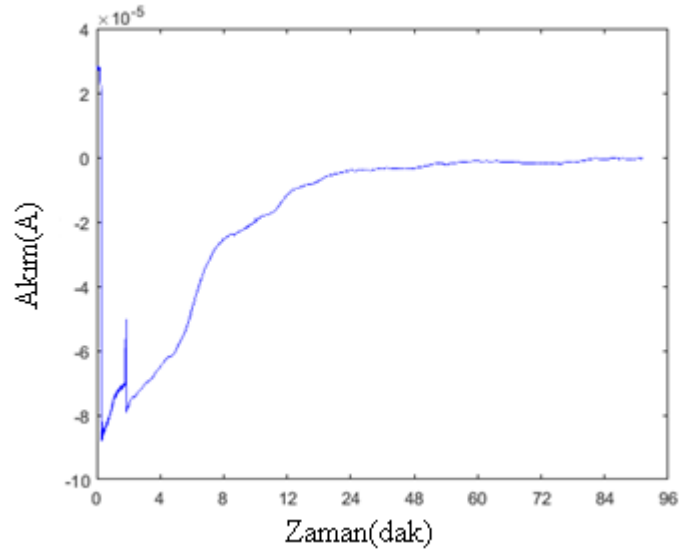


Şekil 4.33. Ön yüzüne serigrafi ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve 0.5 mm ızgaralara sahip PVC film ile maskelenen silikon dilim boyunca anodizasyon yapılması sonucu arka yüzeyde açılan gözeneklerin üstten SEM görüntüsü



Şekil 4.34. Ön yüzüne serigrafi ile Dyo SF-0411 boyası uygulanan ve 0.5 mm ızgaralara sahip PVC film ile maskelenen silikon dilim boyunca anodizasyon yapılması sonucu arka yüzeyde açılan gözeneklerin yandan SEM görüntüsü

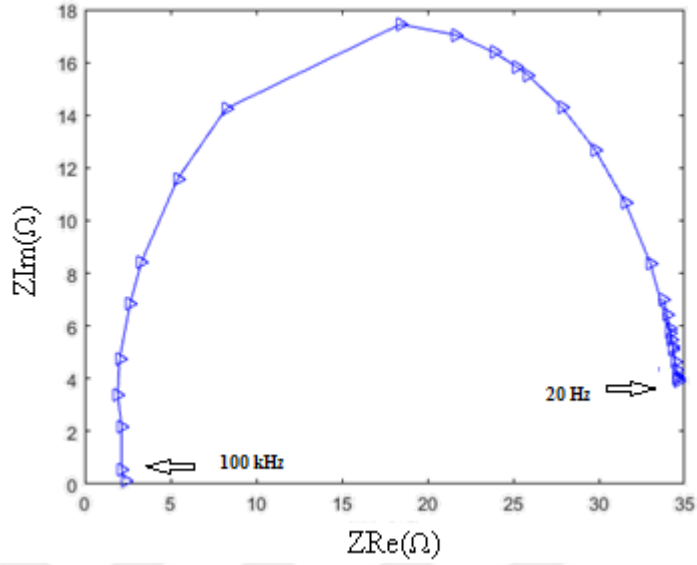
Elektrokimyasal hücrenin anot tarafına 5M formik asit katot tarafına deiyonize su yerleştirilerek hiçbir elektrik alan uygulanmaksızın oda sıcaklığında sıvı geçiş testi yapılmıştır. Yapılan test sonucunda akımın belli bir süre sürekli artarken daha sonra sabit kalmaktadır. Bu da konsantrasyon eşitliği sağlanana kadar iyon geçişi olduğunu ve dolayısıyla silikon dilim boyunca gözeneklerin açıldığını göstermektedir.



Şekil 4.35. 3,24 cm² aktif yüzey alanına sahip gözenekli silikon membranın 5 mol formik asit için ölçülen akım değerlerinin zamana göre değişimi

Proton geçiren membran olarak kullanılmaya üzere üretimi ve tasarımı yapılan gözenekli silikon membranın yakıt geçirme performansını gözlemlemek amacıyla yapılan ve yakıt olarak formik asit kullanılan çalışmanın sonucundan görüldüğü üzere akım, belirli bir değerden başlayarak değişim göstermiştir ancak yaklaşık 25 dakika sonra akımın değişim miktarı oldukça azalmış ve zaman içinde sabitlenerek sıfır değerine ulaşmaya başlamıştır. Akımın değişim gösterdiği süre boyunca iyon transferi gerçekleşirken, sabitlendiği ve sıfır olduğu süreden itibaren konsantrasyonların eşitlendiği ve iyon geçişinin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.28 ve Şekil 4.35'te verilen yakıt geçiş testi sonuçları karşılaştırıldığında aktif yüzey alanındaki artış nedeniyle yakıt geçişinin daha kısa sürede tamamlandığı anlaşılmaktadır.

Gözenekli silikonun gözenek uçlarının açıldığından emin olup, proton iletkenliğine karar verebilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi yapılmıştır. Empedans spektroskopisi ölçümleri için teflon hücrenin katot tarafına 1 M sülfürik asit çözeltisi, anot tarafına 5 M formik asit çözeltisi yerleştirilmiştir. İki elektrot arasına 20 Hz'den 10 kHz'e kadar genliği 400 mV olan sinyal uygulanmış ve membran testi için EDC-1630 dijital LCR metre ile alınan ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist Z çizimi Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36. Tam baskı seriğrafi ve PVC film ile maskelenmiş $3,24 \text{ cm}^2$ aktif alana sahip gözenekli silikon membranın Nyquist Z çizimi

Nyquist Z çiziminde yarı dairesel bir yapı gözlenmiştir. Bu şekil paralel bir devreyi sembolize etmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonucunda elde edilen veriler sonucu oluşan devre Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Nanogözenekli silikon membranın proton iletkenliği

