

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜŞÜK SICAKLIK YAKIT PİLLERİ İÇİN ALTERNATİF
ELEKTROLİT GELİŞTİRİLMESİ**

EMRE GÜNAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN: PROF. DR. HANİFİ SARAÇ
EŞ DANIŞMAN: DR. BERCESTE BEYRİBEY**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK SICAKLIK YAKIT PİLLERİ İÇİN
ALTERNATİF ELEKTROLİT GELİŞTİRİLMESİ**

Emre GÜNAY tarafından hazırlanan tez çalışması 11.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Dr. Berceste BEYRİBEY

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Berceste BEYRİBEY

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Burcu D. ÇORBACIOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Muhammed Bora Akın

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2013-07-01-GEP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği bölümündeki heyecan verici ve zorlayıcı bir yüksek lisans eğitiminin sonucunda hazırlanmıştır. Tezin tamamlanması, son derece saygı ve şükranlarımı sunduğum pek çok kişinin yardımıyla mümkün olmuştur. İlk olarak, rehberlik ve cesaret desteğiyle danışmanım ve akıl hocam Prof. Dr. Hanifi Saraç'a özellikle teşekkür ederim. Bu projenin tüm aşamalarında değerli katkılarından dolayı, benden desteğini esirgemeyen eş danışmanım Dr. Berceste Beyribey'e teşekkür ederim. Benzer şekilde, Yıldız Teknik Üniversitesinin tüm üyelerine, özellikle sentezlerim sırasındaki katkılarından dolayı Arş. Gör. Berrin Saygı'ya teşekkür ederim.

Manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sabırla destek olan anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Lisansüstü çalışmalarım boyunca verdiği her türlü destekten dolayı YTÜ, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2015

Emre GÜNAY

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	4
ENERJİ	4
BÖLÜM 3	8
YAKIT PİLİ.....	8
3.1 Yakıt Pili Tarihçesi	8
3.2 Yakıt Pili Türleri.....	11
3.2.1 Polimer Elektrolitli Membran Yakıt Pili(PEMFC).....	13
3.2.2 Alkali Yakıt Pili(AFC).....	15
3.2.3 Fosforik Asit Yakıt Pili(PAFC)	18
3.2.4 Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili(MCFC)	20
3.2.5 Katı Oksit Yakıt Pili(SOFC).....	22
3.2.6 Katı Asit Yakıt Pili(SAFC).....	24
BÖLÜM 4	40
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1 Malzeme ve Ekipmanlar	40
4.2 Sezyum Dihidrojen Fosfat Tellürik Asit Sentezi.....	41

BÖLÜM 5	44
ANALİZ TEKNİKLERİ VE SONUÇLARI	44
5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Sonuçları.....	44
5.2 X-Ray Difraksiyonu Analiz Sonuçları.....	50
5.3 Termal Analiz Sonuçları.....	54
BÖLÜM6	61
SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGE LİSTESİ

η	Verimlilik
ε	Elektromotor Kuvveti, V
σ	İletkenlik, Scm^{-1}
ΔG^0	Gibbs Serbes Enerji, kJ/mol
F	Faraday Sabiti, C/mol
n	Güç yoğunluğu, kW/m^2
T	Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$
E_a	Aktivasyon Enerjisi, mV
ΔH	Enthalpi, kJ

KISALTMA LİSTESİ

PEMFC	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
AFC	Alkali Yakıt Pili
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili
MOFC	Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili
SAFC	Katı Asit Yakıt Pili
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
XRD	X-ray Difraksiyonu
TG	Termogravimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
ppm	Milyonda bir parçacık
DC	Doğru Akım
OCV	Açık Devre Voltajı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Yakıt türüne göre enerji dağılımı.....	5
Şekil 3.1 H ₂ /O ₂ yakıt pilinin şematik dağılımı	10
Şekil 3.2 PEMFC çalışma prensibi	15
Şekil 3.3 Bir alkali yakıt pilinin genel işletim prensibi	17
Şekil 3.4 Fosforik asit yakıt pilinin şematik gösterimi	19
Şekil 3.5 Eriyik karbonatlı yakıt pilinin genel çalışma prensibi.....	21
Şekil 3.6 Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi	22
Şekil 3.7 Grotthus iletim mekanizması.....	25
Şekil 3.8 CsHSO ₄ 'ın P-T faz diyagramı.....	30
Şekil 3.9 CsHSO ₄ katı asitinin kristal yapısı	30
Şekil 3.10 CsH ₂ PO ₄ 'ın P-T faz diyagramı	32
Şekil 3.11 KH ₂ PO ₄ P-T faz diyagramı.....	33
Şekil 4.1 Farklı bileşimlerdeki CsH ₂ PO ₄ - Te(OH) ₆ kompozitleri	43
Şekil 5.1 Kompozit 1'e ait SEM görüntüsü.....	45
Şekil 5.2 Kompozit 2'ye ait SEM görüntüsü	46
Şekil 5.3 Kompozit 3'e ait SEM görüntüsü.....	47
Şekil 5.4 Kompozit 4'e ait SEM görüntüsü.....	48
Şekil 5.5 Kompozit 5'e ait SEM görüntüsü.....	49
Şekil 5.6 Kompozit 1'e ait XRD diyagramı	50
Şekil 5.7 Kompozit 2'ye ait XRD diyagramı	51
Şekil 5.8 Kompozit 3'e ait XRD diyagramı	52
Şekil 5.9 Kompozit 4'e ait XRD diyagramı	53
Şekil 5.10 Kompozit 5'e ait XRD diyagramı	53
Şekil 5.11 Kompozit 1'e ait TG, DTG ve DTA analizleri	56
Şekil 5.12 Kompozit 2'ye ait TG, DTG ve DTA analizleri	57
Şekil 5.13 Kompozit 3'e ait TG, DTG ve DTA analizleri	58
Şekil 5.14 Kompozit 4'e ait TG, DTG ve DTA analizleri	59
Şekil 5.15 Kompozit 5'e ait TG, DTG ve DTA analizleri	60

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Karbondioksit(CO ₂) emisyon oranları.....	6
Çizelge 2.2 CO ₂ emilim miktarının atmosferde oluşturduğu sıcaklık artışı	6
Çizelge 3.1 Yakıt pilinin gerekli temel bileşenleri ve her birinin özellikleri	11
Çizelge 3.2 Yakıt pillerinin en yaygın tipleri ve kullanılan elektrolitler, mobil iyon türleri, çalışma sıcaklıkları ve yakıtları.....	12
Çizelge 3.3 Katı asit katonlar(M ^{1,2+}) ve tetrahedral oksi-anyonlar(XO ₄ ^{2,3,4-}).....	24
Çizelge 3.4 Proton hareketinin temel mekanizmaları	28
Çizelge 3.5 Farklı katı asitler ve özellikleri	35
Çizelge 4.1 Sezyum dihidrojen fosfat tellürik asit kompozit sentezindeki reaktanların mol miktarları	42

DÜŞÜK SICAKLIK YAKIT PİLLERİ İÇİN ALTERNATİF ELEKTROLİT GELİŞTİRİLMESİ

Emre GÜNAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

Eş Danışman: Dr. Berceste BEYRİBEY

Katı asitler düşük ve orta sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri için gelecek vaat eden elektrolitler olarak kabul edilmektedirler. Ancak uygulamaları; düşük sıcaklıkta zayıf mekanik özellik, sınırlı kimyasal kararlılık, düşük proton iletkenlik, suda çözünürlük ve dar çalışma sıcaklık aralığı gibi sorunlardan dolayı sınırlıdır. Bu sorunların üstesinden gelinmesi ile katı asit yakıt pillerinin ticarileşmesi sağlanabilecektir. Yapılan çalışmalar en umut vaat edici katı asidin CsH_2PO_4 olduğunu göstermektedir. Fakat dar çalışma sıcaklık aralığı CsH_2PO_4 için de üstesinden gelinmesi gereken bir sorun olarak yer almaya devam etmektedir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için, bu alanda çalışan araştırmacılar CsH_2PO_4 yapısına farklı malzemelerin ilave edilmesi üzerine çalışmaktadır. $\text{Te}(\text{OH})_6$ ilavesinin farklı katı asitler üzerinde ısı dayanımını arttırdığını gösteren çalışmalar mevcuttur. Fakat CsH_2PO_4 yapısına $\text{Te}(\text{OH})_6$ ilavesinin incelendiği bir çalışma literatürde mevcut değildir.

Bu tez çalışmasında, $\text{Te}(\text{OH})_6$ ilavesinin CsH_2PO_4 'ın ısı dayanımı üzerine etkisi incelenmektedir. Farklı mol bileşimlerine sahip $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ kompozitleri sentezlenmiş, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ray Difraksiyonu (XRD) ile

karakterize edilmiş ve termal analizleri (TG, DTG, DTA) ile ısıl dayanımları incelenmiştir. Sentezlenen kompozitler arasında, eşit mol oranına sahip $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ kompoziti ısıl dayanım açısından en umut vaat edici olduğu belirlenmiştir. 130 °C'den sonra $\text{Te}(\text{OH})_6$ erimeye başlasa da CsH_2PO_4 'ın, erime sıcaklığına (345 °C) kadar bozunmadığı görülmektedir. Bu da, kompozitin geniş sıcaklık aralığında kullanım potansiyeline sahip olduğunu düşündürmektedir. Bu kompozitin geniş bir sıcaklık aralığında elektrolit olarak kullanım potansiyelini kesin olarak belirlemek için iletkenliğinin sıcaklık ile değişimini inceleyen ileriki çalışmaların gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Anahtar kelimeler: Yenilenebilir enerji, Yakıt pilleri, Katı asit elektrolitler

ABSTRACT

IMPROVING OF ALTERNATIVE ELECTROLYTE FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

Emre GÜNAY

Department of Chemical Engineering
A Graduate Dissertation

Supervisor: Prof. Dr. Hanifi SARAÇ
Co-Supervisor: Phd. Berceste BEYRİBEY

The solid acids are promising electrolytes for fuel cells operating at low and intermediate temperatures. However, their applications are limited due to problems such as weak mechanical at low temperatures, limited chemical stability, low proton conductivity, solubility in water, and narrow operating temperature range. The solid acid fuel cells can be made commercially viable by overcoming these problems. The studies in this research field show that CsH_2PO_4 is the most promising solid acid to be used as electrolytes in fuel cells. The narrow operating temperature range for CsH_2PO_4 is a problem to be overcome. For this reason, the addition of different materials in CsH_2PO_4 has been studied by the researchers in this research field. There are many studies showing that the addition of $\text{Te}(\text{OH})_6$ in varied solid acid materials increases the thermal stability. There is, however, no paper presented on the addition of telluric acid in CsH_2PO_4 in the literature.

In this thesis, the effect of $\text{Te}(\text{OH})_6$ addition in CsH_2PO_4 on thermal stability has been studied. The $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ composites with different molar compositions were

synthesized and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD), and their thermal stability was investigated by thermal analysis (TG, DTG, DTA). Between all synthesized composites, the composite with equal molar ratio of CsH_2PO_4 and $\text{Te}(\text{OH})_6$ was found to be the most promising solid acid for thermal stability. Although $\text{Te}(\text{OH})_6$ begins to melt above 130 °C, the composite with equal molar ratio of CsH_2PO_4 and $\text{Te}(\text{OH})_6$ does not decompose till the melting temperature of CsH_2PO_4 (T_m :345°C). Therefore, this composite can be considered to have the potential to be used in fuel cells in a wide temperature range. To make this potential clearer, further studies need to be done to investigate the conductivity of composite versus temperature.

Keywords: Renewable energy, Fuel cells, Solid acid electrolytes

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Teknolojideki ve hayat standartlarındaki gelişmelerle birlikte enerji tüketimi artmaktadır. Bunun sonucunda insanların enerjiye olan talebi hızla artmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar öncelikli olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yakıtların kullanımında iki esas sorunla karşılaşılmaktadır. Birincisi; yakıtların tükenebilir olması, ikinci ise; sanayinin belirli bölgelerde yoğunlaşmasıyla aşırı fosil kaynakların kullanılması sonucu ortaya çıkan çevre kirliliğidir. Fosil kaynakların yanması sonucu karbondioksit, azot ve kükürt emisyonları (CO_2 , NO_x , SO_x) önemli değerlere ulaşmaktadır. Gelişmiş ülkeler bu iki sorundan dolayı enerji perspektifini değiştirmiş ve alternatif enerji kaynakları aramaya başlamışlardır.

Enerji üretimi için ilk olarak hafif karbonlu kaynaklar araştırılmaktadır. Doğalgaz, biyogaz ve hidrojen gibi kaynakların enerji üretiminde kullanılması hedeflenmektedir. Hidrojen fosil bir kaynak değildir; hafif karbonlardan ve suyun elektrolizi ile üretimi mümkündür. Fosil kaynakların tükenecek olmasına karşın hidrojenin geleceğin enerji kaynağı olacağı açıkça görülmektedir. Fosil yakıtların tüketiminden kaynaklı problemlerden dolayı çevreye zararsız yeni enerji kaynaklarını gündeme getirmektedir. Bu amaçla yakıt pilleri, güneş, rüzgâr ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının her birinin uygun sektörlerde uygulanabilmesi için kaynakların ve mümkün olan sektörlerde kullanımının araştırılması sürdürülmektedir.

Yakıt pilleri, alternatif kaynaklardan bir yakıt dönüştürücü yardımıyla elde edilen hidrojenin veya doğrudan hidrojenin oksijen ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucunda elektrik üreten cihazlardır.

Yakıt pilleri otomobil, uzay aracı gibi ulaşım araçlarında; cep telefonu, diz üstü bilgisayar gibi taşınabilir cihazlarda ve ev, ofis, otel ve endüstri gibi sabit uygulamalarda olmak üzere geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir.

Yakıt pilleri çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlara göre daha yüksek verimlilikle enerji üretmeleri gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenle son yıllarda ticari üretimi için de çalışmalar oldukça yoğunlaşmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Yakıt pilleri çok yüksek verimlilikleri ve düşük kirlilik seviyelerinden dolayı elektrik enerji üretimi için yanmalı motorlara cazip alternatiflerdir. Günümüzde mobil uygulamalar konusunda en uygun yaklaşım olarak polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri kabul edilmektedir. Ancak, bu membranlar nemlendirme ve 100 °C'den düşük sıcaklıklar çalışma koşullarına ihtiyaç duymaktadırlar. Son zamanlarda katı bir inorganik ve asit bileşiğinin bir araya gelmesiyle sentezlenen katı asitlerle ilgili yüksek proton iletkenlikleri ve faz geçiş davranış özelliklerinden dolayı birçok çalışma yapılmaktadır.

Katı asitler susuz proton taşıyabilme ve polimer membranlara kıyasla yüksek sıcaklık stabilitesine (~250°C) sahip olmalarıyla, yakıt pili uygulamalarında kullanılmaya imkân sağlamaktadırlar. Ancak, katı asitlerde görülen faz geçişiyle iletkenlikte 10^2 kat civarında artış görülmesine rağmen, termal bozunma sıcaklıkları ile bu faz geçiş sıcaklıklarının çok yakın olması ve suda çözünür olmaları yakıt pili uygulamalarındaki kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu konuda çalışan araştırmacılar, katı asitlerde iletkenlik ve bu iki sıcaklık üzerine çalışmalar yapmaktadır. Bu tezde ise farklı oranlarda bileşimlere sahip sezyum dihidrojen fosfat - tellürik asit kompozitleri sentezlenmiş olup Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Ray Difraksiyonu (XRD), Termogravimetry (TG), Termogravimetric Analiz (DTG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile bu kompozitlerin morfolojik yapısı, tanecik boyutu ve dağılımı ve termal özellikleri incelenmiştir. Faz geçiş sıcaklığı ile termal bozunma sıcaklığı arasındaki farkın genişletilmesi, katı asitlerin yakıt pili uygulamalarında elektrolit olarak kullanılabilirliğinin ticari boyutlara ulaşmasına olanak sağlayacaktır.

1.3 Hipotez

Yakıt pil teknolojisi bazı özelliklerinden dolayı sürdürülebilir enerji kaynakları içerisinde en göze çarpanıdır. Yakıt pilleri düşük veya sıfır emisyonla elektrik üretir ve sadece çevresel tasarruf sağlamaz aynı zamanda verimlilikte iyileşmeler (zaman, maliyet) sağlamaktadır. Bu teknoloji geleneksel yanmalı teknolojilerden iki ya da üç kat daha verimlidir.

Yakıt pilleri genellikle hücrede kullanılan elektrolit türüne bağlı olarak pek çok sınıfa ayrılmaktadır. Her bir yakıt pili çeşidinin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Düşük çalışma sıcaklığı ve katı elektrolite sahip olmasından dolayı, üzerinden en çok çalışılan yakıt pillerinden biri Proton Elektrolit Membranlı yakıt pilleridir. Bu yakıt pili çeşidinde membran iyon geçirgenliği ile performans doğrudan ilişkilidir. Aşırı su membrandan iyon geçişlerini engellerken az miktardaki su da membranın kurumasına sebep olmaktadır. Her iki durumda da üretilen enerji miktarı düşmektedir.

Son zamanlarda düşük sıcaklık yakıt pillerinde elektrolit olarak kullanılmak üzere katı asit elektrolitler geliştirilmektedir. Orta sıcaklıkta çalışan ve yüksek iletkenliğe sahip olan bu malzemeler yakıt pil teknolojisinde umut vaat eden bir aday olmaktadır. Bununla birlikte katı asitler, susuz çalışma ortamıyla nemlendirme için gerekli yardımcı ekipmanları ortadan kaldırır ve yakıt olarak saf hidrojenin dışında yüksek verimlilikte metanol kullanımına da olanak sağlar.

Katı asitlerin düşük sıcaklıkta düşük proton iletkenlik, zayıf mekanik davranışlar, suda çözünürlük ve dar süperprotonik faz sıcaklık aralığı gibi kendine özgü eksik yönleri de bulunmaktadır. Bu noksanlıkları gidermek için birçok çalışma yapılmaktadır. Ancak şu ana kadar yapılan çalışmalarda bu sorunlarla ilgili kesin çözüme ulaşılamamıştır. Katı asit elektrolit ailesinde yüksek proton iletkenlik özelliğiyle en yaygın olarak çalışılan malzeme sezyum dihidrojen fosfattır. Katı asitlerde faz geçişi ile iletkenlik yaklaşık 10^2 kat artmakta, fakat bu sıcaklığın hemen üzerinde ise bozunmaya başlamaktadır. Katı asitlerin yakıt pillerinde elektrolit olarak kullanımının yaygınlaşması için faz geçiş sıcaklığı ile bozunma sıcaklığı arasının genişletilmesi son derece önemlidir. Bu tez çalışması, CsH_2PO_4 katı asidinin yapısına zayıf bir asit olan $\text{Te}(\text{OH})_6$ ilavesi ile ısıl dayanımın artırılabilceği düşüncesi üzerine yapılmıştır.