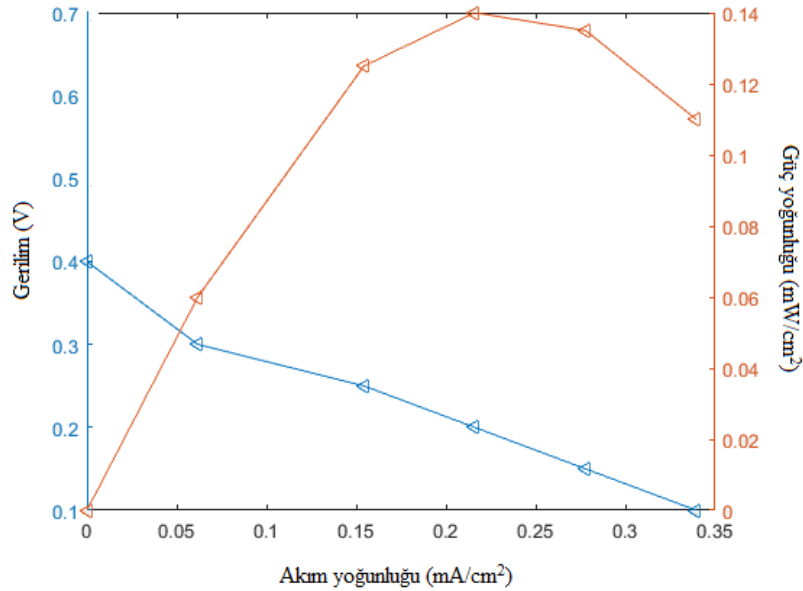
S(cm^2)	R (Ω)	σ (S/cm)
3,24	2,65	0,0024

Denklem 3.6 kullanılarak membranın iletkenliği $0,0024 \text{ S/cm}$ olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada üretilmiş olan gözenekli silikon membranın elektrokimyasal empedans spektroskopisi yardımıyla iyonik iletkenliği belirlendikten sonra tarafımızdan tasarımı yapılan μDMFC örnek hücresi yardımı ile membranın yakıt pili performansı belirlendi.

Performans testi öncesi anot ve katot elektrotlarında GDL olarak kullanmak üzere 4 cm^2 'lik 25 dc karbon kâğıda, cm^2 başına 4 mg 'lık Pt içeren katalizör çözeltisi

hazırlanıp, fırçalama yardımı ile yüklenmiştir. Daha sonra gözenekli silikon membranın çeşitli yerlerinden kontak almak suretiyle gümüş pasta kullanılarak katalizör yüklemesi yapılan GDL'nin membranla kontağı sağlanmıştır. GDL'nin iletken olması nedeniyle harici bir akım toplama plakası kullanmaksızın GDL üzerinden gümüş pasta yardımı ile kontak alınarak oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde Keithley 2400 kullanılarak 0,9 V'dan 0,1 V'a kadar 0,05 V'luk adımlarla sabit gerilim uygulanmış ve yakıt pili örnek hücresinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri Şekil 4.37'de verilmiştir.



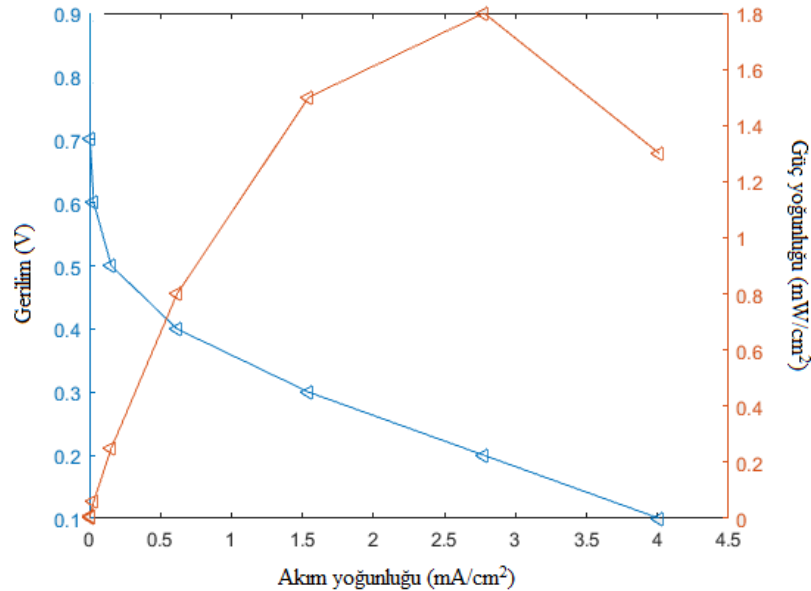
Şekil 4.37. 3,24 cm² aktif alana sahip gözenekli silikonun membran olarak kullanıldığı 4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi

Şekil 4.37'de verilen yakıt pili performans ölçümlerinden görüldüğü üzere sistemin açık devre gerilimi 0,4 V, en yüksek güç yoğunluğu 0,14 mW/ cm² ve en yüksek akım yoğunluğu 0,34 mA/ cm² dir.

Şekil 4.32 ile Şekil 4.37 karşılaştırıldığında, aktif yüzey alanının artışına bağlı olarak performansta artış görülmüştür.

Çalışmada üretilmiş olan gözenekli silikon membranın iki farklı aktif alan için yakıt pili performansı belirlendikten sonra μ DMFC örnek hücresi kullanarak 50 μ m kalınlık ve 3,24 cm^2 'lik aktif alana sahip Nafyon 212 membran için yakıt pili performans testi yapılmıştır.

Performans testi öncesi anot ve katot elektrotlarında GDL olarak kullanılmak üzere 3,24 cm^2 'lik 25 dc karbon kâğıda, cm^2 başına 4 mg'lık Pt içeren katalizör çözeltisi hazırlanıp, fırçalama yardımı ile yüklenmiştir. Daha sonra Nafyon® membran ve katalizör yüklemesi tamamlanan GDL'ler 130°C'de 400 psi basınçta sıcak pres yapılmak suretiyle MEA oluşturulmuş ve temas direnci minimuma indirilmiştir. GDL'nin iletken olması nedeniyle harici bir akım toplama plakası kullanmaksızın GDL üzerinden gümüş pasta yardımı ile kontak alınarak oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde Keithley 2400 kullanılarak 0,9 V'dan 0,1 V'a kadar 0,1 V'luk adımlarla sabit gerilim uygulanmış ve yakıt pili örnek hücresinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. 2,56 cm^2 aktif alana sahip nafyonun membran olarak kullanıldığı 4 mg katalizör yüklemeli MEA için yakıt pili polarizasyon eğrisi

Şekil 4.38’de verilen yakıt pili performans ölçümlerinden görüldüğü üzere sistemin açık devre gerilimi 0,7 V, en yüksek güç yoğunluğu 1,8 mW/cm² ve en yüksek akım yoğunluğu 4 mA/cm² dir.