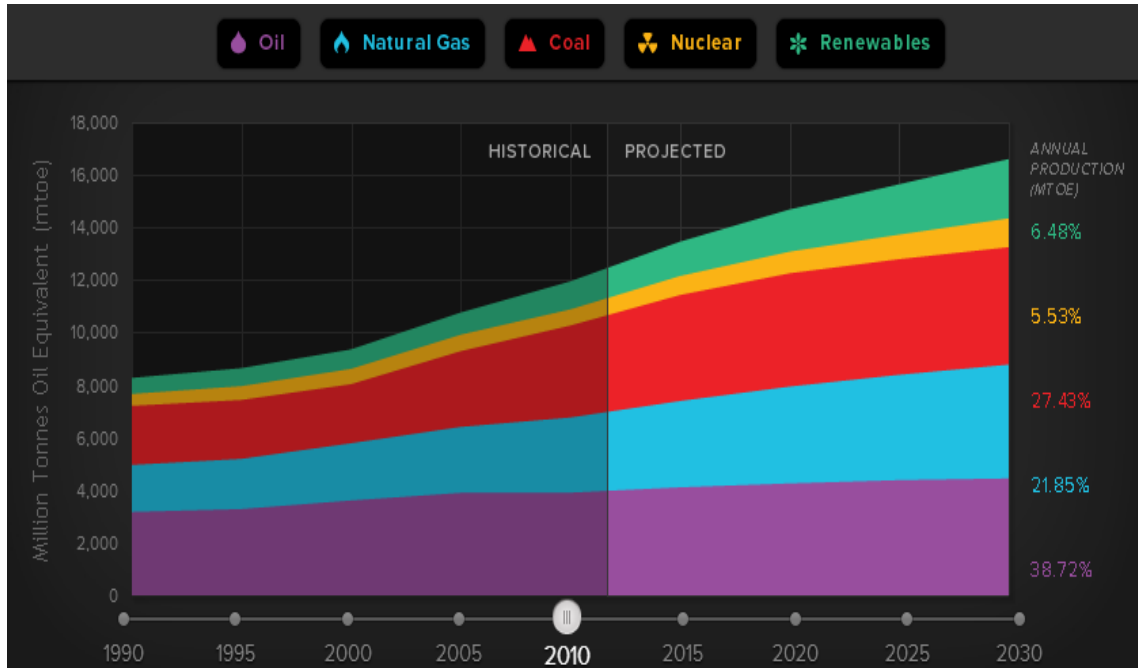
BÖLÜM 2

ENERJİ

Enerji, dünya siyasetine yön veren, sınırların çizilmesini sağlayan, ülkelerin ekonomik gelişmişliğinin göstergesi olan en temel unsurların başında gelmektedir. Yakın geçmişte yaşanan petrol savaşları olarak tanımlanabilecek Körfez ve Irak Savaşları, sanayinin enerji ihtiyacı dışında enerjinin büyük bir uluslararası bağımsızlık yönünün de olduğunu göstermektedir. Günümüzde, ülkelerin gelişmişlik seviyeleri, enerji üretim ve tüketim miktarlarıyla belirlenmeye başlanmıştır. İhtiyacı olan enerjiyi kendi kaynaklarını kullanarak üretebilen ülkeler, ekonomik açıdan gelişmiş olarak kabul edilip uyguladıkları enerji politikalarıyla, dünya siyasetine yön vermektedirler.

İnsan yaşamının vazgeçilmez bir parçası olan enerji, geçmişte olduğu gibi bugün de dünyamızda tartışılan konuların başında yer almaktadır. Enerji, ülkelerin ekonomik ve sosyal olarak gelişiminde, toplumsal refahın arttırılmasında önemli bir etken olmaya devam etmektedir.

Dünyada üretilmekte olan enerjinin % 85'i petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan elde edilmekte olup yeni rezervler bulunmadığı takdirde çok uzun sayılamayacak bir süre sonra tükenecekleri ifade edilmektedir. Bu nedenle, küresel güçlerin emrindeki sermaye grupları; teknoloji, enerji ve petrol kaynaklarının paylaşımı için büyük bir mücadele vermektedirler [1]. Enerji kaynaklarının üretim yüzdeleri geçmiş yıllar için elde edilen değerler ve gelecek yıllar için de tahmini değerler olarak Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Yakıt türüne göre enerji üretimi [2]

British Petrol (BP) ve HSBC Bank verilerine göre, bilinen üretilebilir fosil yakıt rezervlerinde petrol için 46-50 yıl arasında ömür hesaplanırken, görünür doğalgaz rezervlerinin tükenme ömrünün de 64 ile 119 yıl arasında olacağı öngörülmektedir. Kömürün ise 119 ile 176 yılda tükeneceği hesaplanmaktadır [3].

Doğal kaynakların hızla tükenmesi ve daha temiz bir dünya amaçlanması gibi nedenlerle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Kullanılan petrol ve türevi yakıtlar doğaya verdiği zarar ve tükenebilirlik açısından problem teşkil etmektedir. Bu problemlerin başında petrol türevli yakıtların ekolojik dengeye verdikleri zararlar gelmektedir. Fosil yakıtlardan elde edilen enerji türlerinde, atıklar doğrudan havaya karışmakta ve bu atıkların büyük bir bölümü, karbondioksit başta olmak üzere sera gazlarına dönüşmektedir. Karbondioksit gazı atmosferde bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tabakayı delerek yeryüzüne ulaşan güneş ışınları ise atmosfere geri dönmek istediklerinde bu tabakayı geçememekte ve yansıtılarak tekrar yeryüzüne gönderilmektedir. Bu ışınlar ise atmosfer sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Yıllık karbondioksit (CO₂) emisyon oranı her yıl artarak 2011 Kasım ayı itibari ile 2,044 ppm'ye ulaşmıştır. On senelik zaman dilimleri için verilen karbondioksit emisyon değerleri Çizelge 2.1 'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Karbondioksit (CO₂) emisyon oranları [4]

10 Senelik Süreler	Toplam Artış	Yıllık Artış
1961-1970	8,77 ppm	0,88 ppm / yıl
1971-1980	13,00 ppm	1,30 ppm / yıl
1981-1990	15,48 ppm	1,55 ppm / yıl
1991-2000	15,24 ppm	1,52 ppm / yıl
2001-2010	20,38 ppm	2,04 ppm / yıl

Dünya'daki kalkınma hızı giderek arttığı ve fosil yakıtlara bağımlılık devam ettiği için, bu artış önümüzdeki yıllarda muhtemelen daha da büyüyecektir. Bir an için bu değerin sabit kalacağını düşünssek bile, 2015-2016 yıllarında emisyon hacmi 400 ppm'i bulacak ve küresel ısınma 2 dereceyi aşacaktır [4]. Atmosferdeki CO₂ emilim miktarının yeryüzünde sebep olduğu sıcaklık artışı Çizelge 2.2 'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 CO₂ emilim miktarının atmosferde oluşturduğu sıcaklık artışı [4]

CO ₂ miktarı, ppm	Sıcaklık artışı, °C
350	1
400	2
450	3
500	4
650	5
800	6

Atmosferde meydana gelen sıcaklık artışı sonucunda:

- Kara yüzeyleri yazın etrafındaki okyanuslardan daha fazla ısınacağı için muson yağmuru artışları şiddetlenir.
- Okyanuslara daha çok karbondioksit akışı olacağından, okyanuslarda asit oranı artar ve deniz canlılarının çoğunun ölümü hızlanır.
- Denizler ve karalar çölleşmeye başlar.

- Avrupa’da sıcaklar artar ve yeşil örtüsü hasar görür.
- Orman yangınları artar ve atmosfere daha fazla CO₂ salınır.
- Sıcak günlerin sayısı artarken, aşırı sıcak günler ikiye katlanır.
- Düzensiz yağışlar olur.
- Kutupların erimeye başlaması ile deniz seviyeleri yükselmeye başlar.
- Himalaya ve benzeri dağlardaki buzulların erimesi sonucu bazı nehirler kurur ve büyük su sıkıntısı yaşanır.
- Canlı türlerinin üçte biri yok olur.

Bunların çoğu olmaya başlamıştır. Özellikle Asya’da büyük alanları ve şehirleri sular kaplamaktadır. Son ölçümlere göre takriben 2016’ya kadar atmosfer ısınması 2 dereceyi aşacaktır [4].

Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim bir tercih olmaktan çıkıp mecburiyet haline dönüşmektedir. Enerji krizinin çözülebilmesi için tüm dünyada hidroelektrik, rüzgâr, jeotermal, güneş, dalga, gel-git, biyoenerji, hidrojen enerjisi ve yakıt pilleri gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına öncelik verilmektedir. Fosil yakıt rezervlerinin tükenir kaynaklar oluşu, çevreye vermiş oldukları zararın telâfisinin mümkün olmaması ve küresel ısınma problemi gibi çevresel faktörlerde eklendiğinde, alternatif bir yakıtı duyulan ihtiyaç daha da fazlalaşmaktadır. Bu bağlamda alternatif bir yakıtın çevreyle dost, ekonomik ve farklı enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılabilir olması gerekir[5].

21. yüzyılda birçok alanda enerji üretimi için en önemli adaylardan biri yakıt olarak hidrojen kullanılan yakıt pilleridir. Yakıt pilleri içten yanmalı motorlara göre iki-üç kat verime sahip olmaları, düşük emisyonu sebep olmaları, oynar parçalarının olmaması ve kullanıma göre tasarım olanaklarına sahip olmaları gibi birçok avantaja sahiptirler [6].

BÖLÜM 3

YAKITPİLİ

3.1 Yakıt Pilinin Tarihçesi

Yakıt pili ilk defa 1838 yılında avukat ve aynı zamanda amatör bir bilim adamı olan William Grove tarafından bulunmuştur. Grove seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır.

Aynı uygulama 1802 yılında N. Gutherot tarafından da düşünülmüş ancak uygulama sonunda başarısız olmuştur. Yakıt pili “Fuel Cell” terimi ise 1889 yılında bu alanda çalışma yürüten L. Mond ve C. Longer tarafından adlandırılmıştır. Bu alandaki çalışmalar üzerinde 20. yüzyılın ortalarına kadar fazla durulmamıştır. Ancak 1959–60 yılları arasında NASA bu alanda ciddi çalışmalar yapmıştır. NASA uzay araçlarında kullanılması için yakıt pili alanında 200 araştırma yapmış ve sonunda onların isteklerini karşılayacak elektrik ve su buharı oluşturan yakıt pili üretmeyi başarmıştır. Bu üretilen yakıt pili Apollo Uzay Gemisi ve Space Shuttle gibi uzay araçlarında kullanılmıştır [7].

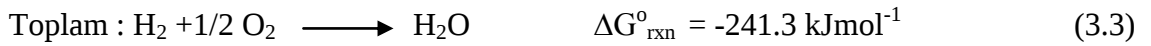
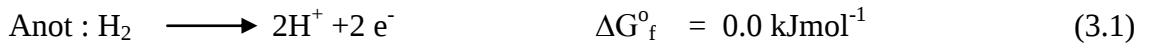
Petrol krizleri sonrası, 1980 yıllarından itibaren hidrojen enerjisi ve yakıt pilleri gelişmiş devletler tarafından büyük önem kazanmıştır. 2000'li yıllardan itibaren kullanım seçeneklerinin arttırılması, maliyetlerinin düşürülmesi, yaygın kullanıma geçilmesi ve bu teknolojinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğun olarak sürmektedir.

Yakıt pili sistemleri hem yüksek dönüşüm oranı sayesinde yüksek verime sahiptirler, hem de çevresel zararlı etkileri yoktur. Küçük güçlere olan talebin giderek artması nedeniyle, yakıt pili sistemleri yerinde üretim için güç kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bir yakıt pili sisteminin performansını ise karakterize eden başlıca iki parametre vardır. Birinci ve en önemlisi verimdir. Bu parametrenin bulunması kolaydır. İkinci parametre ise, hem tüm sistemin hem de yığının performansındaki düşüştür. Bu iki parametre, yakıt pili sistemlerinin yatırım kazancı açısından diğer mevcut teknik çözümler ile karşılaştırılmasında dikkate alınması gereken en önemli parametrelerdir [8].

Yakıt Pili Tanımı: Yakıt pilleri hidrojende bulunan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. İşlem sonunda atık olarak saf su buharı ve ısı oluşturmaktadır.

Bir yakıt pilinin çalışma prensibinin arkasındaki termodinamik itici güç, yakıtların kimyasal reaksiyonlarından gelmektedir. Toplam kimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi, hidrojen ve oksijen için verilen iki ayrı yarım hücre reaksiyonları ile tarif edilebilir [9].



Bu kimyasal potansiyel enerji, Nernst Denklemini kullanılarak bir elektrik potansiyeli veya elektromotor kuvveti ($\mathcal{E}$) ile ilgili olarak gösterilmektedir.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = -nF\mathcal{E}^{\circ}_0 \quad (3.4)$$

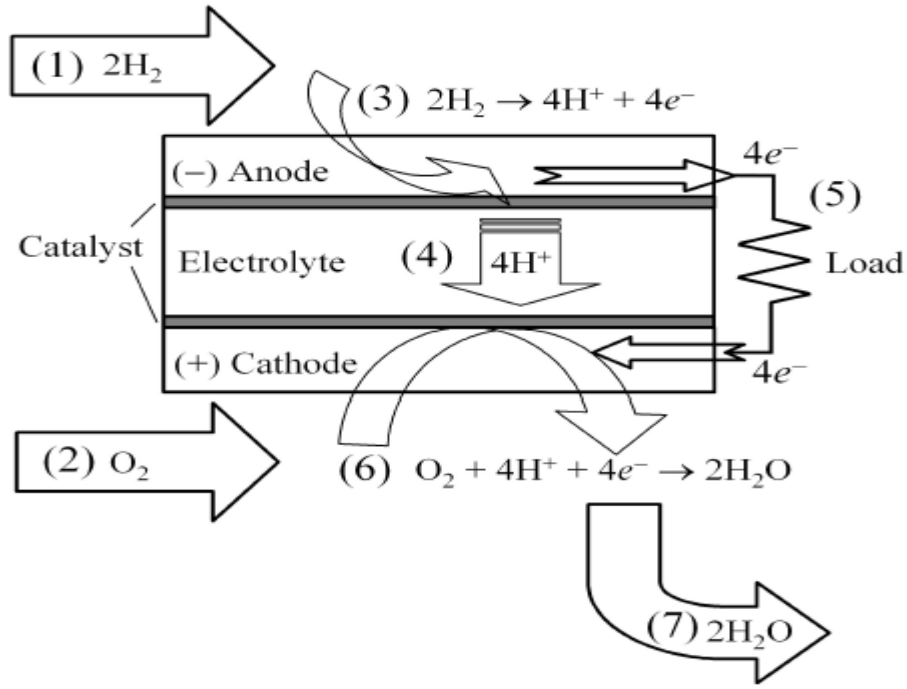
n yük taşıyıcıların stokiyometrik sayısını ve F faraday sabitini (96485 C/mol), üstsimgedeki "o" ifadesi standart hal koşullarını kapsamaktadır (25°C, 1 atm). Alt simgedeki "0" ifadesi teorik açık hücre voltajı veya Nernst potansiyeli olarak tanımlanır. Bu reaksiyon için, $\mathcal{E}^{\circ}_0 = 1.25 \text{ V}$ 'tur. Bir hidrojen/oksijen yakıt pilinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir. Yakıt pilinin çalışması toplam yedi adımda tarif edilir:

- (1) gaz yakıt (hidrojen) yakıt hücresinde anoda beslenir,
- (2) oksitleyici (oksijen/hava) katoda beslenir,
- (3) hidrojen atomları katalizör yardımıyla proton ve elektronlara bölünür,
- (4) protonlar, elektrolit vasıtası ile taşınır,
- (5) elektronlar dış bir devreden akarak elektrik akımı oluşturur,

(6) oksijen, katalizör varlığında indirgenir ve elektrolitten geçerek katot kısmına ulaşan protonlarla birleşir,

(7) katot kısmında H_2O üretilir.

Yukarıda bahsedildiği şekilde, bir yakıt pilinin çalışma prensibi basit şekilde tüm yakıt hücreleri için benzer şekildedir.



Şekil 3.1 H_2/O_2 yakıt pilinin şematik diyagramı [9]

Bir yakıt pili tipik bir pildekine benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, birçok bakımdan ayrı özellikleri bulunmaktadır. Bilinen piller bir enerji depolama aletleridir. Verebilecekleri maksimum enerji ise pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin miktarı ile belirlenmektedir. Pilin içindeki kimyasal maddelerin dönüşümü (reaksiyonu) bittiğinde pilin ömrü bitmekte yani atılmaktadır. İkincil pillerde ise kimyasallar tekrar yükleme yapılmak suretiyle rejenere edilmekte (reaksiyon geri çevrilmektedir), bu da pilin içine dış bir kaynaktan enerji yüklemek anlamına gelmektedir. Öte yandan, yakıt pili teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece sürekli olarak elektrik üretme kapasitesine sahip enerji dönüşüm aletidir. Gerçekte ise performansta zamanla azalma, korozyon, bileşenlerin ömrü gibi nedenlerle yakıt pillerinin de işletim ömürleri sınırlı olsa da uzundur.

Bir yakıt pilini oluşturan temel bileşenler anot, katot ve elektrolittir. Yakıt pili bileşenlerinde kullanılan malzemeler, pil türüne bağlı olarak yaygın olarak

değişmektedir. Bir yakıt pilinin çalışması için gerekli bileşenler ve bu bileşenlere ait örnekler Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Yakıt pilinin gerekli temel bileşenleri ve her birinin örnekleri [10-13]

Bileşen	Tanım	Örnekler
Yakıt	Kimyasal enerji kaynağı	H ₂ , metanol, etanol, metan
Oksidan	Yakıtı oksidize etmek için kullanılır	O ₂ , hava
Anot	Negatif elektrot	Cu, Ti, Pt, Pd, Ag, Grafit ve Karbon, Karma metal oksit (MMO - Ru, Ir, Pt), Pirinç
Katot	Pozitif elektrot	Pt, LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ (LSM), La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ (LSCF)
Elektro katalizör	Anot ve katotta elektrokimyasal reaksiyonları katalizler	Pt, Rh, Pd
Elektrolit	İyon geçirgen, elektron yalıtkan membran	Nafion, CsH ₂ PO ₄ , NaOH, ZrO ₂ , H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ , RbH ₂ PO ₄

3.2 Yakıt Pili Türleri

Yakıt pillerinin en yaygın altı türü bulunmaktadır. Bunlar genellikle kullanılan elektrolitlere göre kategorize edilirler. Elektrolitler, türlerine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda çalışır ve farklı iyon türlerinin taşınmasını sağlarlar. Bu altı yakıt pili çeşidi ve her birine ait elektrolit, mobil iyon, çalışma sıcaklığı ve kullanılan yakıtlar Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2 Yakıt pillerinin en yaygın tipleri ve kullanılan elektrolitler, mobil

iyon türleri, çalışma sıcaklıkları ve yakıtlar [11],[14-16]

Tür	Elektrolit	Mobil iyon Türleri	Çalışma Sıcaklığı	Yakıtlar	Verimlilik	Güç Yoğunluğu
Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMFC)	Polimer	H_3O^+	80-100°C	H_2, CH_3OH	35- 55 %	3,8-13,5 kW/m ²
Alkali Yakıt Pili (AFC)	NaOH veya KOH	OH^-	50 -200 °C	H_2	45 - 60 % , yakıt pilleri tarafından üretilen buhar, türbin kanallarından geçerek daha fazla elektrik üretilmesi 70 %	0,7- 8,1 kW/m ²
Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	H_3PO_4	H^+	160-210 °C	H_2	40 - 50 %	0,8 – 1,9 kW/m ²
Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC)	Na_2CO_3 veya K_2CO_3	CO_3^{2-}	650 °C	Hidrokarbonlar, CO	50 - 60 % , yakıt piller tarafından üretilen buhar türbin kanallarından geçerek daha fazla elektrik üretilmesi 70 %	0,1 – 1,5 kW/m ²
Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	ZrO_2 veya YO_2	O^{2-}	500-1000 °C	Hidrokarbonlar, CO	50 - 65 % , yakıt piller tarafından üretilen buhar türbin kanallarından geçerek daha fazla elektrik üretilmesi 75 %	1,5 – 5,0 kW/m ²
Katı Asit Yakıt Pili (SAFC)	CsH_2PO_4 , LiH_2PO_3 , RbH_2PO_4 , KH_2PO_4 , vb.	H^+	200-300 °C	H_2	40 - 45 %	1- 4 kW/m ²

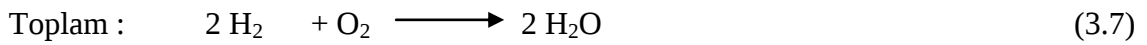
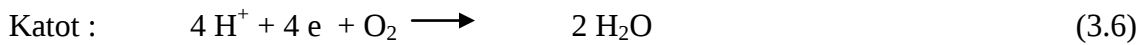
3.2.1 Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMFC)

Bu tip yakıt pillerinde elektrolit olarak ince ve iyon iletebilen polimer bir zar kullanılmaktadır. PEMFC'lerin önemli özellikleri daha fazla güç yoğunluğu, küçük hacim ve düşük ağırlığa sahip olmalarıdır.

İlk PEM tipi yakıt pili 1950'li yıllarda yardımcı güç olarak General Electric Company tarafından 1 kW çıkışlı bir PEMFC'nin uzay araçlarında kullanılmak üzere yapılmıştır [17],[18]. Yan ürün olarak üretilen saf su da astronotlar tarafından içme suyu olarak kullanılmıştır [19]. PEM yakıt pilleri, uygun boyutları ve düşük çalışma sıcaklıkları gibi özelliklerinden dolayı otomotiv ve sabit güç kaynaklarına alternatif olarak uluslararası bir ilgi kazanmaktadır [20],[21].

Örnek bir PEMFC şeması Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Şekilde hücreye ait; gaz difüzyon tabakası, anot, katot, elektrolit ve katalizör görülmektedir. PEMFC'de de diğer yakıt pillerinde olduğu gibi, yakıt pili modülü gaz geçirgenliği yüksek ve elektrolitle temasta olan iki elektroda sahiptir ve gaz yakıtı anottan sürekli beslenirken oksitleyici gaz da katottan sürekli olarak beslenmektedir. PEMFC elektrot reaksiyonlarında ise yakıttan gelen H_2 anotta H^+ iyonuna dönüşür. H^+ iyonları polimer membrandan geçerek katotta O_2 ile birleşerek su oluşturur.

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıda verilmektedir:



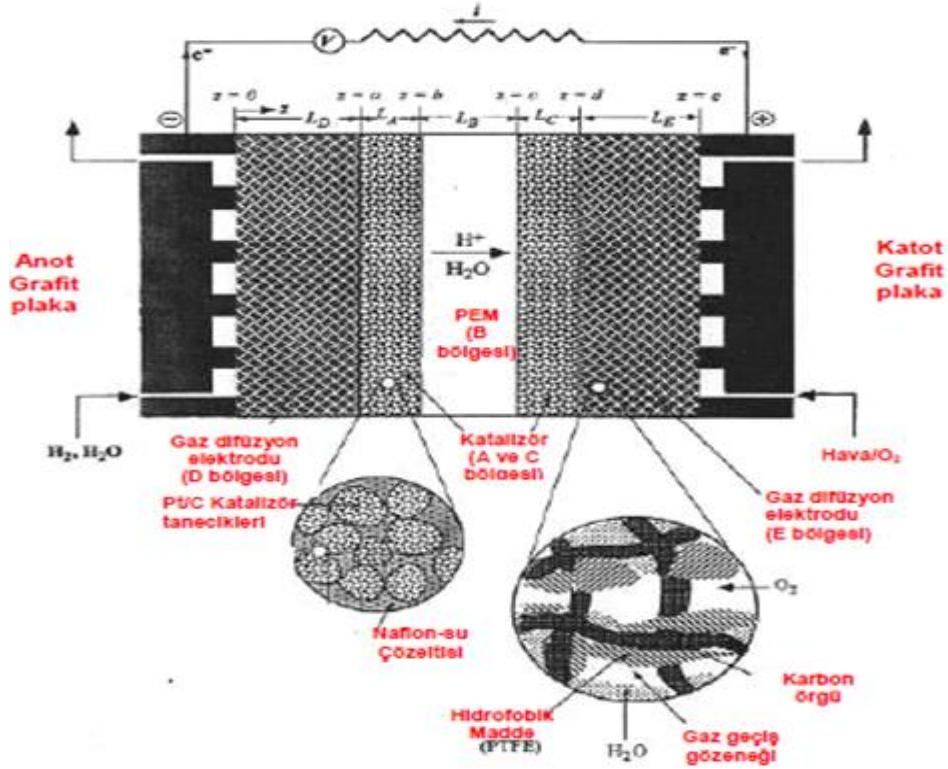
PEM yakıt pilleri 80 °C sıcaklıkta çalıştılarından ve bu sıcaklık, gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için düşük olduğundan elektrotlar ince platin tabakalar ile desteklenmektedirler.

PEM yakıt pillerinin otomotiv sektöründe kullanımını sağlayan önemli avantajları; küçük boyutta uygulanabilir olmaları, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleridir. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, % 35-55 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt pillerini otomotiv sektöründe tercih edilir konuma getirmektedir.

Günümüzde 50 kW'lık güç üreten PEM yakıt pilleri piyasada satılmakta olup, 250 kW'a kadar güç üretimi yapan yakıt pilleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Bu teknolojinin geniş bir kullanım alanına sahip olabilmesi için, birkaç engelin ortadan kaldırılmasına yönelik çalışmalar sürmektedir. Katı membrandan oluşan bu yakıt pillerinde membranın iyon geçirgenliği ve dolayısı ile performansı, membranın nemliliği ile önemli ölçüde ilişkilidir. Aşırı su, membrandan iyon geçişlerini engellerken az miktardaki su da membranın kurumasına sebep olmaktadır. Her iki durumda da güç çıkışı düşmektedir. Bu yüzden, membranın belirli bir nem seviyesinde tutulması gerekmektedir. Bu amaçla, genellikle sisteme hidrojen ve hava bir nem ünitesinden geçirilerek gönderilir. Bu nem seviyesinin denetlenmesi ve sağlanması için sistemde genellikle su yönetimini sağlayan üniteye yer verilmesi gerekmektedir. Ayrıca membran üzerinde katalizör olarak soy metallerin kullanılması (genellikle platin) maliyeti arttırmaktadır. Platin katalizör karbon monoksit (CO) ile kolayca zehirlenmektedir ve membran metalik bipolar levhaların korozyonundan kaynaklanan metal iyonlarına karşı hassastır. Karbon monoksit düzeyi 10 ppm'i geçmemelidir. Bu olumsuz durum, PEM yakıt pilleri için yakıtta yer alabilecek karbondioksitin ayrıştırılmasını gerektirmektedir. Bu ise ilave süreç ve maliyete neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, bu problem üzerinde yapılan çalışmalar son hızıyla devam etmektedir. Bazı tasarımlarda karbon monoksit duyarlılığı çok az olan platin/rutenyum katalizörler kullanılarak bu sorun giderilmeye çalışılmaktadır [22-25].

PEM yakıt pili, sahip olduğu bu dezavantajlara rağmen, polimer elektrolitlerin yüksek iletkenliği ve yeterli mekanik özelliklerinden dolayı otomotiv güç sistemleri için tercih edilen sistemlerdir.



Şekil 3.2 PEMFC çalışma prensibi [26]

3.2.2 Alkali Yakıt Pili (AFC)

Geliştirilen ilk yakıt pili tipi olup, NASA tarafından elektrik ve içme suyu sağlamak için uzay programlarında kullanılmıştır. Bu yakıt pillerinin iki türü bulunmaktadır:

1. Sabit elektrolitli AFC: Elektrolit olarak KOH ile doyurulmuş asbest membran kullanılmaktadır.
2. Çevrimli elektrolitli AFC: Bu türde KOH çözeltisi sürekli olarak çevrilmektedir.

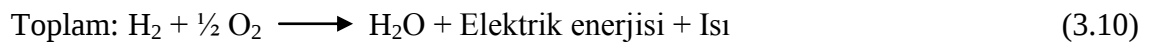
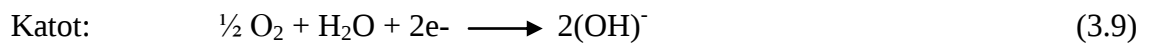
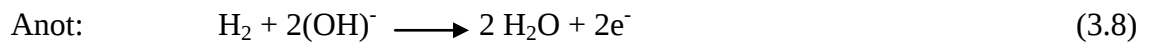
Çevrimli sistemlerde elektrolitler elektrotlardan geçen gaz kaçağına karşı kullanışlı bir engel görevi görmektedir. Elektrolit temizleme ortamı olarak da kullanılabilir. Biriken safsızlıklar ve karbonatlar kolayca uzaklaştırılabilir. En önemli avantajı ise elektrolitin soğutma ortamı ve su uzaklaştırma aracı olarak kullanılmasıdır. Girdiler bu sistemlere sürekli beslenebilir; ancak zamanla safsızlıkların (karbonat) birikmesi söz konusu olduğundan elektrolit içindeki gazların geçtiği yol izlerinin ve gözeneklerin tıkanmasına yol açmaktadır. Bu safsızlıkların periyodik veya sürekli olarak elektrolitten uzaklaştırılması gerekmektedir.

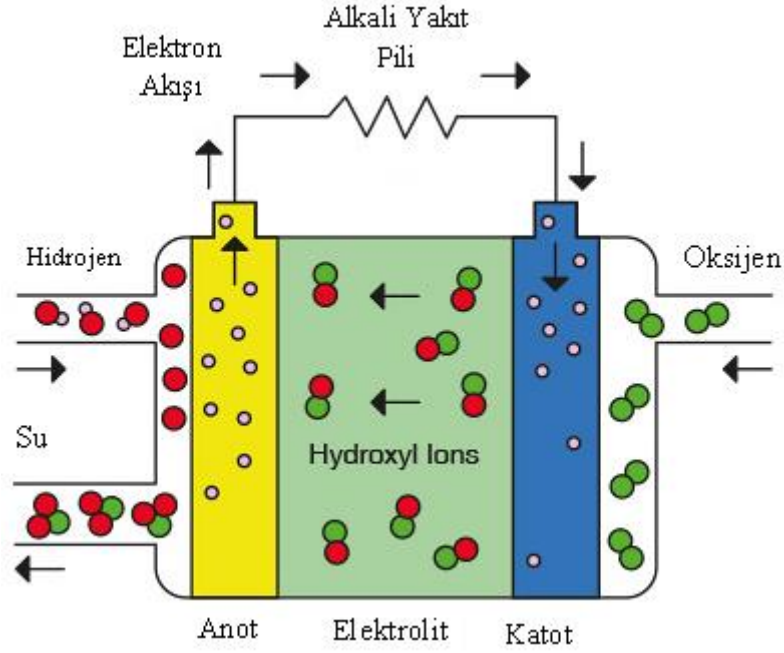
Alkali yakıt pillerinde elektrolit olarak alkali potasyum hidroksit kullanılır. İnert bir matris içinde yer alan alkali hidroksit (KOH ya da NaOH) sulu çözeltisi elektrolit olarak

kullanılmaktadır. Sıklıkla elektrolit olarak KOH kullanılmaktadır. Kullanılan KOH'in derişimine bağılı olarak çalışma sıcaklığı 120 °C'den az ya da 250 °C'den fazla olabilmektedir. AFC'de yüksek sıcaklık uygulamalarında (250°C) ağırlıkça % 85 KOH, düşük sıcaklık uygulamalarında ise (<120°C) ağırlıkça %35-50 KOH içeren çözeltiler kullanılmaktadır. Fakat çoğunlukla kullanılan alkali yakıt pilleri düşük çalışma sıcaklığı (23-70°C) için tasarlanmaktadır. Bu sıcaklıklardaki verimleri %60'lara kadar çıkmaktadır. Ayrıca bu yakıt pilleri tarafından üretilen buhar, türbin kanallarından geçerek daha fazla elektrik üreterek verimliliği % 70'e kadar çıkarabilmektedir [27].

Bu yakıt pili genellikle 300 W ile 5 kW arasında güç kullanımına gerek duyan sistemler için kullanılmaktadır. Alkali yakıt pilleri çok yüksek güç yoğunluğu sağlamalarına karşın, sıvı elektrolitin kullanımıyla ortaya çıkan bazı sorunlarla karşılaşmaktadırlar. Anot olarak kullanılan Ni ve katot olarak kullanılan Ag katalizörler ile güç üretimi düşüktür. KOH elektrolitin sirküle edilme ihtiyacı (çevrimli elektrolit) ve CO₂ zehirlenmesine aşırı duyarlılığı mobil uygulamalar için pratik değildir. Alkali yakıt pili oksitleyicide yada yakıtta bulunan karbondioksit karşı oldukça duyarlıdır. Çünkü karbondioksit, elektrolitte yer alan potasyum hidroksit ile tepkimeye girerek elektrolitin tıkanmasına sebep olan karbonatın (K₂CO₃) oluşmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda elektrolitin iletkenliği düşmektedir. Sıvı elektrolitli alkali yakıt pilleri yüksek ölçüde saflaştırılmış oksijen ve hidrojen ile beslenmelidir. Bu tür yüksek saflıkta oksijen kullanımı özellikle sıvı elektrolit kullanan alkali yakıt pilinin elektrik üretim maliyetini artırmaktadır.

Alkali yakıt pilinin çalışma prensibi ise genel olarak diğerlerine göre farklılık göstermemektedir. Yakıt olarak gönderilen hidrojen molekülleri anotta elektron vererek, hidrojen iyonlarına dönüşür. Bu iyonlar elektrolitten geçerken, elektronlar ise dış bir devre üzerinden katota ulaşırlar. Burada; hidrojen iyonları, oksijen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile reaksiyona girerek devreyi tamamlarlar. Reaksiyon sonunda su açığa çıkar.





Şekil 3.3 Bir alkali yakıt pilinin genel işletim prensibi [28]

Hidroksil iyonları elektrolitte iletkenliği sağlamaktadır. Ancak anotta önemli oranda oluşan suyun bir kısmı katot kısmına doğru hareket ederek elektroliti seyreltebilmektedir. Bundan dolayı hücre iletkenliğini azaltarak performansının düşmesine yol açmaktadır. Bu problemi çözmek için iki farklı yöntem mevcuttur. Söz konusu yöntemlerden biri, elektrolitin sirküle edilmesiyle suyun ve ısıнын uzaklaştırılmasıdır. Diğer yöntem ise su buharının taşınabilmesini sağlayacak biçimde hidrojen gazının sirküle edilmesidir. Bu prosesler oldukça pahalı olduğundan AFC teknolojisi üzerinde geçmişte sürekli bir gelişme sağlanamamıştır.

Son zamanlarda alkali yakıt pilleri ile ilgili ticari beklentiler geliştirilen bi-polar tabaka versiyonu teknoloji ile artmaktadır. Yakıt hücrelerinin temel bileşenlerinden biri olan bipolar plakalar, yakıt hücresi yığınının ağırlıkça %80 ve maliyet olarak %45' ini oluşturmaktadır. Bipolar plakalar, reaktanların aktif yüzey alanlarına dağıtılması, yığın içinde birim hücreleri birbirinden ayırması, ısıнын ve oluşan suyun aktif alanlardan uzaklaştırılması, akımın hücreden hücreye taşınması ve reaktan gazların nemlendirilmesi gibi birçok önemli göreve sahiptirler. Bipolar plaka malzemesi olarak, elektro-grafit, karbon-karbon kompozit, metal levha, grafit-polimer kompozitler kullanılmaktadır. Grafit-polimer kompozit bipolar plakalar yüksek korozyon direnci göstermektedirler. Üretim maliyetinin düşük olması ve seri üretime uygun olması bipolar plaka üretiminde grafit-polimer kompozitlerinin kullanımını cazip hale

getirmektedir. Bu teknoloji sahip olduğu özellikleri sayesinde önceki tek tabaka versiyonlardan çok daha üstün bir performansa sahiptir [27].

Bir diğeri ilginç gelişme ise sıvı yerine katı olan anyon-değişim membranlarının kullanılmaya başlanmış olmasıdır. Bu katı elektrolitler sayesinde sızıntı önlenmiş ve korozyonun etkisi azaltılmıştır. Bu gelişme ile birlikte AFC'ler üzerine çalışmalar yeniden popüler hale gelmiş olup araştırmacılar katı elektrolit (örneğin: polimerik anyon değiştirici membranlar) alkali yakıt pilleri ile çalışmalar yapmaktadırlar. Bu yakıt pillerinde çalışma koşulları altında yüksek kimyasal kararlılıkla uygun iyonik iletkenlik (25°C 'de $0,0122 \text{ Scm}^{-1}$) elde edilmektedir. Bu teknoloji ile birlikte katalizörlere ve saf hidrojene ihtiyaç duyulmamaktadır. Metanol gibi yakıtlar hidrojene göre daha yüksek hacimsel yoğunluğa sahip kolay depolama ve taşıma avantajına sahiptirler. Üretim maliyeti de sıvı elektrolitli alkali yakıt pillerine göre daha düşüktür [29].

Alkali yakıt pilinde katalizör olarak nikel, gümüş, metal oksitler ve soy metaller kullanılabilir. Isı ve elektriğin birlikte üretildiği "birleşik üretim" anlamına gelen kojenerasyon, ısı tüketimi olan yerlerde kullanılan ve aynı yakıt kaynağından daha fazla kullanılabilir enerji açığa çıkartan bir sistemdir. Elektrik üretici için hareketlendirici olarak yanmalı motorları, yani dizel veya gaz motorlarını ve bunun yanında gaz tribünlerini kullanan bir sistemdir. AFC'lerde bu sistem kullanılmaktadır. Ancak çoğu alkali yakıt pilinin düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ise bu tür yakıt pillerinin kojenerasyon sistemleri ile entegre edilmesini sınırlandırmaktadır [30],[31].

3.2.3 Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)

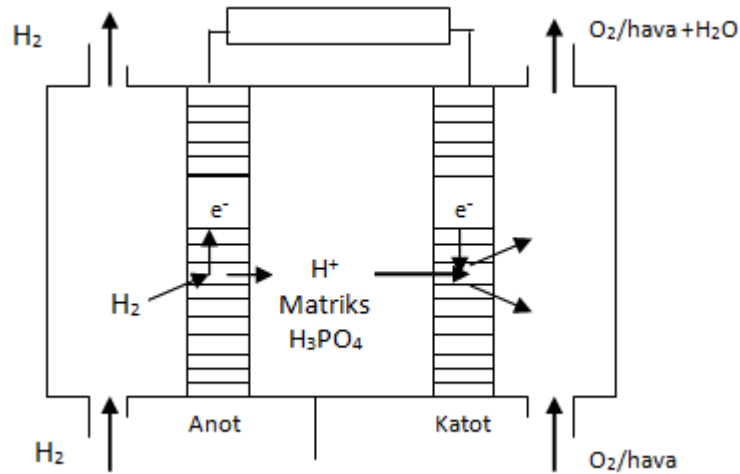
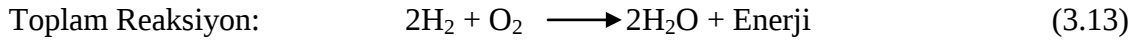
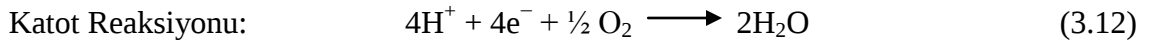
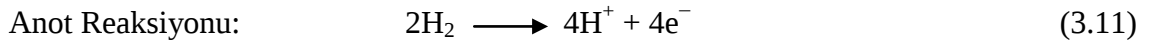
Fosforik asitli yakıt pillerinin bu ismi almasının sebebi elektrolit olarak fosforik asit kullanılmasıdır. Elektrolitin inert matrisi silisyum karbürdür ve içinde % 100 sıvı fosforik asit yer alır. PAFC'ler en olgun yakıt pili teknolojisidir ve modern yakıt pillerinin ilk nesli olarak kabul edilmektedir. Hali hazırda ticari kullanım bakımından (AFC'den sonra) ikinci sıradadırlar. Bu tip hücreler tipik olarak sabit güç üretimi için kullanılmakla birlikte şehir otobüsleri gibi büyük araçlara güç sağlamak için de kullanılmaktadır.

PAFC'ler fosil yakıtlardaki safsızlıklara ve CO_2 gibi atık gazlara karşı oldukça toleranslıdır. Tipik çalışma sıcaklık aralığı $150\text{--}220^{\circ}\text{C}$ civarındadır. Normal çalışma şartlarında, sadece elektrik üretimi söz konusu olduğunda verim %37–42 arasındadır. Yüksek sıcaklıkta çalışması sayesinde kojenerasyon sistemleri ile entegre edilebilmekte

ve bu durumda verimliliği ısı ve elektriğin birlikte üretilmesiyle %70'lere kadar ulaşabilmektedir. PAFC karbondioksitten etkilenmediği için, kullanılan yakıtta karbondioksitin bulunması sorun olmamaktadır. Ancak PAFC'in bazı dezavantajları vardır [32-34]:

- (1) Pahalı platin katalizörlere ihtiyaç duyarlar.
- (2) Yakıt pillerinin diğer türleri ile karşılaştırıldıklarında düşük akım ve güce sahiptirler.
- (3) Güç yoğunluğunun az olması nedeniyle hacim ve ağırlık olarak büyüktürler.
- (4) Aşındırıcı sıvı elektrolit, karmaşık sistem dizaynı gerektirir ve bu durum kullanım süresi ve maliyeti olumsuz etkiler.