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiş olan ve aynı şartlar altında örnek μ DMFC hücresinde gözenekli silikon ve Nafyon[®] membran için alınan performans ölçümleri verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere Nafyon[®] membranın açık devre gerilimi, cm² başına elde edilen en yüksek akım yoğunluğu ve en yüksek güç yoğunluğu değerleri üretmiş olduğumuz gözenekli silikon membrandan yüksektir. Ancak gözenekli silikonun kırılğan olması nedeniyle oluşturulan MEA’nın temas direncini düşürmek için Nafyon[®] membrana uygulanan sıcak pres uygulamasının yapılamaması ve gözenekli silikon membranın kalınlığının Nafyon[®] membranın kalınlığının 4 katı olması nedenleri, gözenekli silikon membranın Nafyon[®] membrana göre performans kaybına uğramasında etkin rol oynamışlardır. Membran kalınlığı, yakıt pili performansını doğrudan etkilememekle birlikte sebep olduğu temas direnç artışı nedeniyle performansı olumsuz etkilediği Kamarudin *et al.* 2007 tarafından belirtilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma, μ DMFC'ler için gözenekli silikon üretimi, üretilmiş gözenekli silikonun proton ileten membran olarak kullanımını belirlemek ve aktif yüzey alanının yakıt pili performansına etkisini incelemek ve son olarak aynı şartlar altında Nafyon membranın yakıt pili performansı ile gözenekli silikonun performans karşılaştırması olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda gözenekli silikonun üstün özellikleri kullanılarak membranın kalınlığını isteğe göre ayarlayabilmek için elektrokimyasal parlatma ve ıslak aşındırma ile inceltme çalışması ile birlikte gözenek dağılmasını önleyecek farklı maskeleme çalışmalarının yanı sıra gözenek uçlarının tam olarak açıldığından emin olmak için literatürde çoğunlukla tercih edilen reaktif iyon aşındırma (RIE) yerine yüksek akım yoğunluğu ile gözenek ucu açma gibi maliyeti daha düşük ve uygulaması daha kolay yöntemler kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında μ DMFC için iki farklı aktif yüzey alanına sahip proton ileten gözenekli silikon membran üretilmiş ve yakıt geçiş testi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve yakıt pili performans testleri yapılarak üretilmiş olan gözenekli silikonun proton ileten membran olarak kullanımı incelenmiştir.

Daha sonra çalışmanın üçüncü kısmı olarak ticari olarak en çok tercih edilen proton ileten membran olan Nafyon® 212 membran için yakıt pili performans testi yapılmış ve üretilmiş olduğumuz gözenekli silikon membran ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmada, gözenekli silikon oluşturma yöntemine karar verilmiş ve gerekli teçhizat ve fiziksel ortamda düzenlemeler yapılmıştır. Daha sonra, en optimum özelliklere sahip anodizasyon hücresi için çalışmalar yapılmış ve anodizasyon hücresi tasarımı tamamlanmıştır. Anodizasyon hücresi tasarımları yapılırken, silikon diliminde gözeneklerin belirli bir düzen içerisinde olması ve dağılımlarının önlenmesi amacıyla silikon dilim üzerinde koruyucu ızgaraların oluşumu için kullanılacak olan fotolitografi yönteminde gerekli olan maskenin tasarımı yapılmıştır.

Fiziksel ortam ve teçhizat tedarikleri sağlandıktan sonra gözenekli silikonun üretimi yapılmadan önce, çeşitli akım yoğunluklarının farklı süreler uygulanması sonucu oluşan gözenekli tabaka kalınlığının incelenmesi SEM analizi ile yapılmış. Yapılan çalışmalar sonucunda 15-20-30 mA/cm² akım yoğunluklarında, numune kalınlığı boyunca gözenek açılması işlemi için süre arttırımı yapıldığı takdirde numunede dağılmalar meydana geldiği belirlenmiş ve bu nedenle de çalışılması uygun bulunan 1,2,5,10 mA/cm² akım yoğunluklarının tekrarlanması ile kontrollü bir sürede, 80 µm kalınlığa kadar gözenekli tabakadan oluşan gözenek silikon üretimi yapılmıştır. Bu çalışmalarla ilgili SEM analizleri verilmiştir. Ancak 200 µm kalınlığındaki silikon dilimden gözenekli silikon membran üretimi yapmak için ya numune inceltmesi ya da numune kalınlığı boyunca gözenekli tabaka oluşumunun sağlanması gerekliliği nedeniyle ilk olarak membranın veriminin artması ve anodizasyon süresinin kısaltılması amacıyla silikon dilimin inceltmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal parlatma ve KOH ve AFN 549'un kullanıldığı ıslak aşındırma yöntemleri tercih edilmiştir. Tercih edilen aşındırma yöntemlerinin farklı kombinasyonlarda kullanılması ile birçok üretim yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda izlenen adımlar verilmiştir ve elde edilen sonuçlardan tasarlanmış olan maske ile silikon dilim üzerinde oluşturulan ızgaraların gözenek dağılmasına engel olamadığı anlaşılmış ve yeni bir ızgara yapısı tasarlanarak, maskeleme yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda izlenen adımlar verilmiştir. Şekil 4.16'da verilen üretim adımları tamamlanan numuneye, anodizasyon hücresinden çıkarılmadan formik asit ile yakıt geçiş testi yapmak amacıyla hiçbir elektrik alan uygulanmaksızın zamana bağlı olarak akım değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar iyon geçişi nedeniyle akım değişimi olduğunu ve proton ileten gözenekli silikon membran oluşumunu göstermektedir. Ancak numunenin hücreden çıkarılıp kurumaya bırakılması durumunda gözenek dağılması gerçekleşmiştir. Daha sonra Şekil 4.18'de üretim aşamaları verilen çalışma yapılarak numune hücreden çıkarılmadan proton iletkenliğinin incelenmesi amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans

spektroskopi sonucunda proton iletkenliği belirleyen membranın Nyquist Z çizimi yapılmış ve yapıyı temsil eden eşdeğer devre belirlenmiştir. Ancak numunenin hücreden çıkarılıp kurumaya bırakılması durumunda yeni maske ile de silikon dilim üzerinde oluşturulan ızgaraların gözenek dağılmasına engel olamadığı anlaşılmıştır.

Gözeneklerin dağılmaması için fotolitografi ile ızgara yapısının silikon dilime aktarılmasında silikon dilimin kalınlığını azaltmak için yapılan elektrokimyasal parlatma, AFN 549 çözeltisi ve KOH ile ıslak aşındırma yöntemlerinde karşılaşılan problemler ve fotorezistin uzun süre HF'e dayanamaması gibi problemler karşılaşılması nedeniyle yeni bir yöntem olarak serigrafı ile Őekil aktarımına yapılmıştır. Fotolitografide karşılaşılan problemleri ortadan kaldırmak amacıyla silikon dilime aktarılacak ızgara yapısında düzenlemeler yapıldıktan sonra öncelikle çalışmamıza uygun olarak dūřündüğümüz Etching resist 27 401 serigrafı boyası ile serigrafı işlemi yapılmıştır. İşlemler sonucunda boyanın kullanmış olduğumuz kimyasallara (HF vb.) uygun olmadığı anlaşılmış ve Dyo / SF Serisi 225 boya kullanılarak serigrafı yöntemiyle maskeleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan alışmalar ve karşılaşılan zorluklar izelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Gözenekli silikon üretim çalışmaları