Şekil 3.4'te fosforik asit yakıt pili şematik olarak gösterilmektedir. Bu yakıt pili için yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.4 Fosforik asit yakıt pilinin şematik gösterimi [35]

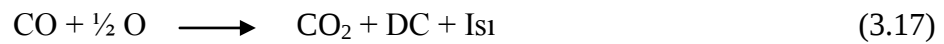
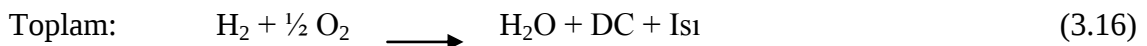
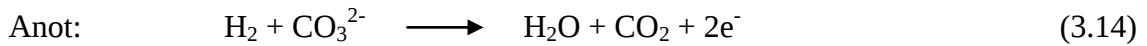
3.2.4 Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC)

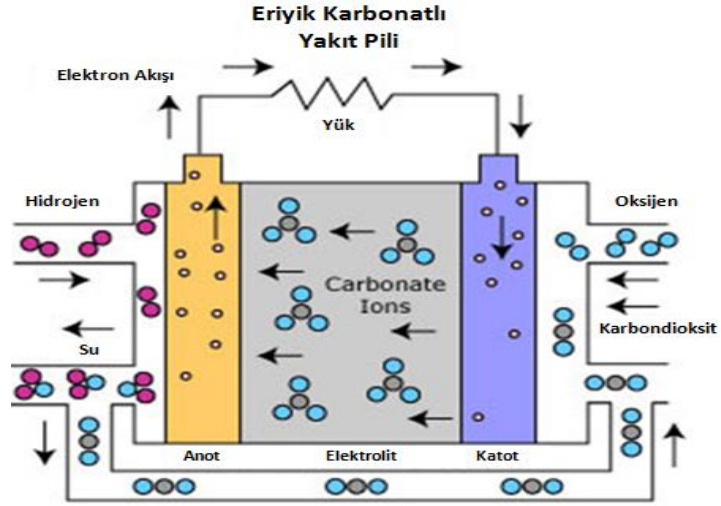
Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili, PEMFC ve PAFC'in sınırlı olan çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiş bir sistemdir. Bu tip yakıt pilinin elektroliti; lityum, sodyum ve potasyum karbonatların kombinasyonundan oluşur. Daha çok yakıt olarak doğal gaz kullanılmakta ve özellikle enerji santrali, endüstriyel ve askeri uygulamalarda tercih edilmektedir.

Çalışma sıcaklığı 600-700°C aralığındadır ve ikinci jenerasyon yakıt pillerindendir. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeni ile hücre reaksiyonlarında pahalı olan değerli metal katalizörlere ihtiyaç duyulmaz. Alkali, fosforik asit ve polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinin aksine MCFC'ler yakıtların hidrojene dönüştürülmesi için bir dış iyileştiriciye ihtiyaç duymamaktadır. MCFC'lerin yüksek çalışma sıcaklığından dolayı bu yakıtlar iç iyileştirme olarak anılan bir prosesle hücrenin kendisi tarafından hidrojene dönüştürülmekte ve bu durum da maliyetin düşmesine neden olmaktadır. MCFC'lerin fosforik asit yakıt hücrelerine kıyasla önemli maliyet avantajı sağlamasının bir diğer nedeni de bu hücrelerin sahip olduğu yüksek verimliliğidir. Zira eriyik karbonat yakıt pilleri %60'a varan verim değerlerine ulaşabilmektedir. Hücrede açığa çıkan ısı buhar türbinlerinde veya kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilecek kadar yüksektir. Verim, kojeneratif uygulamalar halinde ise % 70'lere kadar çıkabilmektedir [36].

Eriyik karbonat yakıt pilleri karbon monoksit ve karbondioksit zehirlenmesine karşı dayanıklıdır. Bu yüzden söz konusu hücreler kömürden üretilen gaz yakıtlar için çekici hal almaktadır. Bu yakıt hücreleri diğer yakıt hücresi çeşitlerine kıyasla safsızlıklara karşı daha dirençlidir [37].

MCFC'lerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Şekil 3.5'te de genel çalışma prensipleri gösterilmektedir.



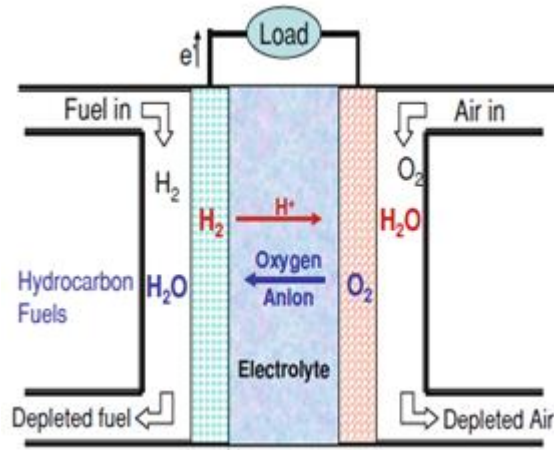


Şekil 3.5 Eriyik karbonat yakıt pilinin genel çalışma prensibi [38]

Bu sistemlerde meydana gelen sorunların temelinde termal yalıtkanlığa sahip olan malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozunarak karbonlaşmaları ve yakıt pili yığınları arasında kısa devre oluşturmalarıdır. Bu da yüksek sıcaklık korozyon kararlılığının ve hücre bileşenlerinin ömrünün azalmasına neden olmaktadır. Dezavantajlardan bir diğeri de hücrenin destek malzemesi olarak metalik malzemelerin kullanılmasının gerekliliğidir. Yüksek sıcaklıklar özellikle mekanik kararlılık gibi ömrü etkileyen malzeme sorunlarını arttırmaktadır. MCFC'lerinin ticarileşmesi için teknik problemlerinin çözülmüş olması gerekmektedir [39].

3.2.5 Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)

Bu yakıt pilinde elektrolit olarak genellikle zirkonyum oksit (ZrO_2) kullanılmaktadır ve buna molce %8-10 itriyum oksit (Y_2O_3) ilavesi ile yalıtkan olan zirkonyum oksite iletkenlik kazandırılmaktadır. Bu tür metal oksitlere seramik denildiğinden katı oksitli yakıt pilleri seramik yakıt pilleri olarak da bilinmektedirler. Elektrolitteki iyonik iletim oksijen iyonları ile sağlanmaktadır. Tipik bir katı oksit yakıt pili Şekil 3.6'da gösterilmektedir [40].

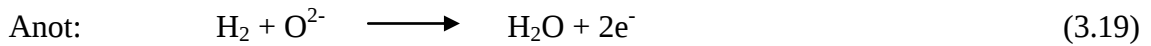


Şekil 3.6 Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi [41]

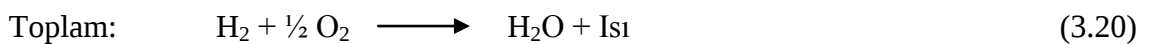
Katı oksit yakıt pilli katodunda meydana gelen reaksiyon (3.18)'te verilmektedir. Oksijen katotta indirgenerek oksijen iyonlarına dönüşmektedir.



Anotta ise, oksijen iyonları hidrojen ile tepkimeye girerek su ve elektronları oluşturmaktadır. Katı oksit yakıt pili anodunda meydana gelen reaksiyon (3.19) verilmektedir.



Anot ve katottaki reaksiyonlar gerçekleşirken serbest kalan elektronlar anottan katoda dış devre aracılığıyla geçerek elektrik akımı üretirler. Hücrede meydana gelen toplam reaksiyon ise (3.20)'de verilmektedir.



SOFC'ler yüksek sıcaklıklarda ($600-1000^\circ C$) çalışmakta ve bu yüzden pahalı katalizör kullanımına da gerek duymamaktadırlar. Katı elektrolit çok kararlı olduğundan çalışma

koşullarında diğer elektrolitlerde görülen sorunlarla karşılaşmamaktadır. Yapıda sıvı faz olmamasından dolayı ara yüzey ve gözeneklerden su taşması gibi sorunlarla da karşılaşmamaktadır [42].

Katı oksit yakıt pillerinde verim % 50–65 arasındadır. Sistemin atık ısının yüksek sıcaklıkta olması nedeniyle bu ısı da elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Kojeneratif uygulamalar halinde ise verim % 75 seviyelerine çıkmaktadır.

Bu yakıt pilleri hidrokarbon yakıt çeşitlerinin kullanılmasına izin vererek iyi bir yakıt esnekliği sunmaktadırlar. SOFC'lerde yan işletim sistemleri kullanılmaktadır [43]. Bu piller için karbon monoksit bir yakıt olduğundan ve zehir etkisi göstermediğinden dolayı karbon monoksit giderici sisteme gerek duyulmamakta, sadece bir ön yakıt iyileştirme (kısmi hidrojen ve metanlaştırma) işlemi uygulanmaktadır. Metandan hidrojen üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntem kısmi oksidasyondur.

Kısmi oksidasyon yönteminde; yakıt, stokiometrik orandan daha az miktarda oksijen ile reaksiyona sokulmaktadır. Metanın kısmi oksidasyonu 1200-1300°C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Katalizör kullanımı ile reaksiyon daha düşük sıcaklıklarda da gerçekleşebilmektedir. Reaksiyon ekzotermik olarak gerçekleştiğinden, üretilen ısının uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu metot genellikle ağır hidrokarbonlar ve yağ halindeki yakıtlar için geliştirilmiştir. Reaksiyon için gereken ısı, yakıtın bir kısmının oksitlenmesi ile elde edilmektedir. Kısmi oksidasyon yönteminde denklem (3.21)'de verilen reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Kısmi oksidasyon metodu, fuel-oil ve dizel gibi daha ağır yakıtları da kullanabilmektedir. Hızlı bir prosestir, küçük reaktör hacimleri yeterlidir ve işletmeye alınması hızlıdır. Kısmi oksidasyon prosesi daha hızlı olduğu için yakıt pilinin daha hızlı devreye alınmasını sağlar. Fakat hidrojen üretim sürecindeki düşük ayrıştırma verimi kısmi oksidasyon metodunun en zayıf yanıdır [44],[45].

Bu yakıt pillerinde bazı dezavantajlar da bulunmaktadır. Örneğin, yüksek sıcaklık korozyon kirliliğine ve hücre bileşenlerinin ömrünün azalmasına neden olmaktadır. SOFC'in gelecek yıllarda başarıyla ticarileştirilmesi ise düşük maliyetli ve modülü değişmeden 5-10 yıl çalışabilen sistemlerin geliştirilmesine bağlıdır.

3.2.6 Katı Asit Yakıt Pili (SAFC)

Katı asit yakıt pilleri, son zamanlarda bilim ve teknoloji dünyasında gelişmekte olan yeni jenerasyon yakıt pilleridir [46]. Diğer yakıt pillerinde olduğu gibi katı asit yakıt pilleri kimyasal yakıtlardan doğrudan elektrik üretiminde muazzam çevresel faydalar sunmaktadır [14].

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin genellikle mobil uygulamalar için en uygun yaklaşım olduğu kabul edilmektedir. Ancak bu membranların çalışma sıcaklıklarının 100 °C'den az olması ve nemli ortama ihtiyaç duyması en büyük dezavantajlarından. Katı asitler, PEMFC'lere kıyasla bazı popüler avantajlara sahiptirler. Çalışma sıcaklıkları nispeten yüksektir (100-250°C) ve susuz proton iletkenliği sergileyebilmektedirler [47].

Katı asit bileşiklerinin yüksek proton iletkenliği ve faz geçiş davranışı nedeniyle bu maddeler ile ilgili yapılmış ve hala yapılmakta olan birçok araştırma mevcuttur.

Katı Asitler:

Katı asitler veya asit tuzları, normal bir tuz ve normal bir asit arasındaki özellikleri sergilemektedirler. Bu asitler genellikle hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanmış alkali bir metal ve tetrahedral oksi anyonlardan oluşur. Genel formülleri aşağıdaki gibidir:

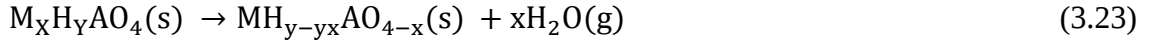
$$M_a(AO_4)_c, (M = \text{Li, K, Rb, Cs, NH}_4; A = \text{S, Se, P, As}) \quad (3.22)$$

M bir değerli veya iki değerli katyon, XO_4 bir tetrahedral oksi anyon ve a, b, c tam sayılardır. Katı asitleri oluşturmak için bilinen tüm olası tetrahedral oksi-anyonlar ve katyonlar Çizelge 3.3'te listelenmektedir [47].

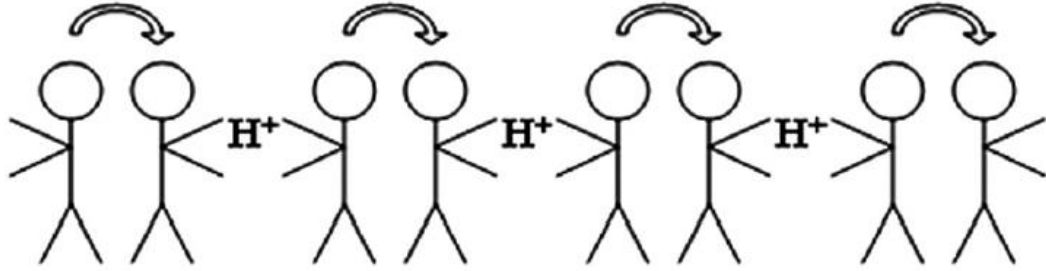
Çizelge 3.3 Katı asit katyonlar ($M^{1,2+}$) ve tetrahedral oksi-anyonlar($XO_4^{2,3,4-}$) [47]

Katyonlar	Tetrahedral Oksianyonlar
M^+ $Li^+, Na^+, K^+, Tl^+, Rb^+, NH_4^+, VO^+, Cs^+$	XO_4^{2-} $SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, TeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$
M^{2+} $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}$	XO_4^{3-} $PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}, NbO_4^{3-}, MnO_4^{3-}, SbO_4^{3-}$
	XO_4^{4-} SiO_4^{4-}, GeO_4^{4-}

Bu malzemeler oda sıcaklığında düşük proton iletkenlik sergilerken belli bir sıcaklıkta faz geçişi ile birlikte proton iletimleri aniden birkaç kat artmaktadır. Proton iletimindeki bu ani değişikliğin mekanizması ile ilgili literatürde iki görüş yer almaktadır. İlk olarak, Ortiz [48] ve Lee [49] malzemedeki su kaybıyla iletimdeki artışa termal bir bozunma reaksiyonunun sebep olduğunu ve burada oluşan suyun elektrolit malzeme içindeki proton hareketinden sorumlu olduğunu ifade etmektedirler. Mekanizma aşağıdaki gibidir [47]:



Bu konu ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda da proton iletimindeki artış, malzemede meydana gelen faz değişimine dayandırılmaktadır [50],[51]. Bu teoriye göre, 130°C üzerinde bir sıcaklıkta (malzemeye göre bu sıcaklık değişmektedir), malzeme yüksek sıcaklıkta yapısal bir değişime uğrayarak süperprotonik faza geçer. Bu aşamada oksianyonlar kristal kafes içinde daha yüksek dönme serbestliği kazanırlar. Bu kafes yeni düzeninden dolayı oksianyon gruplar arasında hidrojen bağında bir bozukluğa yol açar ve olası hidrojen bağlarının kombinasyonunu artırır. Tüm olası hidrojen bağları arasında sadece bunlardan bir kısmı kafesin proton boşluğu arasında taşınmak için seçili protonları tutar. Bu iletim mekanizması "Grotthus Mekanizması" olarak bilinir ve Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Bir proton yükü, bir baştan diğer başa basit bir hidrojen bağlanması geçişine dayanan Grotthus mekanizmasıyla hareket eder [52].



Şekil 3.7 Grotthus iletim mekanizması

Katı asitler kristal yapıda malzemelerdir. Bu malzemeler özellikle yüksek sıcaklıklarda süperprotonik halde yumuşak mekanik (kırılganlık) özelliklere sahiplerdir. Bunun sonucunda sağlam ve ince bir elektrolit yapı imal etmek zor olmaktadır. Ayrıca, bu malzemelerin suda çözünür olması ve süperprotonik faz geçişi ile bozunma sıcaklıklarının birbirine yakın olması en önemli dezavantajlarından [53].

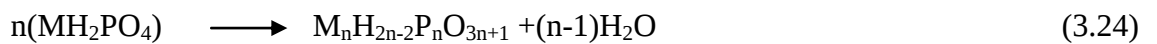
Katı asitlerin düşük sıcaklıklarda yapıları düzenlidir. Daha yüksek sıcaklıklarda bazıları susuz proton taşıma özelliği sergileyen düzensiz yapılara geçiş yapmaktadırlar. Bununla

birlikte geleneksel polimer membran malzemeler ile karşılaştırıldığında, katı asitler bazı ilginç özellikler göstermektedirler. Katı asit elektrolitler nispeten yüksek çalışma sıcaklıkları sebebiyle polimer membranlara göre daha az miktarda değerli katalizörle ya da 100°C'nin altında etkin olmayan daha ucuz katalizörlerle birlikte kullanılabilirler. Katı asitler, membranların aksine nemlendirme olmadan da protonları iletirler ve hidrojen ile oksijen gazları için çok iyi sızdırmazlığa sahiptirler. Açık devre voltajları da nispeten düşüktür [54].

Proton İletim Mekanizması: Yakıt pilleri ve pillerde kullanılan elektrolitler yüksek iyonik iletkenliğe ve hiç ya da az elektronik iletkenliğe sahiptirler. Bu nedenle iyonik iletkenlik; özellikle de proton iletkenlik, katı asitler malzemelerde beklenen en önemli özelliktir. Son zamanlarda, yüksek proton iletkenliği ve/veya süperprotonik iletkenlik gösteren katı asitler özellikle ilgi konusu olmaktadır. Bugüne kadar katı asitlerde bilinen tüm süperprotonik davranışlar bir katı-katı, düzenli-düzensiz faz geçişi sonucu gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu geçişleri ve süperprotonik davranışı karakterize etmek için yapılmış birçok çalışma mevcuttur.

Katı asitlerin yüksek sıcaklık fazında proton iletim mekanizması iki etkili modelle açıklanmaktadır:

Birincisi, yüksek sıcaklıklarda kısmi bozunma sonucu bileşiklerin kısmi fosfat polimerizasyonuna (yoğunlaştırma) uğramasına dayandırılmaktadır [55]. Denklem (3.24)'de ifade edilmektedir.



Bu yaklaşımda, yüksek sıcaklıkta iletkenlikte görülen artış polimerizasyon tepkimesiyle kristallerin yüzeyinde meydana gelen serbest suya bağlanmaktadır. Bu modelin desteklendiği çalışmalarda ikinci model reddedilmektedir.

İkinci modelde ise yüksek sıcaklık geçişinin bir yapısal faz geçişinden (protonlar kristal içinde hidrojen bağları yoluyla göç edebilir) kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Buna göre, düzenli kristal yapı, süperprotonik geçiş sıcaklığı üstünde düzensiz hale gelir. Bu düşünce Baranov [56] tarafından şöyle ifade edilmektedir: Kristallerin çoğunluğu düzenli H bağı ağını sergilerler. H bağlarını oluşturan H atomlarının tamamı kristal yapıda bir veya birkaç kristalografik yer tutar. Bu kristal yapılardaki H bağlarının merkezi düzenlidir. H bağı merkezi kavramı ifade edilir çünkü proton pozisyonu genellikle H bağı merkeziyle denk gelmemektedir. Süper protonik fazda katı asitlerin, H

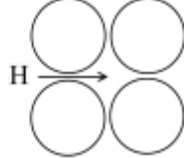
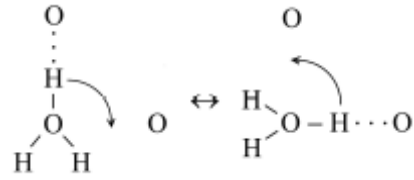
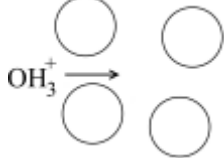
bağı merkezlerinin konumları ve bu bağların yönelimlerinin her ikisi de dinamik olarak düzensizdir. Bazı kristal yapılarda birim hücre başına düşen H atomlarının sayısı, H bağı için toplam pozisyonlardan daha azdır. Düzensiz H bağları ise sadece bu kristal yapılarda oluşabilmektedir.

Katılarda proton hareketi için beş temel mekanizma vardır:

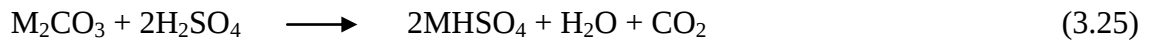
- 1) Atomik difüzyon
- 2) Proton yerdeğişimi
- 3) Moleküler yeniden yönelim
- 4) Araç mekanizması ve
- 5) Grotthus mekanizmasıdır.

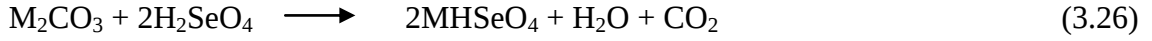
Bu süreçlerle ilgili detaylı bilgi Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4 Proton hareketinin temel mekanizmaları [47]

Mekanizma	Tanım	Örnek
Atomik difüzyon	Eşleşmiş proton-elektron çevrimi 	NaAlH ₆
Proton yer değişimi	İç hidrojen bağ çevrimi $O \cdots \overleftarrow{H} - O \leftrightarrow O - \overrightarrow{H} \cdots O$	KH ₂ PO ₄
Moleküler yeniden yönelim	Piggy-back yönelim, titreşim veya takla 	Buz
Araç mekanizması	Piggy-back difüzyon 	Nafion
Grotthus mekanizması	Proton difüzyonu yoluyla (2)+(3) 	CsHSO ₄

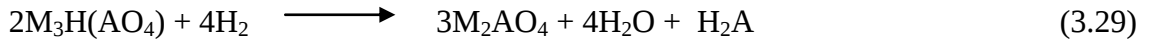
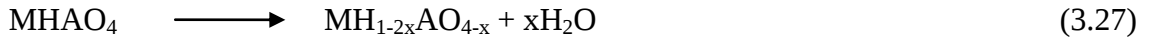
Katı asitler üzerine günümüze kadar yapılmış birçok çalışma mevcuttur. İlk çalışmalardan bazıları ferroelektrik ve ferroelastik özellikleri nedeniyle alkali hidrojen sülfat ve selenatlar üzerine yapılmıştır ve bu malzemelerde faz geçişi sırasında proton iletkenliklerinde birkaç kat artış görülmüştür. Genellikle oda sıcaklığında sulu bir ortamda alkali karbonatların (alkali hidroksit de olabilir) sülfürik veya selenik asitle reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedirler [56],[57].





Çalışılmış tüm sülfat ve selenat esaslı katı asitler, süperprotonik faz geçişi göstermemiştir. Her bir malzemenin özellikleri kullanılan alkali metale dayanmaktadır. Örneğin alkali metal katyonunun boyutu büyüdükçe bu bileşiklerin bozunması ve erime sıcaklığı artmaktadır. Örneğin; LiHSO_4 , CsHSO_4 'a göre daha düşük bir erime sıcaklığına sahiptir. Ayrıca süperprotonik faz geçişi, daha büyük boyuttaki katyonların varlığında daha çok görülmektedir [51].

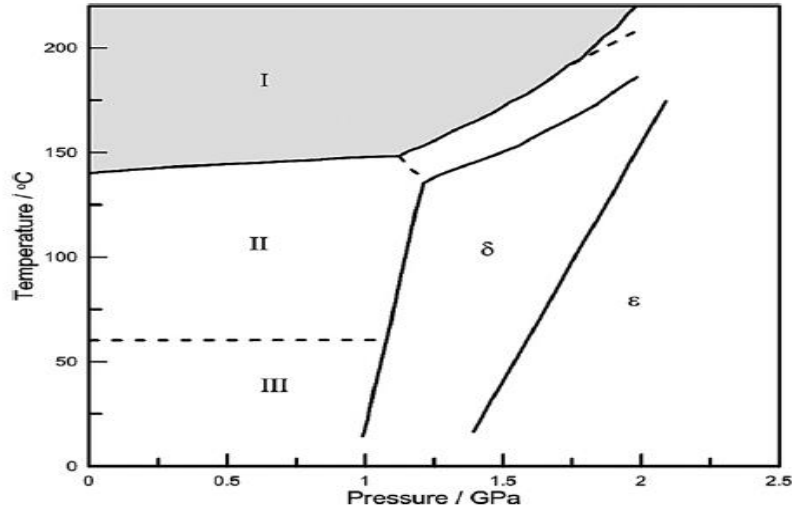
Sülfat ve selenatlı esaslı katı asitlerin orta sıcaklıklarda ve hidrojen varlığında termal özellikleri araştırıldığında aşağıdaki tepkimelerin gerçekleştiği görülmektedir [58].



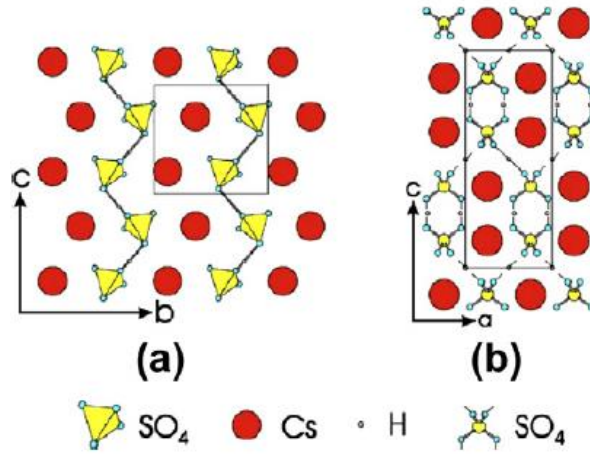
M = Alkali metal; A = S, Se

Bileşiklerde meydana gelen bu tepkimeler sonucunda, denklem (3.27) ile büyük miktarda oluşan su varlığı nedeniyle bileşiğin dehidrasyonu, elektrolitin potansiyel kullanımını engelleyebilmektedir. Diğer iki reaksiyonda ise; değerli metal yüzeylerde etkili katalizör zehri olarak rol alan H_2S ve H_2Se ürünleri üretilmektedir [58].

Sezyum hidrojen sülfat (CsHSO_4) ve sezyum hidrojen selenat (CsHSeO_4) bileşikleri sülfat ve selenat ailesinde en çok çalışılan malzemelerdir. Bu malzemeler artan sıcaklık ile birlikte farklı faz geçişleri göstermektedirler. Şekil 3.8'de CsHSO_4 'ın faz diyagramı gösterilmektedir. Nispeten düşük basınç ve sıcaklık koşullarında her iki bileşik sulu bir çözeltiden γ fazında kristaller olarak gelişmektedir. Bu faz, genellikle faz III ile ifade edilir ve bu fazda malzeme monoklinik kristal yapı sergilemektedir. Faz III'te iletkenlik 10^{-6} ile 10^{-8} Scm^{-1} arasındadır. Bu fazdaki kafes yapısı iki denge konumundan birinde ayrılan HSO_4 türleri sonsuz zincirleri ve protonları oluşturur. Şekil 3.9 (a)'da CsHSO_4 katı asitinin düşük sıcaklıktaki monoklinik kristal sistemi gösterilmektedir.



Şekil 3.8 CsHSO₄'ın P-T faz diyagramı [59]



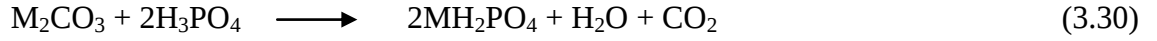
Şekil 3.9 CsHSO₄ katı asitinin kristal yapısı:(a) monoklinik faz II ve (b) tetragonal faz I [60]

CsHSO₄ için 76°C ve CsHSeO₄ için 69°C sıcaklığında bu malzemeler β fazına (faz II) kayar ve aynı zamanda bu fazda monoklinik yapıdadırlar. Bu sıcaklık tek kristaller için tanımlanmasına rağmen, dış koşullara bağlı olarak değişebilir. Bu durumda birim hücre parametreleri önceki fazdan farklıdır (Örneğin daha küçük birim hücre hacmi, daha büyük H-H mesafeleri). Fakat iletkenlik hala düşüktür. Sonsuz zincirlerin oluşumu sülfatlar arasında dairesel dimer yapısına geçer. Tetragonal α faza (faz I) kayma CsHSO₄ için 141 °C 'de ve CsHSeO₄ için 128 °C'de gerçekleşir. İletkenlik 10^{-2} - 10^{-3} Scm⁻¹ arasındadır.

Haile ve arkadaşları [61] CsHSO₄'ın doymuş su buharı koşulları altında 160 °C'de iletkenliğini 8×10^{-3} Scm⁻¹ belirtmektedirler. Selanat bazlı bileşikler ile yapılan çalışmalarda iletkenlik değerinin $2,08$ - $3,70 \times 10^{-3}$ Scm⁻¹ arasında olduğu ve hatta 215

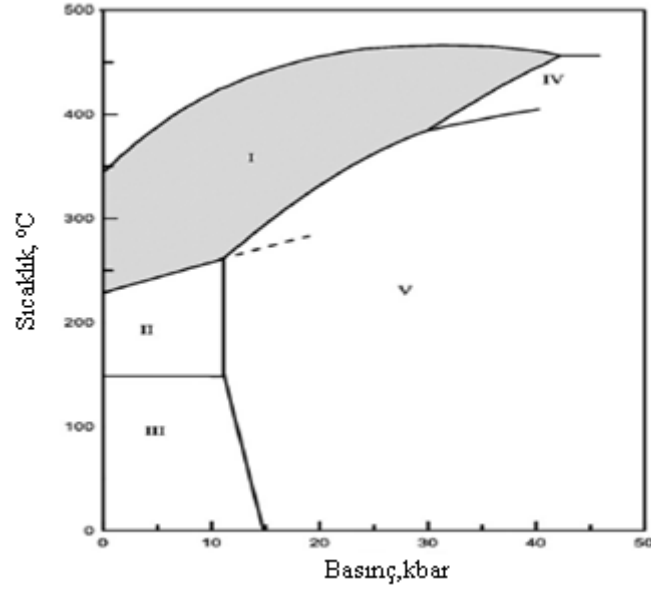
$^{\circ}\text{C}$ 'de $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ civarında olduğu bildirilmektedir. Bununla birlikte denklem (3.28) ve (3.29) bozunma reaksiyonları indirgeyici atmosfer altında verilmektedir. Bu bozunmalar, değerli katalizörlerin varlığında zehirli ürünlerin oluşumuna yol açabilirler. Ponomareva ve arkadaşlarına [62] göre sezyum hidrojen sülfat indirgenmesinde Pt çok etkilidir. Hidrojen sülfat ve selenat bazlı çeşitli kompozit malzemelerde, farklı katkı maddelerin kullanılması üzerine çalışmalar hala devam etmektedir.

Fosfat oksianyon bazlı katı asit (MH_2PO_4) malzemesinin sentezi sülfat/selenat esaslı katı asitlerde olduğu gibi gerçekleşmektedir.



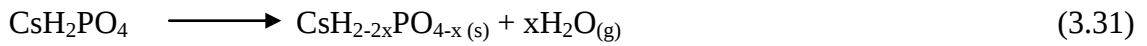
Sülfat/selenat esaslı katı asitlerde olduğu gibi, tüm fosfat esaslı katı asitler süperprotonik faz geçişi sergilememektedir.

Sezyum dihidrojen fosfat (CsH_2PO_4) en geniş çaplı çalışılmış katı asitlerden biridir. Bu bileşik oda sıcaklığında monoklinik bir yapıdadır. 149°C 'de faz geçişi bir diğer monoklinik yapısal faz geçişine uğrar ve 230°C 'de ise yapı erimeden önce kübik süperprotonik faza dönüşür. Bileşik süperprotonik faza eriştiğinde iletkenliği 240°C 'de $2.2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ değerine yükselmektedir [14]. CsH_2PO_4 için süperprotonik faz geçişi Şekil 3.10'da 230°C 'de yer almaya başladığı tespit edilmektedir.



Şekil 3.10 CsH₂PO₄'ın basınç-sıcaklık faz diyagramı [63]

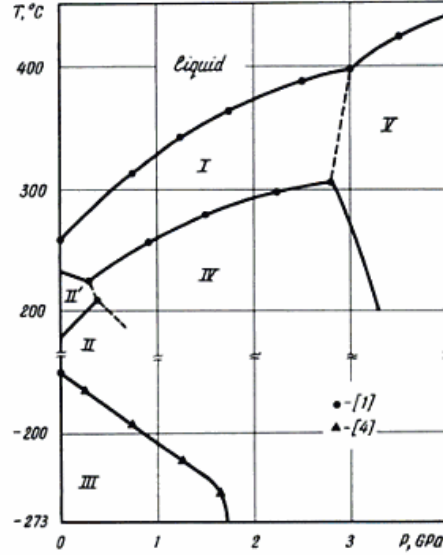
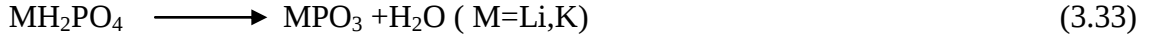
CsH₂PO₄ 240 °C'de oksitleyici ve indirgeyici atmosfer altında kararlıdır. Bu sebeple, Pt kataliz varlığında bile H_xP türleri oluşmamaktadır. Yine de bu sıcaklıkta, dehidrasyon reaksiyonlarıyla kütle kaybetmektedir.



Bu malzemelerin orta sıcaklıklardaki süperprotonik özellikleri, yığındaki bir faz değişiminin sonucu yerine termal bozunma (CsPO₃) nedeniyle olduğuna inanan bazı yazarlar vardır. Bu teoriye göre, denklem (3.31) ve (3.32)'de üretilen su, malzeme içinde proton hareketinden sorumludur [63].

Yaygın olarak üzerinde çalışılan diğer malzemeler; potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄) ve lityum dihidrojen fosfat (LiH₂PO₄)'tır. KH₂PO₄, 187 °C ve 233 °C sıcaklıklarda iki farklı faz geçişi sergilerler. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi bileşik 187 °C'de yapısal geçişi II-II' gerçekleşir ve 233 °C'de geçiş II'-I . Paraelektrik faz II tetragonal yapıya sahiptir. Faz I monoklinik yapıya sahiptir. Bileşik tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçer. Bununla birlikte bu alanda çalışılmış birçok çalışmada, potasyum ve lityum bazlı katı asitlerin süperprotonik fazlarında yapısal faz geçişinin olmadığı ancak malzemenin yüzeyinde termal bozunma ve polimerizasyon olduğunu göstermektedir. Denklem (3.31)'de termal bozunma reaksiyonu verilmektedir. Ancak

malzemenin yüzeyinde termal bozunma ve polimerizasyon reaksiyonları denklem (3.33)'de verildiği gibi meydana gelmektedir [64]:



Şekil 3.11 KH₂PO₄ P-T faz diyagramı [65]

190 °C'de potasyum bazlı bileşik (KH₂PO₄) için iletkenlik değeri 10⁻⁴ Scm⁻¹ olarak verilmektedir [66]. Daha yüksek sıcaklıklarda malzeme bozunmaya başlayıp, reaksiyon 3.28'de gösterildiği gibi yapısından su kaybetmektedir. Boysen ve arkadaşları [67] tarafından belirtildiği gibi toplam dehidrasyon, malzemede %13,2 kütle kaybına neden olmaktadır.

LiH₂PO₄ ile yapılan bir çalışmada 178°C ve 196 °C'de sırasıyla 3x10⁻²Scm⁻¹ ve 10Scm⁻¹ iletkenlik değeri elde edilmiştir. İletkenlik değerindeki bu artışa bileşiğin dehidrasyon/polimerizasyon reaksiyonlarının sebep olduğu düşünülmektedir. Yüksek iletkenlik değeri bu malzemelerin elektrokimyasal cihazlarda elektrolit olarak kullanımını ilgi çekici hale getirmektedir [68].

Alkali metal hidrojen arsenat bileşikleri potansiyel katı asit elektrolit olarak bahsedilmesine rağmen, arseniğin zehirli doğasından dolayı bu malzemeler üzerine az sayıda çalışma bulunmaktadır. NH₄H₂AsO₄ katı asitin dehidrasyonunun 165 °C'de başlayıp 475 °C'de tamamlandığı belirtilmektedir. Bu sonuç, diğer arsenat bazlı katı asitlerin de büyük bir olasılıkla dehidrasyondan zarar görebileceği izlenimi uyandırmaktadır [69],[70].

KH_2AsO_4 'ün 150 °C 'de iletkenlik değeri 10^{-4}Scm^{-1} civarındadır. Bu bileşikler yüksek sıcaklık faz geçişi gibi ilginç özellik sergilemesine rağmen elektrolit olarak kullanıma uygunluğundan önce daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır [71].

Çizelge 3.5'te çalışılmış temel katı asitler ve bunlara ait süperprotonik geçiş sıcaklıkları ve iletkenlikleri özetlenmektedir.

Bileşikler	Geçiş sıcaklığı (°C)	Süperprotonik fazın yapısı	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Aktivasyon enerji (eV)
KHSO ₄	178		178 °C üzerinde 10 ⁻¹	0,18
RbHSO ₄			~10 ⁻²	~0,35
RbHSeO ₄	173		~10 ⁻²	~0,35
CsHSO ₄	141		200 °C'de 4x10 ⁻²	0,1 ; 0,3
CsDSO ₄	412			
CsHSeO ₄	125		~10 ⁻²	~0,35
TlHSO ₄	115			
NH ₄ HSeO ₄	144			
LiH ₂ PO ₄	177-197		178 °C'de 3x10 ⁻²	
KH ₂ PO ₄	179, 173	Monoklinik	186 °C'de 7x10 ⁻⁵	1,02
KD ₂ PO ₄	171	Monoklinik		
RbH ₂ PO ₄	73-102,122	Monoklinik	340 °C 'de 6,8x10 ⁻²	
CsH ₂ PO ₄	230, 237, 209-231	Kübik	240 °C 'de 2,2x10 ⁻²	0,42
CsD ₂ PO ₄	207-228	Kübik		
CsH ₂ AsO ₄	144-162	Kübik		
CsD ₂ AsO ₄	142-158	Kübik		
TlH ₂ PO ₄	84	Ortorombik		

Çizelge 3.5 Farklı katı asitler ve özellikleri [72]

Bileşikler	Geçiş sıcaklığı (°C)	Süperprotonik fazın yapısı	İletkenlik (S/cm)	Aktivasyon enerji (eV)
NH ₄ H ₂ PO ₄	160		180 °C'de 4x10 ⁻²	
K ₃ H(SO ₄) ₂	205		207 °C'de 4x10 ⁻³	
K ₃ H(SeO ₄) ₂	112-117	Paralel Kenar	127 °C'de 10 ⁻³	
Rb ₃ H(SO ₄) ₂	222	Trigonal		
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	174	Paralel Kenar	187 °C'de 2x10 ⁻⁴	
Rb ₃ D(SeO ₄) ₂	157-178	Paralel Kenar	192 °C'de 2x10 ⁻⁴	
Cs ₃ H(SeO ₄) ₂	182		187 °C'de ~2x10 ⁻⁴	0,2
Tl ₃ H(SO ₄) ₂	239		155 °C'de 3,5x10 ⁻³ ve 155 °C'de 3,5x10 ⁻³	0,38
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ (TAHS)	140	Paralel Kenar		
(NH ₄) ₃ H(SeO ₄) ₂	300			
(NH ₄) ₄ H ₂ (SeO ₄) ₃			180 °C'de 2x10 ⁻⁴	

Çizelge 3.5 Farklı katı asitler ve özellikleri (devamı) [72]

Katı asitlerin, elektrolit olarak orta sıcaklıklarda süperprotonik özelliği sayesinde daha az miktarda değerli katalizörler ve/veya 100°C'nin altında etkin olmayan daha ucuz katalizörler ile birlikte çalışabileceği öngörülmektedir. Katı asit yakıt pillerinde kullanılan elektrolitlerin, CO ve CO₂ karşı toleranslı olmaları ve nemli ortam gerektirmeden çalışma olanaklarına sahip olmaları nedeni ile bu yakıt pili çeşidi diğer yakıt pili çeşitleri ile yarışabilir durumdadır. Bu sebeple, bu yeni teknoloji üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda artmaktadır.