	Fotolitografi	Etching resist 27 401 (serigrafı)	Dyo / SF Serisi 225 (serigrafı)
Parlatma ile inceltme (10 V-20 V beraber uygulandığında)	Sınır şartları nedeni ve ısınma nedeni ile sınırları daha fazla inceltip numunenin sınırlardan kırılmasına sebep oluyor.	Sınır şartları nedeni ve ısınma nedeni ile sınırları daha fazla inceltip numunenin sınırlardan kırılmasına sebep oluyor. HF' e dayanmıyor.	Sınır şartları nedeni ve ısınma nedeni ile sınırları daha fazla inceltip numunenin sınırlardan kırılmasına sebep oluyor. Arka tarafa boya basıldığında; Boyayı kaldırıyor. Ve sonrasında kırılmaya sebep oluyor.
AFN 549 ile inceltme	Kısa süre uygulandığında (30-50 dk); numune boyunca gözenek oluşumu için uzun süre HF'de anodizasyon yapıldı. Fotorezist uzun süre HF'e dayanmadı ve gözenek duvarlarının incilmesi nedeniyle numune dağılma meydana geldi. Uzun süre uygulandığında (>100 dk); numunede homojen olmayan incelmelere ve kırılmaya sebep oluyor.	Arka tarafa boya basıldığında; Boyayı kaldırıyor. Arka tarafta boya olmadığı için bu deneme yapılmadı.	Arka tarafa boya basıldığında; Boyayı kaldırıyor. Arka tarafta boya olmadığı için bu deneme yapılmadı. Kısa süre uygulandığında (30-50 dk) ; numune boyunca gözenek oluşumu için uzun süre HF'de anodizasyon yapıldı. Uzun süre HF'e maruz kalması nedeniyle gözenek duvarları incelme ve numunede dağılma meydana geldi. Uzun süre uygulandığında (>100 dk); numunede homojen olmayan incelmelere ve kırılmaya sebep oluyor.
KOH ile inceltme	Ön taraftan inceltme yapmaması için hücre içinde denendi. Numunenin hücre içindeki dik konumu nedeniyle sıcaklık dağılımı homojen olmayacağı için homojen aşındırma yapmadı.	HF'e dayanmadığı için bu deneme yapılmadı.	Boyaya zarar vermiyor. Ancak boyanın olmadığı yerlere boya sızması olmuşsa çalışmıyor.

Silikon dilimin maskeleme çalışmalarında, son olarak plastik olması nedeni ile HF'e dayanıklı olması, kolay uyum sağlayan, ekonomik, yaygın ve dayanıklı bir plastik türü olması nedeniyle maskeleme için belirlenen maske şekli aktarılmış olan PVC film ile maskeleme yapılmıştır. 200 µm kalınlığındaki silikon dilim boyunca 1,2,5,10 mA/cm²'lik akım yoğunluklarından oluşan tabakalı yapı kullanılarak anodizasyon yapılmıştır. Bunun sonucunda PVC film ile maskeleme başarılı olmuş ancak gözeneklerde bozulma meydana gelmiştir.

PVC film ile yapılacak maskeleme çalışmasında öncelikle belirlenen maske şekli aktarılan PVC film silikon dilimin ön yüzeyine uygulanmış ve 200 µm kalınlığındaki silikon dilim boyunca 1,2,5,10 mA/cm²'lik akım yoğunluklarından oluşan tabakalı yapı kullanılarak anodizasyon yapılmıştır. Bunun sonucunda PVC film ile maskeleme başarılı olmuş ancak gözeneklerde bozulma meydana gelmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak silikon dilimin ön yüzeyine iki aşamalı maske yapılmasına karar verilmiştir. İlk olarak silikon dilimin ön yüzeyinin tümüne tam baskı serigrafisi uygulanmış ve gözenek dağılımının önlenmesi sağlanmış, ikinci olarak da tam baskı serigrafisi üzerine PVC film kaplanarak silikon dilimin kırılması önlenmiştir. Maskelemesi başarıyla tamamlanmış gözenekli silikonun SEM analizi verilmiştir.

Gözenekli silikon membran üretimindeki problemler aşıldıktan sonra 200 µm kalınlıktaki 2,56 cm² ve 3,24 cm²'lik iki farklı aktif yüzey alanına sahip gözenekli silikon için gözenekli silikon üretimleri yapılarak öncelikle Matlab® de görüntü işleme yapılarak %93 gözenekliliğe ve çapları 20-25 nm aralığında değişen gözeneklere sahip olduğu belirlenmiştir (Ek 1). Daha sonra gözenek özellikleri belirlenen membranların proton ileten membran olarak göstermiş oldukları performans incelemeleri yapılmış ve tarafımızdan yakıt pili performans incelemesi yapılan Nafyon 212 ile karşılaştırılmıştır. Performans incelemesi yapılırken µDMFC için performansı etkileyen metanol konsantrasyonu ve katalizör yüklemesi literatür incelemesine bağlı olarak sabit seçilerek yakıt geçirme oranı, iletkenlik ve yakıt pili performans karşılaştırılması yapılmıştır. Ayrıca sonuçlar membran kalınlığı, katalizör yüklemesi ve yakıt geçirme oranı bakımından karşılaştırılmıştır. Jung *et al.* (2005)'nin yapmış oldukları çalışmada

belirtmiş oldukları üzere sıcaklığın yakıt pili performansını oldukça etkilediği göz önüne alındığında, performans artışına sebep olacak yüksek sıcaklık değerlerinde (80°C) gözenekli silikon membran, proton ileten membran olarak genellikle tercih edilen Nafyon[®] membrana kıyasla avantaj sağlamaktadır.

Yapılan ilk çalışmada üretimleri tamamlanan gözenekli silikonların yakıt geçiş testi için, yavaş olması ve su yönetiminin kolay olması nedeni ile formik asit tercih edilmiştir (Xiang *et al.* 2014). Yapılan testler sonucunda akımın belli bir süre sürekli artarken daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. Bu da konsantrasyon eşitliği sağlanana kadar iyon geçişi olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla silikon dilim boyunca gözeneklerin açıldığı anlaşılmakta ve aktif yüzey alanı $2,56\text{ cm}^2$ olan gözenekli silikon için yaklaşık 60 dakika sonra, aktif yüzey alanı $3,24\text{ cm}^2$ olan gözenekli silikon için yaklaşık 25 dakika sonra akımın zaman göre değişim miktarı oldukça azalarak, zaman içinde sabitlenmek suretiyle sıfır değerine ulaşmaya başlamıştır. Akımın değişim gösterdiği süre boyunca iyon transferi gerçekleşirken, sabitlendiği ve sıfır olduğu süreden itibaren konsantrasyonların eşitlendiği ve iyon geçişinin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Çalışmada membran özellikleri kıyaslanan gözenekli silikon membranların kalınlıklarının aynı olmasına rağmen aktif yüzey alanındaki artışa bağlı olarak yakıtın karşıya geçme süresinin kısaldığı açıkça görülmektedir. $2,56\text{ cm}^2$ aktif alana sahip gözenekli silikon için yakıt geçirme testi, Ph ölçümü ile de desteklenmiştir.