Otoma ve ark. [73], nemli koşullar altında sezyum dihidrojen fosfat bileşiğinin iletkenliğini incelemiştir. Molce %20 ve üzerindeki oranlarda H₂O içeren Ar gazı altında yapılan denemelerde bileşiğin iletkenlik değerinde keskin artış (250°C'de $\sim 1 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$) görülmektedir. Örnekler nemli ortamdan yerine kuru ortama maruz bırakıldıklarında iletkenlik değerlerinde ani düşüşler görülüp, nemlendirme yeniden sağlandığında ise iletkenlik değeri başlangıç değerine yükselmektedir. Bu çalışmada, nemli ortamda iletkenliğin artmasına sebep olarak nem miktarının dehidrasyonu baskılamış olabileceğine dikkat çekilmektedir.

Otomo ve ark. [74] sezyum dihidrojen fosfat ve sezyum dihidrojen fosfat-silisyum oksit kompozitinin kuru ve nemli ortam altındaki iletkenlik özelliklerini incelemiştir. Nemli koşullarda (%30 mol H₂O/Ar ve %90 mol H₂O/Ar) CsH₂PO₄ ve CsH₂PO₄/SiO₂ kompozitlerinin her ikisi de 230 °C civarında iletkenlikte ani artış göstererek süper protonik faz geçişi göstermektedirler. İki bileşiğin iletkenlik değerlerinin, oda sıcaklığına inildiğinde ani olarak düştüğü ve süper protonik faz halinin kaybolduğu görülmektedir.

Taninouchi ve ark. [75] nemli koşullar altında (pH₂O=0,18 atm ve pH₂O=0,23 atm) sezyum dihidrojen fosfat bileşiğinin iletkenlik ve dehidrasyon özelliklerini incelemiştir. Ortamın nem oranının artması ile bileşiğin iletkenliğinin de arttığı görülmektedir. 250 °C'nin üzerinde ise dehidrasyonun başladığı, sıcaklık artışının devamıyla da dehidrasyon ilerleyişinin sıvı fazda devam ettiği görülmektedir. Bu çalışmada nemlendirmenin artması ile sezyum dihidrojen fosfat bileşiğindeki kütle kaybının etkilenmediği, ancak dehidrasyonun başlama sıcaklığının arttığı sonucuna değinilmektedir.

Daiko ve ark. [76] sezyum hidrojen sülfat (CsHSO₄) ve sezyum dihidrojen fosfat (CsH₂PO₄) bileşiklerinin mekanik olarak öğütülmesiyle elde edilen kompozitlerin iletkenliğini incelemiştir. Mekanik öğütmeye uğramadan sentezlenen kompozitin

iletkenlik değerlerinin 60 °C ve 180 °C'de sırasıyla $1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ve $3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olduğu görülmektedir. Mekano-kimyasal olarak iyileştirmeden sonra ise iletkenlik değerlerinde 10 kat gibi gözle görülür bir artış gözlemlenmiştir (180 °C'de $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$). Ancak mekano-kimyasal iyileştirme ile sentezlenen kompozitin iletkenlik değeri, kuru ortamda ve 140-230 °C sıcaklıklarda ani düşüşler göstermektedir. Bir başka deyişle mekanik öğütme iletkenliği arttırsa da süper-protonik faz özelliğini muhafaza etme konusunda olumsuz etki yaratmaktadır.

Ponomareva ve ark.[77] CsH_2PO_4 bileşiğine çeşitli oranlarda SiO_2 ilave ederek farklı kompozisyonlarda bileşimler elde etmiş ve bu kompozitlerin iletkenliklerini nemli koşullar altında incelemişlerdir. Çalışmada öne çıkan nokta; sentezlenmiş örnekler içerisinde 0,3 mol SiO_2 ve 0,7 mol CsH_2PO_4 içeren bileşiğin en yüksek iletkenlik ve kararlılığı göstermiş olmasıdır. Kompozitlerde silikanın spesifik yüzey alanının artmasının iletkenlik üzerine olumsuz etki yaptığı sonucuna varılmıştır.

Bondarenko ve ark. [78] çalışmalarında potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) ve SiO_2 içeren kompozitlerinin termal ve iletkenlik davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmada KH_2PO_4 bileşiği 140 °C'de farklı ortam koşullarında incelenmiş, en yüksek iletkenliğin ise hava ortamında elde edildiği görülmüştür. KH_2PO_4 - SiO_2 kompozitleri farklı nem oranlarına sahip ortamlarda test edilmiş ve nem miktarının artmasının iletkenliği arttırdığı görülmüştür. KH_2PO_4 ve KH_2PO_4 - SiO_2 örnekleri aynı nem oranına sahip koşullarda incelendiğinde ise KH_2PO_4 'ın daha yüksek iletkenlik değeri gösterdiği görülmüştür.

Li ve ark. [79] XH_2PO_4 (X=Cs, Rb, K, Na) ve LiH_2PO_3 katı asit bileşiklerinin yüksek sıcaklık davranışlarını (100–450 °C) termal analiz yöntemiyle araştırmışlardır. CsH_2PO_4 için 231,5 °C'de faz geçişi meydana geldiğini, daha yüksek sıcaklıklarda iletkenlik değerinin aniden düşmeye başladığını belirtmişlerdir. Maksimum dehidrasyon hızına 239 ve 349 °C'lerde ulaşılmıştır. Termal bozunma boyunca CsH_2PO_4 malzemesindeki kütle kaybı % 7,8 olarak bulunmuştur. KH_2PO_4 ve NaH_2PO_4 için dehidrasyonun başlama sıcaklıkları sırasıyla 230 ve 210 °C olarak belirtilmiştir. Sentezlenen malzemelerde maksimum dehidrasyonun hızlarının görüldüğü sıcaklıklar; KH_2PO_4 için 232, 270, 319 °C ve NaH_2PO_4 için 223, 330, 352°C'dir. Malzemelerde meydana gelen kütle kayıpları ise KH_2PO_4 ve NaH_2PO_4 için sırasıyla % 13,2 ve % 7,5 olarak ölçülmüştür. Dehidrasyona başlama sıcaklığı RbH_2PO_4 için ise 238 °C olarak belirlemiş, maksimum dehidrasyon hızları ise 250 ve 354°C'lerde elde edilmiş ve % 9,87 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. LiH_2PO_4 için dehidrasyona başlama sıcaklığı 200 °C,

maksimum dehidrasyon hızının görüldüğü sıcaklık ise 230 °C ve malzemedeki kütle kaybı ise % 4 olarak elde edilmiştir.

Bagryantseva ve ark. [80] CsH_2PO_4 ve KH_2PO_4 bileşiklerini farklı oranlarda karıştırarak oluşturdukları kompozitlerin yapısal özelliklerini incelemişlerdir. 0-0,5 mol aralığında KH_2PO_4 içeren kompozitler, CsH_2PO_4 ve KH_2PO_4 ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iletkenlik göstermişlerdir. Maksimum iletkenlik (171 °C'de 10^{-2} S/cm) 0,33 mol KH_2PO_4 içeren kompozit ile elde edilmiştir. Çalışmada düşük sıcaklıkta iletkenliğin artması zayıf hidrojen bağ ağı ve yapısal düzensizlik ile ilişkilendirilmiştir. Çalışmadaki diğer önemli nokta ise 0,5-0,95 mol aralığında KH_2PO_4 içeren kompozitlerin yüksek aktivasyon enerjisinin yanı sıra nispeten düşük iletkenlik ve termal denge özelliği göstermiş olmasıdır.

Yamane ve ark. [81] mekanik öğütme yöntemiyle elde edilen ve farklı oranlarda CsHSO_4 ve CsH_2PO_4 içeren kompozitlerin nemlendirilmiş ortamdaki iletkenliklerini incelemişlerdir. Sentezlenen bütün kompozitlerde süper protonik faz geçişi elde edilmiş ve en kararlı bileşimin 0,67 mol CsH_2PO_4 içeren kompozit olduğu belirtilmiştir. Çalışmada, kompozit içerisindeki CsH_2PO_4 oranının artmasının aktivasyon enerjisinin artmasına ve iletkenlik değerinin ise düşmesine neden olduğu görülmüştür. CsH_2PO_4 oranının azalması hidrojen eksikliğini arttırdığından dolayı hidrojen eksikliğinin iletkenliğin artmasına katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Malzeme ve Ekipmanlar

Sezyum dihidrojen fosfat-tellürik asit sentezinde kullanılan malzeme ve ekipman listesi aşağıda belirtildiği gibidir:

- Sezyum Karbonat (%99,9; Sigma-Aldrich):

Molekül Formülü: Cs_2CO_3

Molekül Ağırlığı: 325,82 g/mol

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Renksiz, kristal ve higroskopik maddedir. Sezyum karbonat su, alkol ve dimetil formamid gibi polar çözücüler içerisinde yüksek çözünürlüğe sahiptir.

Yoğunluk: $4,02\text{g/cm}^3$.

Erime noktası: $610\text{ }^\circ\text{C}$.

- Tellürik Asit (%99, Fluka):

Formül: $\text{Te}(\text{OH})_6$

Molekül Ağırlığı: 229,64 g/mol

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler:

İki formu vardır. Bunlar rombohedral ve monokliniktir. Her ikisi de oktahedral $\text{Te}(\text{OH})_6$ moleküller içermektedir. Sıcak suda çözünür, alkalilerde ve soğuk suda çözünmez. Zayıf bir asittir. Yoğunluk: $3,07\text{g/cm}^3$.

Erime noktası: $136\text{ }^\circ\text{C}$.

- Fosforik Asit (ağırlıkça %85 H₃PO₄ içeren sulu çözelti, %99,9 Aldrich):

Formül: H₃PO₄

Molekül Ağırlık: 98 g/mol

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler:

Beyaz katı veya renksiz monoklinik yapıdaki maddelerdir. Tehlikeli bir asittir. Viskoz sıvı (>42°C)

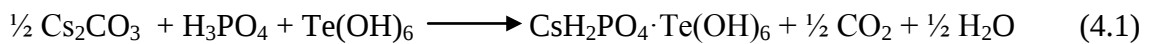
Yoğunluk: 1,885 g/cm³.

Erime noktası: 42,35 °C.

- Saf su
- Hassas terazi (Scaltec, SPB53)
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı (Yellowline, MSC basic C)
- Agat havan
- Kül Fırını (Protherm, PC442)

4.2 Sezyum Dihidrojen Fosfat Tellürik Asit Sentezi

Deneylerde, ticari olarak satılmakta olan tellürik asit (Te(OH)₆), sezyum karbonat (Cs₂CO₃) ve fosforik asit (H₃PO₄) kullanılmıştır. Beş farklı bileşimdeki CsH₂PO₄-Te(OH)₆ kompozitlerini hazırlamak için kullanılan bileşenler ve mol miktarları Çizelge 4.1’de verilmektedir. Her bir sentezde, gereken mol miktarındaki Te(OH)₆ ve Cs₂CO₃ bileşikleri farklı beherlerde çok az miktarda saf su içerisinde çözünmüştür. Cs₂CO₃ üzerine hesaplanan mol miktarında %85’lik H₃PO₄ sulu çözeltisi çok yavaş bir şekilde damla damla ilave edilirken bir yandan da çözelti ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. H₃PO₄ ilavesi sırasında gerçekleşen reaksiyon ekzotermik olduğundan, H₃PO₄ çözeltisinin karbonat çözeltisine çok yavaş bir şekilde ilave edilmesi oldukça önemlidir. Reaksiyonun tamamlanmasına olanak vermek için çözelti yarım saat daha karıştırıldıktan sonra bu çözeltinin üzerine Te(OH)₆ çözeltisi yavaşça ilave edilir ve elde edilen çözelti yarım saat daha karıştırılır. Kompozitlerin sentezine ait genel denklem (4.1)’de verildiği gibidir.



Son çözeltiden suyu uzaklaştırmak için *slow evaporation* olarak bilinen, suyun yavaşça uzaklaştırılması işlemi gerçekleştirilir. Bunun için çözelti 75 ±2 °C’de gece boyunca

karıştırılarak suyu uzaklaştırılır. Elde edilen jelimsi yapı 3 gün boyunca 110 °C'de fırında tutularak yapıda kalan su da uzaklaştırılır.

Çizelge 4.1 Sezyum dihidrojen fosfat tellürik asit kompozit sentezindeki reaktanların mol miktarları

Kompozit	Cs₂CO₃, mol	H₃PO₄, mol	Te(OH)₆, mol	CsH₂PO₄, mol	Te(OH)₆, mol
1	0,01	0,02	0,08	0,02	0,08
2	0,02	0,04	0,06	0,04	0,06
3	0,025	0,05	0,05	0,05	0,05
4	0,03	0,06	0,04	0,06	0,04
5	0,04	0,08	0,02	0,08	0,02

Beyaz toz halinde elde edilen kompozitlere ait görüntüler Şekil 5.1’de verilmektedir. Tüm bu numuneler analizlere gönderilmeden evvel agat havanda öğütülmektedir



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.1 Farklı bileşimlerdeki $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-Te(OH)}_6$ kompozitleri; a) Kompozit 1, b) Kompozit 2, c) Kompozit 3, d) Kompozit 4, e) Kompozit 5

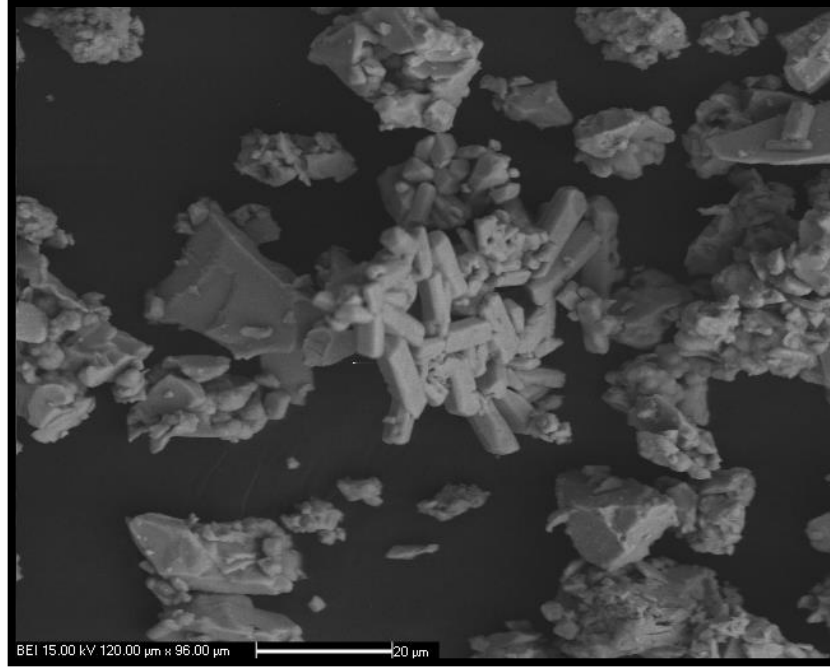
ANALİZ TEKNİKLERİ VE SONUÇLARI

Sentezlenen kompozitlerin yapısal ve termal özellikleri; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Ray Difraksiyonu (XRD), Termogravimetri (TG), Türetilmiş Termal Gravimetri (DTG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemleri ile incelenmiştir.

5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Sonuçları

Sentezlenen kompozitlerin yapıları, şekilleri, boyutları ve boyut dağılımları Taramalı Elektron Mikroskobu ile görüntülenerek belirlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu, yüksek çözünürlüklü görüntü oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkânı sunmaktadır. Mikroskopta oluşturulan görüntüler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulmaktadır. Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibine dayalı olarak çalışmaktadır.

SEM analizlerimizde CamScan Apollo 300 Field-Emission tipi taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Beş farklı bileşime sahip $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-Te(OH)}_6$ kompozitlerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.1-5.5'te verilmektedir. Kompozit 1'de $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te(OH)}_6$ oranı 1:4 olduğundan tellürik asit miktarının en fazla olduğu kompozittir. Şekil 5.1 (a)'da Kompozit 1'e ait 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmektedir. CsH_2PO_4 'ın Te(OH)_6 'a göre daha büyük atom çapına sahip atomlardan oluşması ve sentezi sırasında farklı çözücü ortamlarının farklı kristal yapılara sebep olduğunu gösteren çalışmalar olması [82], SEM görüntüsünde 10-20 mikron boyutunda ve görece iri olan amorf yapıların CsH_2PO_4 'a ait olduğunu düşündürmektedir. 1-5 mikron boyutundaki monoklinik yapılar ise tellürik asitin karakteristik kristal yapısı ile uyum içerisindedir (Şekil 5.1 (b)).



(a)

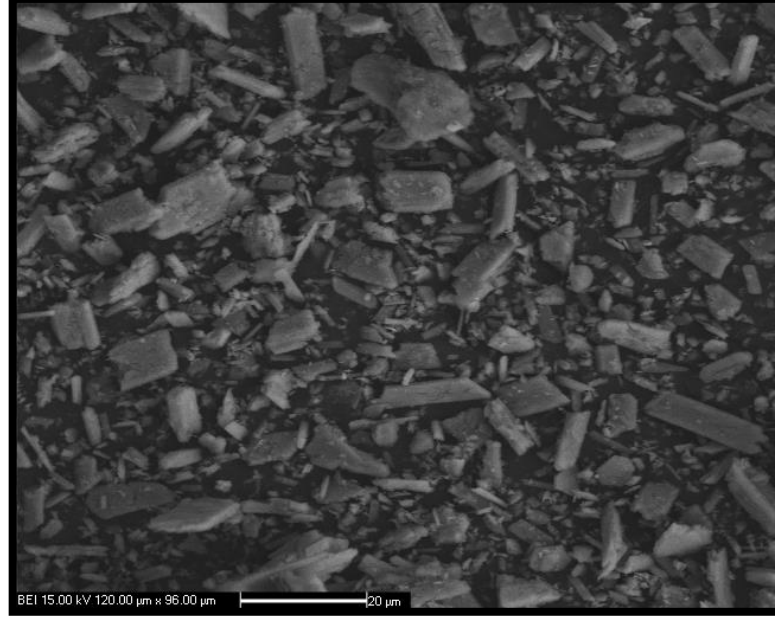


(b)

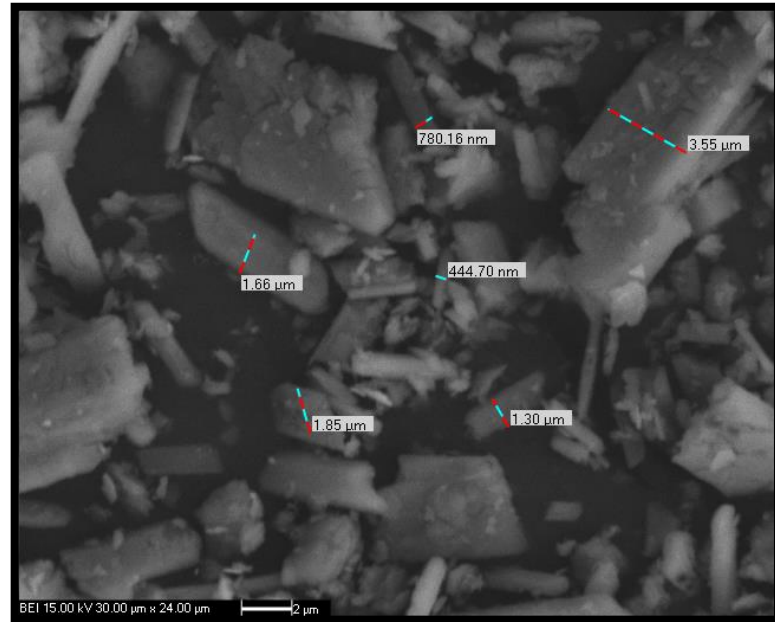
Şekil 5.1 Kompozit 1'e ait SEM görüntüsü; a) 1000X, b) 4000X

Şekil 5.2'de Kompozit 2'ye ait 1000 ve 4000 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmektedir. Kompozit 2'de $(\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6)$ oranı 2:3) tellürik asit miktarı Kompozit 1'e kıyasla azalmıştır. Kompozit yapısında tellürik asit miktarının azalması ile parçacık boyutunda küçülme gözlemlenmiştir. 1-5 mikron boyutundaki parçacıkların yanı sıra 100-500 nanometre boyutunda parçacıklar da yapıda görülmektedir. Kompozit

1’de görülen monoklinik kristal yapının da yerini daha çok tablamsı/çubuk şeklindeki anortik yapılara (birbirinden farklı ve eğimli eksenlere sahip kristal yapılara) bıraktığı görülmektedir.



(a)

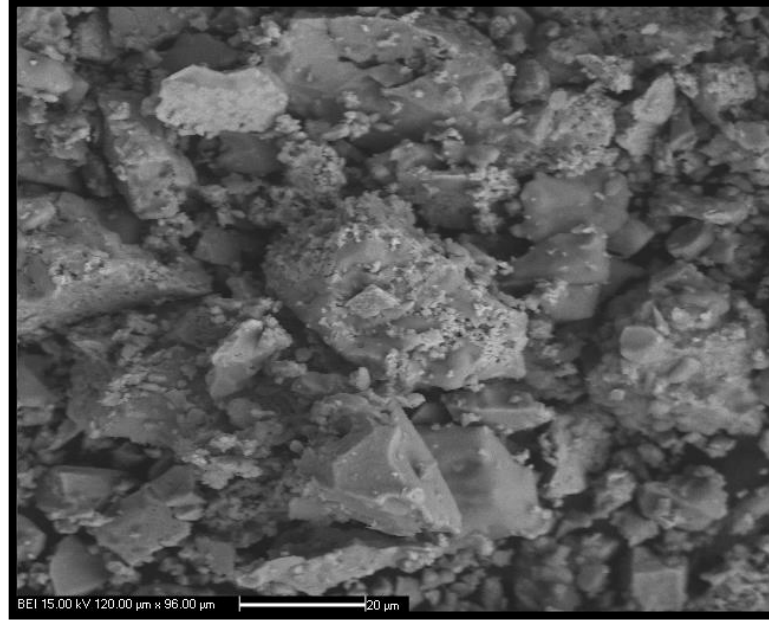


(b)

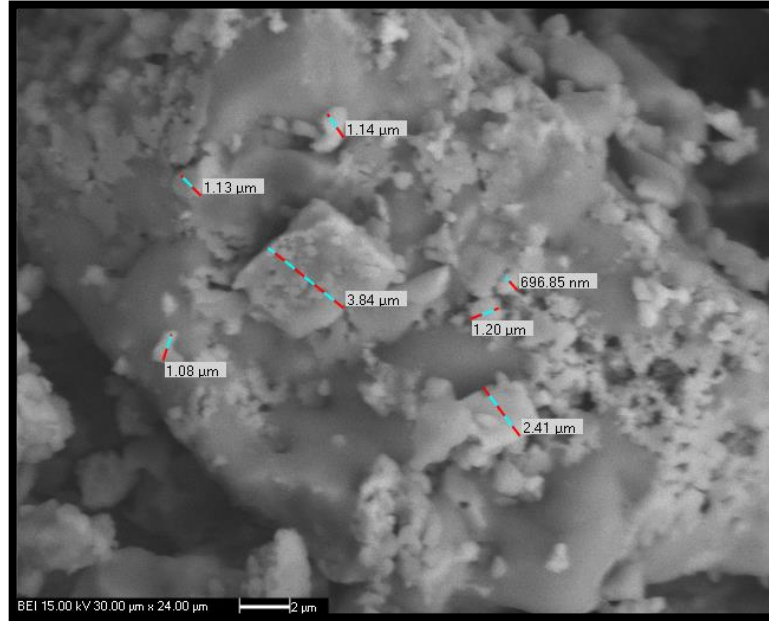
Şekil 5.2 Kompozit 2’ye ait SEM görüntüsü; a) 1000X, b) 4000X

Şekil 5.3 (a)’da Kompozit 3’e ait 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmektedir. Kompozit 3’te $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ oranı 1:1’dir ve bu oranla birlikte yapıda amorf

oluşum görülmeye başlanmıştır. 10-20 mikron boyutundaki amorf yapıların üzerinde 1-2 ila 100-500 nanometre boyutunda değişen parçacıklar görülmektedir (Şekil 5.3 (b)).



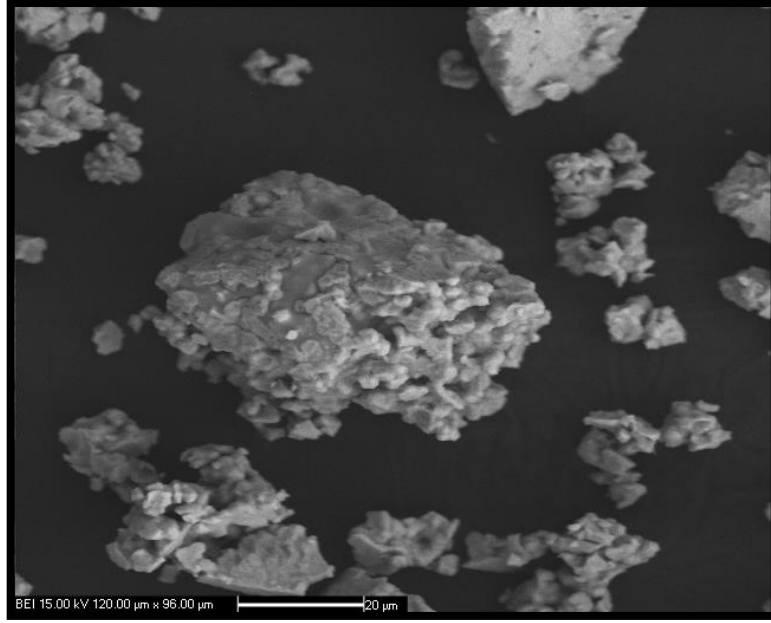
(a)



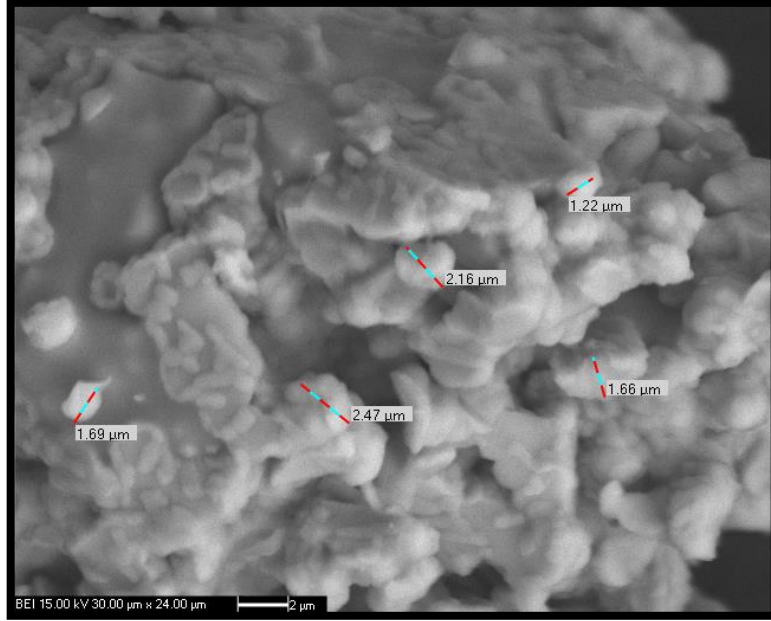
(b)

Şekil 5.3 Kompozit 3'e ait SEM görüntüsü; a) 1000X, b) 4000X

Şekil 5.4'te Kompozit 4'e ait (a) 1000 ve (b) 4000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmektedir. Kompozit 4'te $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ oranı 3:2'dir ve CsH_2PO_4 miktarındaki artışın, yapının amorf halini de arttırdığı görülmektedir.



(a)



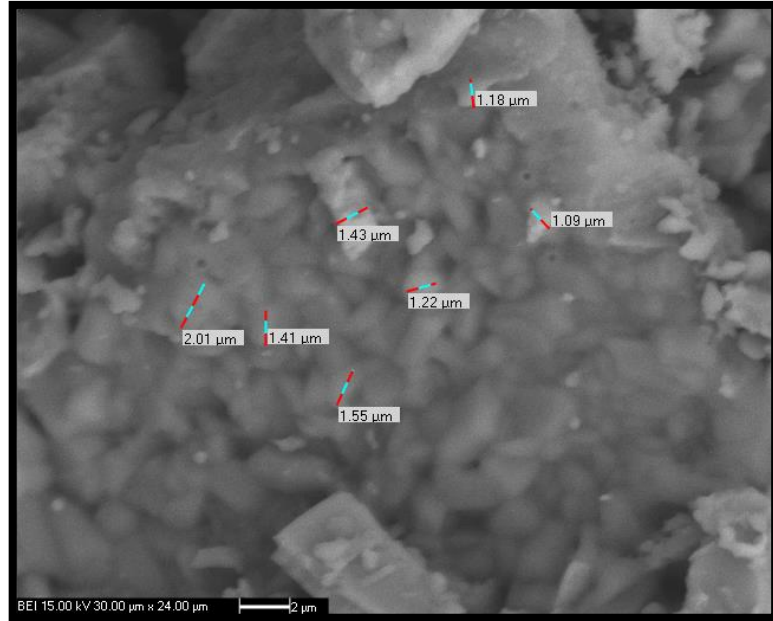
(b)

Şekil 5.4 Kompozit 4'e ait SEM görüntüsü; a) 1000X, b) 4000X

Şekil 5.5'te Kompozit 5'e ait (a) 1000 ve (b) 4000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmektedir. Kompozit 5'te $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ oranı 4:1'dir. Kompozitte amorf yapı hakim olmakla birlikte, yapıda amorf yapıdan tekrar kristal yapıya geçişin başladığı görülmektedir.



(a)



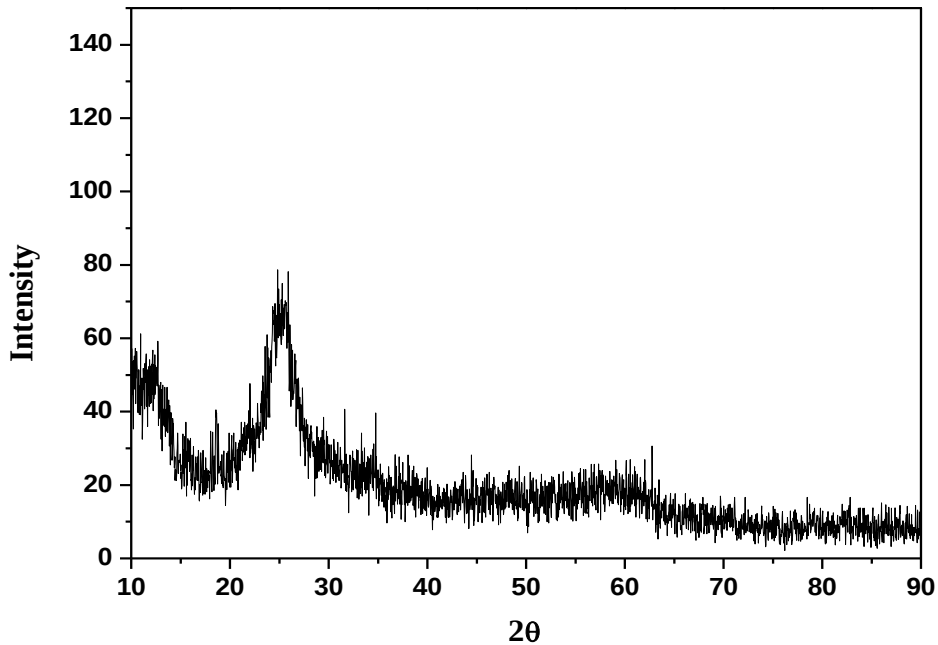
(b)

Şekil 5.5 Kompozit 5'e ait SEM görüntüsü; a) 1000X, b) 4000X

5.2 X-Ray Difraksiyonu Analiz Sonuçları

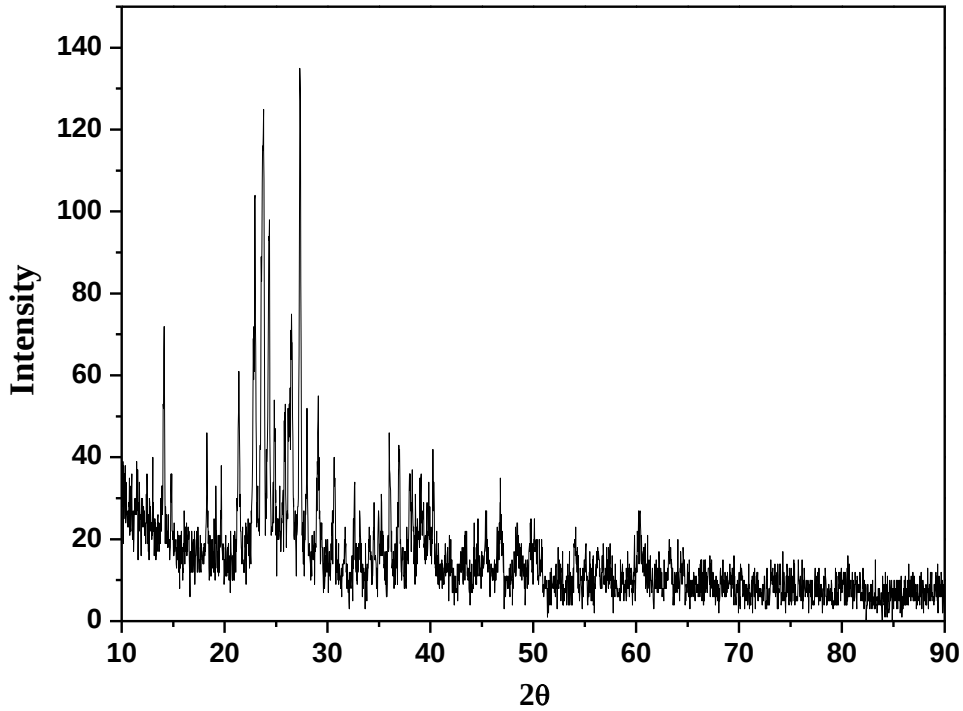
X-ışınının kırınım yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine göre, X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanmaktadır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. Bu analiz metodunda analiz boyunca numunede herhangi bir tahrip olmamaktadır. Bu teknikle, ince film ve polikristal örneklerde hassas ölçümler yapılabilmektedir. Toz halinde olan numuneler özel numune tutucularına konularak XRD cihazının numune tutucusuna yerleştirilir ve malzemeye ait X-ışını kırınımalarını gösteren piklerden faydalanılarak malzemenin yapısı açığa kavuşturulur [83].

Sentezlenen beş farklı kompozite ait XRD sonuçları sırasıyla Şekil 5.6-5.10'da gösterilmektedir. Şekil 5.6'da verilen kompozit 1'e ait XRD diyagramı, hiçbir kristal yapının varlığını işaret etmemekte, tamamen amorf bir yapının varlığını ortaya koymaktadır. Ancak, bu kompozite ait SEM görüntüleri yapıda amorf ve kristal yapıların her ikisinin de mevcut olduğunu göstermektedir. Bu durum kristal yapıya ait piklerin, amorf yapının 23-33°'lik kısımdaki geniş enli piki tarafından örtüldüğünü düşündürmektedir.



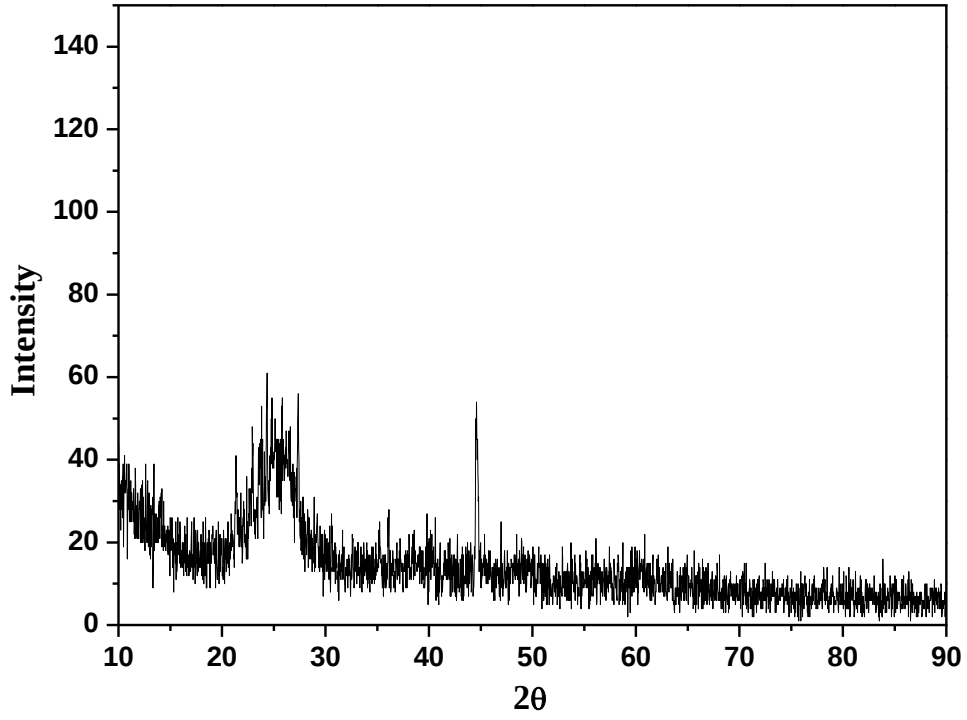
Şekil 5.6 Kompozit 1'e ait XRD diyagramı

Şekil 5.7’de verilen kompozit 2’ye ait XRD sonucu, Grenier [84] tarafından anortik kristal yapılı $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ için bildirilen XRD sonucu ile örtüşmektedir (#00-026-0398, ICSD data sistemi). Kafes parametreleri; $a=10,9200 \text{ \AA}$, $b=8,0850 \text{ \AA}$ ve $c=8,2450 \text{ \AA}$ ’dur. Hedeflenmemiş olan $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşumunun, sentez sırasında gerçekleşmiş olabilecek sıcaklık kontrolü probleminde kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Isıtıcı plakalarda sıcaklık kontrolünün oldukça zor olması, düşük sıcaklıkta evaporasyonun oldukça önemli bu sentezde sorun yaratmış olması oldukça muhtemeldir. Bu durum, evaporasyon sıcaklığının $5-10 \text{ }^\circ\text{C}$ kadar düşürülüp sentez süresinin uzatılmasıyla telafi edilebilecek bir durumdur. Sentezlenen diğer dört farklı kompozitte $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşumuna ne SEM ne de XRD sonuçlarında rastlanmamıştır.