Üretilmiş olan gözenekli silikon membranların yakıt geçiş testleri tamamlandıktan sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile protonik iletkenlikleri incelenmiş ve membran direnci belirlenerek iletkenlik hesabı yapılmıştır. Her iki aktif yüzey alanına sahip gözenekli silikon içinde Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrisine bağlı olarak $2,56\text{ cm}^2$ aktif yüzey alanına sahip membran direnci $5\ \Omega$ ve iletkenliği $0,0016\text{ S/cm}$ olarak hesaplanırken, $3,24\text{ cm}^2$ aktif yüzey alanına sahip membran direnci $2,65\ \Omega$ ve iletkenliği $0,0024\text{ S/cm}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ışığında aktif yüzey alanı 1,3 kat arttığında, iletkenlikte 1,5 kat artış meydana geldiği belirlenmiştir. Aktif yüzey alanının direnci etkilediği ve bu nedenle de iletkenliği etkilediği sonucuna varılmıştır.

Üretilmiş olan gözenekli silikon membranların yakıt geçiş testleri ve proton iletkenlikleri belirlendikten sonra tarafımızdan tasarımı yapılan ve tedarik edilen örnek μ DMFC hücresinde yakıt pili performans ölçümleri alınmıştır.

Performans ölçümleri öncesinde ortalama bir değer olan ve Jung *et al.* (2005), Kamarudin *et al.* (2007) ve Zhou *et al.* (2011)' nin yapmış oldukları çalışmalar ışığında yakıt pili performansı için kritik öneme sahip olan metanol konsantrasyonu 2 M olarak belirlenmiş ve yakıt pilinin performansını etkileyen katalizör yüklemeye miktarına karar verilmiştir. Hidrojen gazı beslemeli yakıt pillerinde genellikle tercih edilen, Xing *et al.* (2018)'nin de çalışmalarında kullanmış oldukları ortalama bir değer olan cm^2 başına 0,4 mg Pt katalizör yüklemeli ve sıvı yakıt pillerinde genellikle tercih edilen ve ortalama bir değer olan cm^2 başına 4 mg Pt katalizör yüklemeli MEA oluşturularak, $2,56 \text{ cm}^2$ aktif yüzey alanına sahip gözenekli silikon membran için yakıt pili performans sonuçları verilmiştir. Verilen sonuçlarda, katalizör yüklemesinin performans ve elde edilen güç yoğunlukları karşılaştırıldığında katalizör yüklemesinin 10 katına çıkarılmasına rağmen elde edilen en yüksek güç yoğunluğunda 2,2 kat iyileşme görülmüştür. Ancak Pt'nin maliyetinin yüksek olması nedeniyle katalizör yüklemesindeki bu artışın yakıt pili performansında yeterli iyileşmeyi sağlamadığı anlaşılmıştır.

Aktif yüzey alanının yakıt pili performansına etkisini incelemek amacıyla aktif yüzey alanı $3,24 \text{ cm}^2$ olan gözenekli silikon membran için, cm^2 başına 4 mg Pt yüklemeli katalizör yüklemeli MEA oluşturularak, alınan yakıt pili performans ölçümü verilmiştir. Farklı aktif yüzey alanlarına sahip gözenekli silikon membranların performans sonuçları karşılaştırıldığında, aktif yüzey alanının 1,2 kat arttırılmasına durumunda yakıt pilinden elde edilen en yüksek güç yoğunluğunda 1,4 kat artış olmuştur. Bu da aktif yüzey alanındaki artışın yakıt pilinden elde edilen en yüksek güç yoğunluğu değerini etkilediğini göstermektedir. Ayrıca üretilmiş olan gözenekli silikonlardaki OCV değeri 0,4 V'dur. Bu değer Chu *et al.* (2006)'in yapmış oldukları çalışmada belirttikleri makrogözenekli silikonun OCV değeri ile uyum sağlamaktadır.

Üretilmiş olan gözenekli silikonların çeşitli açılardan karşılaştırmaları tamamlandıktan sonra tarafımızdan üretilmiş μ DMFC örnek hücresinde, ticari olarak en çok tercih edilen proton ileten membran olan Nafyon® membran için cm^2 başına 4 mg Pt yüklemeli katalizör yüklemeli MEA oluşturularak elde edilen yakıt pili performans ölçümü verilmiştir.

Bu çalışmada üretilmiş olan $3,24 \text{ cm}^2$ aktif yüzey alanına sahip, $200 \mu\text{m}$ kalınlığındaki gözenekli silikon membran ve $50 \mu\text{m}$ kalınlığındaki Nafyon membran için cm^2 başına 4 mg Pt katalizör yüklemeli MEA oluşturularak oda sıcaklığında yakıt pili performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Nafyon membranda elde edilen en yüksek güç yoğunluğunun, gözenekli silikon membranın 12 katı olduğunu göstermektedir. Ancak Nafyon membranın kalınlığı, gözenekli silikon membranın kalınlığının dörtte biri kadar olduğu göz önüne alınmalıdır. Membran kalınlığı μ DMFC'lerin performansını etkileyen kritik parametrelerden biridir. Membran kalınlığı arttıkça metanol geçiş oranı, proton iletkenliği düşerken OCV değerinde artış olur. Bu, duruma anot ile katot arasındaki omik polarizasyon sebep olmaktadır. Omik polarizasyon, elektrolitte iyonların geçişine direnç oluşması ve devreden alınan gerilimin düşmesine sebep olmaktadır (Jung *et al.* 2005).

Elde edilen performans değerleri, OCV değerleri bakımından karşılaştırıldığında Nafyon membranın OCV değeri, üretilmiş olan gözenekli silikon membrandan daha yüksektir.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, literatürden farklı bir yöntemle iki farklı aktif yüzey alanı için p tipi gözenekli silikon üretimi yapılmış ve üretilmiş olan gözenekli silikonların proton ileten membran olarak pasif mod μ DMFC'lerde kullanım performanslarını incelemek amacıyla oda sıcaklığında EIS, yakıt geçiş testi ve μ DMFC örnek hücresinde yakıt pili performans testleri yapılmıştır. Gözenekli silikon membranın aktif yüzey alanı sabit tutularak iki farklı katalizör yüklemesi için yakıt pili performans testleri yapılmış ve 10 kat arttırılmış katalizör yüklemesine karşın yakıt pilinden alınan en yüksek güç yoğunluğunda 2,2 katlık bir artış görülmüştür. Daha

sonra aktif yüzey alanı değiştirilip, katalizör yüklemesi sabit tutularak alınan sonuçlar karşılaştırılmış ve aktif yüzey alanındaki artışın performans artışını sağlamasına rağmen yakıt geçişinin de daha hızlı gerçekleştiği anlaşılmıştır. Son olarak örnek hücrede Nafyon ile üretilmiş olan gözenekli silikon membranın karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen verilerde Nafyon membranın gözenekli silikon membrana üstünlükleri belirlenmiştir. Ancak μ DMFC'lerin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı ile 130 C° arasında değişmektedir. Ve Jung *et al.* (2005) ve Kamarudin *et al.* (2007)'nin çalışmalarında belirttiği üzere çalışma sıcaklığı yakıt pili performansını oldukça etkilemektedir. Bu durumdan ötürü yapılan bu çalışmada, 80 C° üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal kararlılığını kaybeden Nafyon membran yerine yüksek sıcaklık dayanımına sahip gözenekli silikon membranın kolaylıkla farklı özelliklerde üretilmesi ile arzu edilen performans ölçütlerine ulaştırılarak yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen alternatif bir membran olduğu sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Agarwal, H., & Bhave, T. M. (2013). Improved Open Circuit Voltage in Nano-Porous Silicon based Hydrogen Fuel Cell. In *Nano Hybrids* (Vol. 5, pp. 55-64). Trans Tech Publications.
- Aslan M., (2016), *Membran Teknolojileri*, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- Bae, B., Kho, B. K., Lim, T. H., Oh, I. H., Hong, S. A., & Ha, H. Y. (2006). Performance evaluation of passive DMFC single cells. *Journal of Power Sources*, 158(2), 1256-1261.
- Baldauf, M., & Preidel, W. (1999). Status of the development of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 84(2), 161-166.
- Barbir F., 2005. PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier.
- Baretto, L. Makihira, A. Riahi, K., 2003. The Hydrogen Economy in the 21st Century: A Sustainable Development Scenario, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp: 267-284.
- Beale M. I. J., Benjamin J. D., Uren M. J., Chew M. I. J., and Cullis A. D., 1985. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *J. Crystal Growth*, 73, 622.
- Bisi O., Ossicini S., Pavese L., 2000. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics, *Surface Science Reports*. 38, 1.
- de Bonis, C. (2009). Hybrid polymer electrolytes for proton exchange membrane fuel cells: synthesis and applications.
- Bossel, U. Eliasson, B. Taylor, G., 2005. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak, *Proceedings, The Fuel Cell World*, (<http://planetforlife.com/pdf/files/h2report.pdf> Erişim: 30 Haziran 2007)
- Burham N., hamzah A. A., majlis B. Y. 2014. Mechanical characteristics of porous silicon membrane for filtration in artificial kidney. *IEEE-ICSE2014*. Kuala Lumpur, Malaysia.
- Burham N., hamzah A. A., majlis B. Y. 2015. Effects of alcohol diluents on nanopore structure of electrochemically etched silicon membrane. *Microelectronic Engineering*. 141, 160-167.
- Burham, N., Hamzah, A. A., & Majlis, B. Y. (2015, March). Effect of doping to the pore structure and pore diameter on silicon membrane surface. In *Biomedical Engineering (ICoBE), 2015 2nd International Conference on* (pp. 1-5). IEEE.
- Calundann G., J., & Henschel, C. (2004). Fuel Membrane-Electrode-Assemblies for Reformed Hydrogen Fuel Cells (RHFC). In *2004 Fuel Cell Seminar, Abstracts, San Antonio, Texas, USA*.
- Canham L. T., (1990), Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046.
- Canham L. T., (2014), *Handbook of Porous Silicone*.
- Chu, K. L., Shannon, M. A., & Masel, R. I. (2007). Porous silicon fuel cells for micro power generation. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(9), S243.

- Cullis, A. G., Canham, L. T., & Calcott, P. D. J. (1997). The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 82(3), 909-965.
- D'arrigo, G., Spinella, C., Arena, G., & Lorenti, S. (2003). Fabrication of miniaturised Si-based electrocatalytic membranes. *Materials Science and Engineering: C*, 23(1-2), 13-18.
- Daş, E. 2014. PEM Yakıt Pilleri İçin İletken Polimer/Karbon Destekli Platin Katalizörlerin Mikrodalga Yöntemi İle Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Diller, E. 2010. Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi ile Parçalanması ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.
- Dunn, S., 2002. Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System, *International Journal of Hydrogen Energy* 27, pp: 235 – 264.
- Dzhafarov, T. D., Yuksel, S. A., & Aydin, M. (2014). Nanoporous silicon-based ammonia-fed fuel cells. *Materials Sciences and Applications*, 5(14), 1020.
- Ehteshami, S. M. M., & Chan, S. H. (2014). The role of hydrogen and fuel cells to store renewable energy in the future energy network—potentials and challenges. *Energy Policy*, 73, 103-109.
- Elmer T., Worall M., Wu S., Riffat S. B., 2015. *Renew Sust Energ Rev* 42: 913.
- Fissell, W. H., Dubnisheva, A., Eldridge, A. N., Fleischman, A. J., Zydney, A. L., & Roy, S. (2009). High-performance silicon nanopore hemofiltration membranes. *Journal of membrane science*, 326(1), 58-63.
- Fuller J. P., Brunello G. F., Jang S. S., 2012. A Molecular Dynamics simulation study of oxygen within hydrated Nafion-117 for fuel cell application.
- Garcia, F. J., Ortíz-Conde, A., & Sa-Neto, A. (1988). CdS/p-Si solar cells made by serigraphy. *Applied physics letters*, 52(15), 1261-1263.
- Gasteiger, H. A., Markovic, N., Ross, P.N., Cairns, E. J., (1994). “Temperature-Dependent Methanol Electrooxidation On Well-Characterized Pt-Ru Alloys”, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (7): 1795-1803.
- Gautier G., Kouassi S., 2015. Integration of porous silicon in microfuel cells: a review. *International Journal of Energy Research*. 39, 1-25.
- Granitzer, P., & Rumpf, K. (2010). Porous silicon—a versatile host material. *Materials*, 3(2), 943-998.
- Gileadi, E., & Kirowa-Eisner, E. (2006). Electrolytic conductivity—the hopping mechanism of the proton and beyond. *Electrochimica acta*, 51(27), 6003-6011.
- Gold, S., Chu, K., Lu, C., Shannon, M.A., Masel, R.I. 2004. Acid loaded porous silicon as a proton exchange membrane for micro-fuel cells. *Journal of Power Sources* 135, 198–203. USA.
- Gör, M., ve Karacalı, T., (2017) Porous Silicon Based Membrane Fabrication for Proton Transportation. 13. Nanobilim & Nanoteknoloji konferansı.
- Guo, Z., & Cao, Y. (2004). A passive fuel delivery system for portable direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 132(1-2), 86-91.
- Hagino H., Tanaka S., Tanimuna N., Miyazaki K. 2015. Thermal and electrical conductives of porous Si membranes. *Int J Thermophys*. 36, 2548-2564.

- Hecini, M., Khelifa, A., Palahouane, B., Aoudj, S., & Hamitouche, H. (2015). A new advance in the study of p-type silicon/electrolyte interface by electrochemical impedance spectroscopy. *Research on Chemical Intermediates*, 41(1), 327-341.
- Hirsh, S. C., Abraham, M., Singh, J. Analysis of Hydrogen Penetration in a Developing Market such as India for use as an Alternative Fuel, *Proceedings 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007*, İstanbul, Turkey, 13-15 July 2007.
- Horg-wen W., 2016. A review of recent development: transport and performance modelling of PEM fuel cells. *Applied Energy*. 165, 81-106.
- Anonim 2018a. <http://www.dyo.com.tr/dyo/UrunDetay/136/serigraf-murekkepleri>
- Anonimos 2018 b. http://www.eptanova.com/sites/default/files/download_products/etching_resist_27_401_e.pdf.
- Anonim, 2018d. <http://www.fizikdosyasi.com>
- Anonim, 2018b. <https://tr.wikipedia.org/wiki/Serigraf>
- Anonim, 2018c. <http://taner.balikesir.edu.tr/arastirmaseminerleri/YaseminErenf10755/pvc.html>
- Anonimos, 2018c. <https://www.orafol.com/gp/turkey/tr/grafik-ueruenleri/inkjet-bask-uv-ueruen-detaylar/items/orajet-3640>
- Hu M., Gu A., Wang M., Zhu X., Yu L., 2004. Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part I. Model development. *Energy Conversion and Management*. 45, 1861-1882.
- Hu, Y. and Yuan, C. 2005. Low temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols. *Journal of Crystal Growth*, 274, 563-568.
- İçingür, Y., Kireç, L. 2011. Bir Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili Kullanılmak Üzere Gaz Akış Plakaları Tasarımı ve Denenmesi. *Politeknik Dergisi*. Cilt:14 Sayı: 1 s. 31-37, Ankara.
- Jaouadi, M., Dimassi, W., Gaidi, M., Chtourou, R., Ezzaouia, H., 2012. Nanoporous silicon membrane for fuel cells realized by electrochemical etching. *Applied Surface Science* 258, 5654– 5658.
- Kahraman, H., Çevik, G. 2011. PEM Yakıt Pillerinde Kullanılacak Metalik Çift Kutuplu Plakanın Geliştirilmesi. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May, Elazığ.
- Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W., Ho, S. L., & Hasran, U. A. (2007). Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC). *Journal of Power Sources*, 163(2), 743-754.
- Kambur, A., Pozan Soylu, G. S. Nano-Tio₂ Katalizörler İle Uv-Işını Altında Fenol' ün Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34320, İstanbul, Türkiye.
- Kan, P.Y.Y., Foss, S.E., Finstad, T.G., 2007. Thick etch-through macroporous Si membrane from p- and n-Si, and fast pore etching and tuning the pore size from n-Si. *Materials Science and Engineering B* 137, 63–68.
- Karacali T., (2003), *Darbeli anodizasyon tekniği ile gözenekli ve Si tabanlı fabry-perot yapılarının üretimi: Yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Karaoğlan M. U., Kuralay N. S., 2014. PEM yakıt hücresi modeli. *Mühendis ve Makina*. 55, 657, 51-58.

- Kılıçoğlu, A. E., 2008. PEM yakıt pilinin deneysel olarak incelenmesi ve modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Kıvrak, H., & Berdan, U., 2017. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Karbon Destekli Pt-Ru Anot Katalizörlerinin Sıralı İndirgeme Yöntemi ile Sentezi ve Geliştirilmesi.
- Lai C., Xiang Z., Liu C., Zhu C., Wang H., Zhu H., (2015). Study on corrosion of macroporous silicon in sodium hydroxide solution by electrochemical methods and scanning electron microscopy, *International Journal of Corrosion*.
- Lamy, C., Leger, J. M. (1997). "In Recent Progresses In Materials For The Direct Methanol Fuel Cell", 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, 477-488.
- Larminie, J., & Dicks, A. (2003). Fuelling fuel cells. *Fuel Cell Systems Explained, Second Edition*, 229-308.
- Lee Y. and Lee K., 2014. Sensing of dissolved-gas concentration in water using a rugate-structured porous silicon membrane. *Sensor and Actuators B* 202, 417-425.
- Liang, Z. X., Zhao, T. S., & Prabhuram, J. (2006). Diphenylsilicate-incorporated Nafion® membranes for reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of membrane science*, 283(1-2), 219-224.
- Lim B. H., Majlan E. H., Daud W. R., Husaini T., Rosli M. I., 2016. *Ionics* 22: 301-316.
- Lipkowski, J., & Ross, P. N., 1994. The electrochemistry of novel materials/Editors Jacek Lipkowski and Philip N. Ross. *Frontiers of electrochemistry*.
- Liu, H. S., Song, C. J., Zhang, L., Zhang, J. J., Wang, H. J., Wilkinson, D. P. (2006). "A Review Of Anode Catalysis In The Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 155 (2): 95-110.
- Liu, L., Pu, G., Viswanathan, R., Fan, Q. B., Liu, R. X., Smotkin, E. S. (1997). "In Carbon Supported And Unsupported Pt-Ru Anodes For Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells", Joint International Meeting of the International-Society-of Electrochemistry and the Electrochemical-Society, 3657- 3663.
- McGrath, K. M., Prakash, G. K. S., Olah, G. A. (2004). "Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10 (7): 1063-1080.
- McNicol, B. D., Rand, D. A. J., Williams, K. R. (1999). "Direct Methanol-Air Fuel Cells For Road Transportation", *Journal of Power Sources*, 83 (1-2): 15-31.
- Miyake, N., Wainright, J. S., & Savinell, R. F. (2001). Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell applications: II. Methanol uptake and methanol permeability. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(8), A905-A909.
- Nayak, A. P., Islam, M. S., & Logeeswaran, V. J. (2012). Wet Etching. *Encyclopedia of Nanotechnology*, 2829-2830.
- Nguyen G., Sahlin S., Andreasen S. J., Shaffer B., Brouwer J., 2016. Dynamic modelling and experimental investigation of a high temperature PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 4729-4739.
- Pahon E., Steiner N. Y., Jemei S., Hissel D., Moçoteguy P., 2016. A signal-based method for fast PEMFC diagnosis. *Applied Energy* 165, 748-758.
- Panchenko A., 2004. Polymer Electrolyte Membrane Degradation and Oxygen Reduction in Fuel Cells : An EPR and DFT Investigation, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart.

- Parashchenko M. A., Filippov N. S., Kirienko V. V., 2015. Microfluidic electric generator based on a silicon microchannel membrane. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*. Vol. 51, No. 1, pp. 94-102.
- Park, J.; Yanagida, Y.; Hatsuzawa, T., (2016), Fabrication of p-type porous silicon using double tank electrochemical cell with halogen and LED light sources, *Sens. Actuators B Chem.*, 233, 136–143.
- Pavesi, L. (1997). Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)*, 20(10), 1.
- Pichonat, T., Gauthier-Manuel, B., Hauden, D. 2004. A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells. *Chemical Engineering Journal* 101,107-111. France.
- Pichonat, T., Gauthier-Manuel, B., 2006. Realization of porous silicon based miniature fuel cells. *Journal of power sources* 154, 198-201.
- Pichonat, T., Gauthier-Manuel, B., 2006. A new process for the manufacturing of reproducible mesoporous silicon membranes. *Journal of Membrane Science* 280, 494-500. France.
- Polat, H., 2013. Titanyum dioksitin optik özelliklerinin fabrikasyon parametrelerine bağlılığı. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Rakhshanpouri S., Rawshanzamir S., 2013. Water transport through a PEM fuel cell in a seven-layer model. 50, 220-231.
- Rhee, Y. W., Ha, S. Y., & Masel, R. I. (2003). Crossover of formic acid through Nafion® membranes. *Journal of Power Sources*, 117(1-2), 35-38.
- Rowe A., and Li X., 2001. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 102, 82-96.
- Sakaue, E. (2005, January). Micromachining/nanotechnology in direct methanol fuel cell. In *Micro Electro Mechanical Systems, 2005. MEMS 2005. 18th IEEE International Conference on* (pp. 600-605). IEEE.
- Sanchez D. G., Ruiu T., Friedrich K. A., Sanchez-Monreal J., Vera M., 2016. Analysis of the influence temperature and gas humidity on the performance stability of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 163, 150-159.
- Santander, J., Sabate, N., Torres, N., Esquivel, J. P., Gracia, I., Ivanov, P., ... & Cane, C. (2008, October). Towards a monolithic micro direct methanol fuel cell. In *Sensors, 2008 IEEE* (pp. 37-40). IEEE.
- Sharma, S., & Ghoshal, S. K. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 43, 1151-1158.
- Shrivastava U. N., Tajiri K., Chase M., 2015. Current density and ohmic resistance distribution in the land-channel direction of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 299, 189-194.
- Shukla, A. K., Ravikumar, M. K., Gandhi, K. S. (1996). "In Direct Methanol Fuel Cells For Vehicular Applications", 3rd Indo-German Seminar on Modern Aspects of Electrochemistry, 117-122.
- Smith R. And Collins S. D., 1992. Porous silicon formation mechanism. *J. Appl. Phys.* 71, R1-R22.

- Sun H., Liu H., Guo L., 2005. PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport. *Journal of Power Sources* 143, 125-135.
- Suzuki, H., Yoshida, Y., Mehta, M. A., Watanabe, M., & Fujinami, T. (2002). Proton conducting borosiloxane solid electrolytes and their composites with Nafion®. *Fuel Cells*, 2(1), 46-51.
- Taner, T., Eroğlu, L., 2008. Geleceğin Enerjisi Proton Değişimli Membran Yakıt Pili Su Yönetiminin Önemi. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul.
- Torres, N., Duch, M., Santander, J., Sabaté, N., Esquivel, J. P., Tarancón, A., & Cané, C. (2009). Porous silicon membrane for micro fuel cell applications. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 12(2-3), 93-96.
- Oedegaard, A. (2006). Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions. *Journal of power sources*, 157(1), 244-252.
- Ozen D. N., Timurkutluk B., Altinisik K., 2016. Effects of operation temperature and reactant gas humidity levels on performance of PEM fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Review*. 59, 1298-1306.
- Uhlir A., (1956), Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell Syst. Tech. J.* 35,333.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry 7th edition, 2007, Photochemistry, 1-29.
- Ural Z., Gençoğlu M. T., Gümüş B., 2007. Dynamic simulation of a PEM fuel cell system. Proceedings 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC, Istanbul, Turkey.
- Wang Y., 2008. Modeling of two-phase transport in the diffusion media of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*. 185, 261-271.
- Wang, M., Wang, X., Wu, S., Tan, Z., Liu, L., & Guo, X. (2011, February). Nano porous silicon membrane with channels for micro direct methanol fuel cells. In *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2011 IEEE International Conference on* (pp. 968-971). IEEE.
- Wang, M., Liu, L., & Wang, X. (2017). A novel proton exchange membrane based on sulfo functionalized porous silicon for monolithic integrated micro direct methanol fuel cells. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253, 621-629.
- Wee J. and Lee K., 2005. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells, Elsevier.
- Anonymous, 2018a. www.microchemicals.eu/technical_information
- Yang, Y., & Liang, Y. C. (2007). A direct methanol fuel cell system with passive fuel delivery based on liquid surface tension. *Journal of power sources*, 165(1), 185-195.
- Yıldırım, Y. 2011. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları.
- Yu, Z., Zheng, D., Zhang, K., Yang, T., Chen, Y., & Li, X. (2017). Optimally catalyzed porous-silicon electrode of self-breathing micro fuel cells. *Microsystem Technologies*, 23(8), 3257-3262.
- Zhou, Y. A., Wang, X. H., Wu, Z. L., Wu, X. M., & Liu, L. T. (2011, January). Passive fuel delivery based on hydrophobic porous silicon for micro direct methanol fuel cells. In *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2011 IEEE 24th International Conference on* (pp. 1321-1324). IEEE.

- Xing, L., Wang, Y., Das, P. K., Scott, K., & Shi, W. (2018). Homogenization of current density of PEM fuel cells by in-plane graded distributions of platinum loading and GDL porosity. *Chemical Engineering Science*, 192, 699-713.
- Xiang Z., Liu C., Lai C., (2014). Corrosion of Fresh Porous Silicon in Potassium Hydroxide Solution Int. J. Electrichem Sci., 3935-3948.
- Xu, C., Faghri, A., Li, X., & Ward, T. (2010). Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4), 1769-1777.
- Xu, K., Pierce, D. T., Li, A., Zhao, J. X. (2008). "Nanocatalysts In Direct Methanol Fuel Cell Applications", *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* 38 (4): 394-399



ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzurum’da tamamladıktan sonra 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliğine başladı. 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliğinde çift anadal yapmaya başladı. 2009 yılında Elektrik Elektronik Mühendisliğinden bölüm birincisi ve fakülte ikincisi olarak mezun oldu. 2010 yılında çift anadal yapmakta olduğu Makine Mühendisliğinden mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesinde Elektrik Elektronik Anabilim dalında yüksek lisansını tamamlayıp Erzincan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliğinde Araştırma görevlisi ünvanı ile göreve başladı. Aynı yıl Atatürk Üniversitesinde Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2015 yılında hala mensubu bulunduğu Erzurum Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliğinde Araştırma görevlisi olarak göreve başladı.