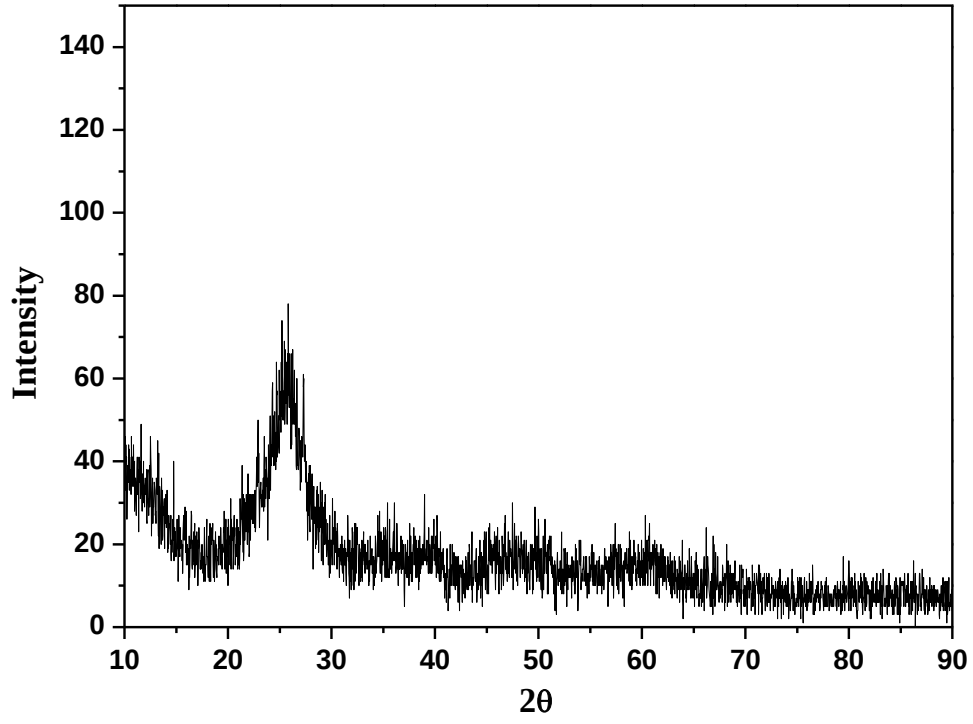
Şekil 5.7 Kompozit 2’ye ait XRD diyagramı

Şekil 5.8’de ise kompozit 3’te amorf yapının olduğu fakat bununla birlikte kristal bir yapının varlığı da görülmektedir. Kristal yapılı CsH_2PO_4 varlığı ya da TeO_2 ve Te_2O_5 gibi yan ürünlerin oluşumu XRD diyagramında $44-45^\circ$ civarında görülen keskin pikten sorumlu olabilir. Fakat tüm bu bileşiklere ait XRD ana piklerinin $20-30^\circ$ arasında olması ve amorf yapının da bu aralıkta geniş bir pike sahip olması, kristal yapının kesin olarak hangi bileşiğe ait olduğunu XRD analizi ile belirlemeyi engellemektedir.

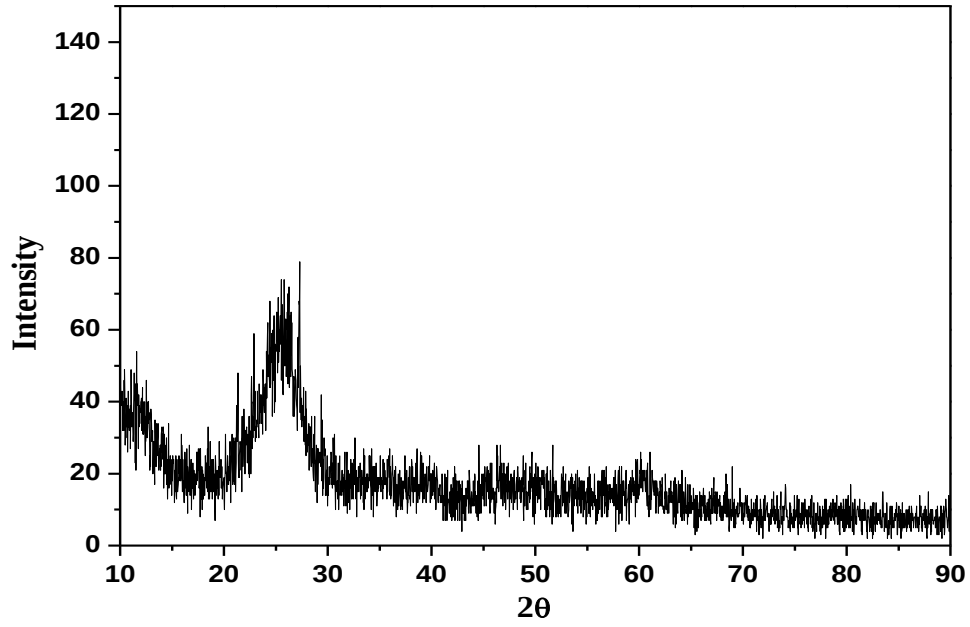


Şekil 5.8 Kompozit 3'e ait XRD diyagramı

Şekil 5.9 ve 5.10 incelendiğinde kompozit 4 ve kompozit 5'in her ikisinde de amorf yapının elde edildiği görülmektedir. Her iki kompozite ait XRD diyagramları birbirlerine oldukça benzerdir.



Şekil 5.9 Kompozit 4'e ait XRD diyagramı



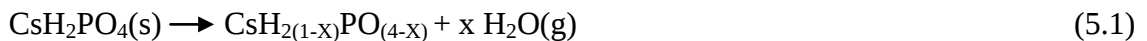
Şekil 5.10 Kompozit 5'e ait XRD diyagramı

5.3 Termal Analiz Sonuçları

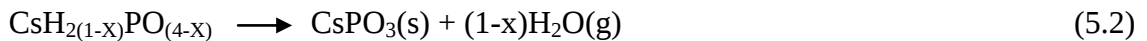
Termal analiz genel anlamda maddeye kontrollü sıcaklık uygulanıldığında, maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklık fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir analiz olarak tanımlanabilir. Bu yöntem polimer, ilaç, kil, mineral, yağ, metal, alaşım, inorganik madde ve seramik gibi çok çeşitli ürünlerin hem kalite kontrollerinde hem de araştırma geliştirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [85].

Termal analiz yöntemleri; kütle kaybı ölçümüne dayalı ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalı olmak üzere ikiye ayrılır. Kütle kaybı ölçümüne dayalı yöntem Termogravimetri analizi, sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntem ise Diferansiyel Termal Analiz olarak adlandırılır. Termogravimetri yöntemiyle kontrollü artırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek örneğin kütlelerinde meydana gelecek azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir [86]. Diferansiyel Termal Analiz yönteminde ise örnek ve termal olarak inert olan referans maddeye, aynı sıcaklık kontrollü olarak uygulanmaktadır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her örneğe uygulanabilmektedir. Fiziksel absorpsiyon, kristalizasyon, polimerleşme ve oksitlenme olayı ekzotermiktir. Desorpsiyon, süblimleşme, erime, buharlaşma, bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir.

Literatürde sezyum dihidrojen fosfat katı asitinin termal davranışlarına ait birçok çalışma bulunmaktadır. Bileşik yüksek sıcaklıklara ulaşıncaya kadar ısıtılmasıyla yapısında su kaybı meydana geldiği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen dehidrasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir [75]:



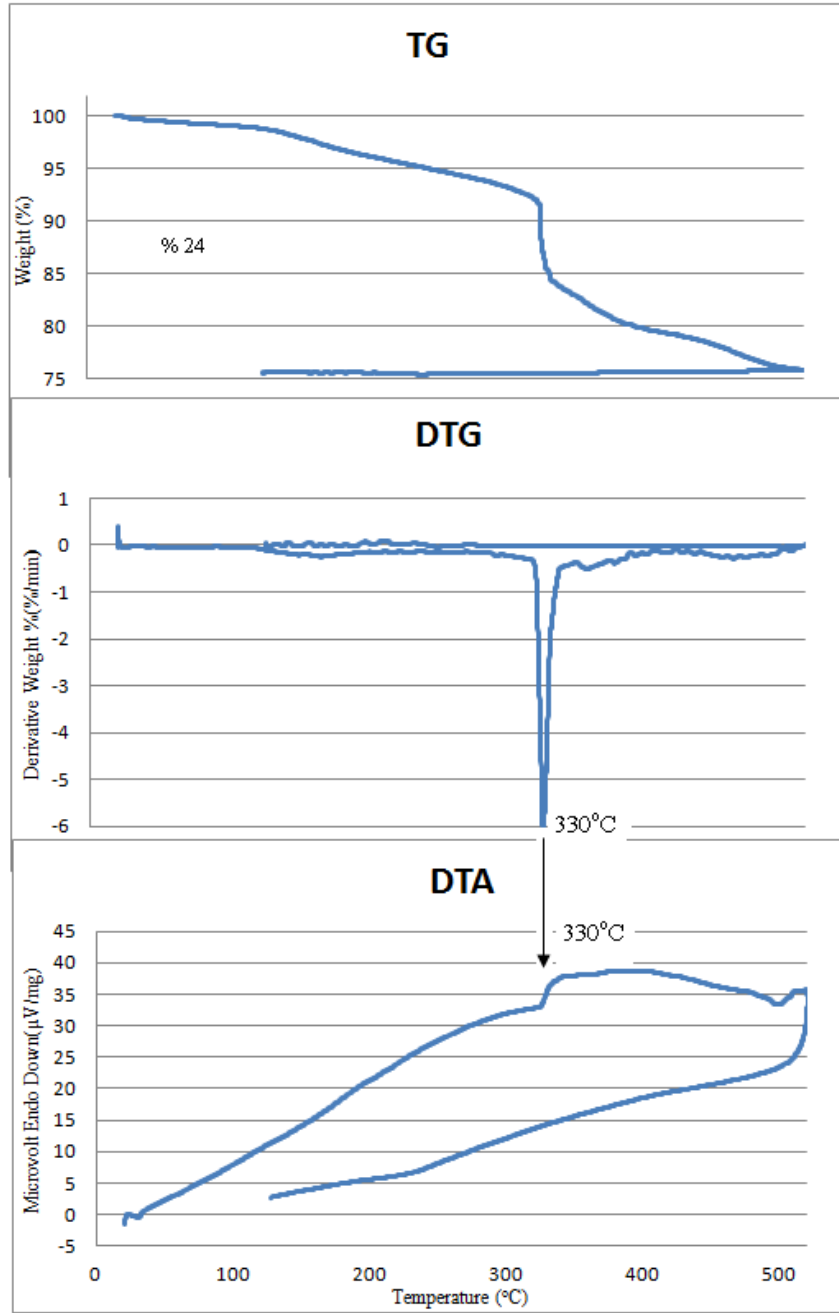
Kütle kaybı başlangıçta hızlı olup gittikçe yavaşlayarak gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, bileşimde madde ayrışması meydana gelmektedir. Su kaybına göre CsPO_3 bileşiği oluşmaktadır. Dehidrasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Şekil 5.11-5.15'te sentezlenen kompozitlere ait TG, DTG ve DTA analizleri sırasıyla verilmektedir. Numunelerin hepsi azot atmosferi altında, 5 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılmış ve daha sonra bu sıcaklıktan oda sıcaklığına kadar 10 °C/dk soğutma hızı soğutulmaya ayarlanmıştır. Ancak cihazdan kaynaklanan

bir problem nedeniyle soğutma sırasında 120-130 °C sıcaklıklara düşüldükten sonra hiç bir veri toplanamamıştır.

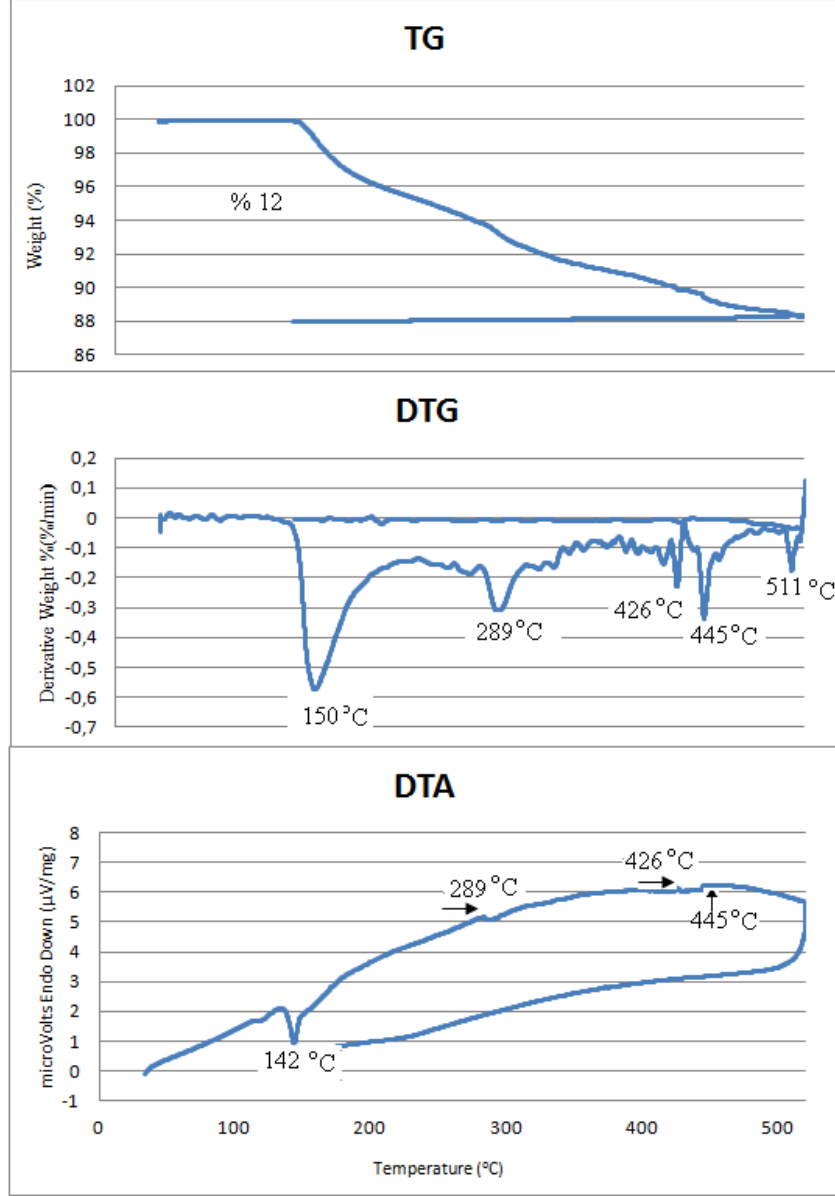
Şekil 5.11 incelendiğinde kompozit 1 ısıtılmaya başlanır başlanmaz, DTA analizinde 30 °C civarında görülen küçük endotermik pik ile örtüşen %0,25’lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybı oldukça nem çekici olan katı asit malzemelerin analiz öncesinde tutmuş oldukları nemin kaybedilmesiyle açıklanabilir. Isıtmaya devam edildikçe, 30 °C ile 133 °C arasında amorf yapıdaki CsH_2PO_4 kristal yapıya geçmektedir. Kristalizasyona %1,6’lık bir kütle kaybı eşlik etmektedir. Normalde kristalizasyonda kütle kaybı görülmemesine rağmen, CsH_2PO_4 yüzeyindeki suyun ($\text{CsH}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) kristalizasyon sırasında giderimi bu kütle kaybından sorumlu olabilir. Bu süreçte DTA eğrisinde, herhangi bir pik görülmemektedir. Sadece ekzotermik yöne doğru lineer bir eğri görülmektedir. Çok yavaş gerçekleşen olaylarda, DTA eğrisinde pik yerine bu tarz lineer eğriler görülmektedir. Isıtma hızının 5 °C/dk’dan daha yüksek (10, 15, 20 °C/dk gibi) sıcaklıklara çıkarılmasıyla DTA eğrisinde pikler rahatlıkla görülebilir hale gelebilir. 133 °C’den itibaren, erime sıcaklığı 136 °C olan $\text{Te}(\text{OH})_6$ ’in eridiği görülmektedir. Buna ait pik de DTA eğrisinde yukarıda bahsedilen nedenden ötürü görülmemektedir. Sıcaklığın artmasıyla, 330 °C’de hızlı bir kütle kaybı görülmektedir. DTA eğrisinde küçük bir endotermik pikin eşlik ettiği bu kütle kaybı kompozit 1’in içinde bulunan CsH_2PO_4 ’ın erimesine atfedilmektedir. Literatürde CsH_2PO_4 için erime sıcaklığı 345 °C olarak verilmektedir [87].



Şekil 5.11 Kompozit 1 'e ait TG, DTG ve DTA analizleri

Şekil 5.12 kompozit 2'ye ait termal analiz sonuçlarını göstermektedir. XRD sonuçları ile $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerine sahip olduğunu belirlenen kompozitin yapısında, 139 °C'ye kadar bir kütle kaybı görülmemektedir. Bu sıcaklıktan itibaren ise yapının basamaklar halinde bozunduğu görülmektedir. 139 °C'de başlayan ve DTA eğrisinde 142 °C'de pik tepe noktasına sahip adım, $\text{Te}(\text{OH})_6$ 'in erimesine atfedilmektedir. 289 °C'de görülen kütle kaybının ise $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta DTA eğrisinde endotermik bir pik de görülebilmektedir.

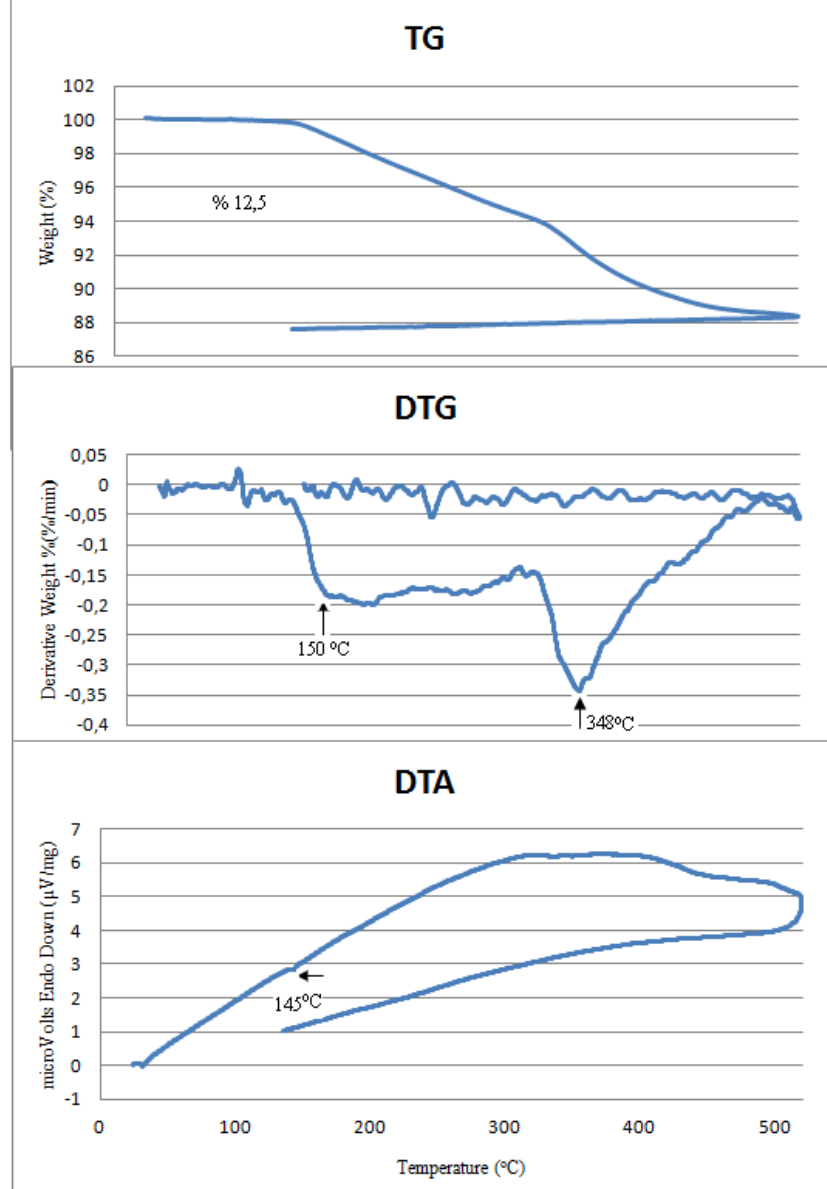
Bununla birlikte, DTA eğrisinde 120 °C'de endotermik bir pik daha görülmektedir. Ancak bu sıcaklıkta kütle kaybı olmamaktadır. Bu durum termal bozulmanın sebep olduğu kimyasal değişimden ziyade yapısal faz değişimi gibi fiziksel bir değişmeyi düşündürmektedir.



Şekil 5.12 Kompozit 2 'ye ait TG, DTG ve DTA analizleri

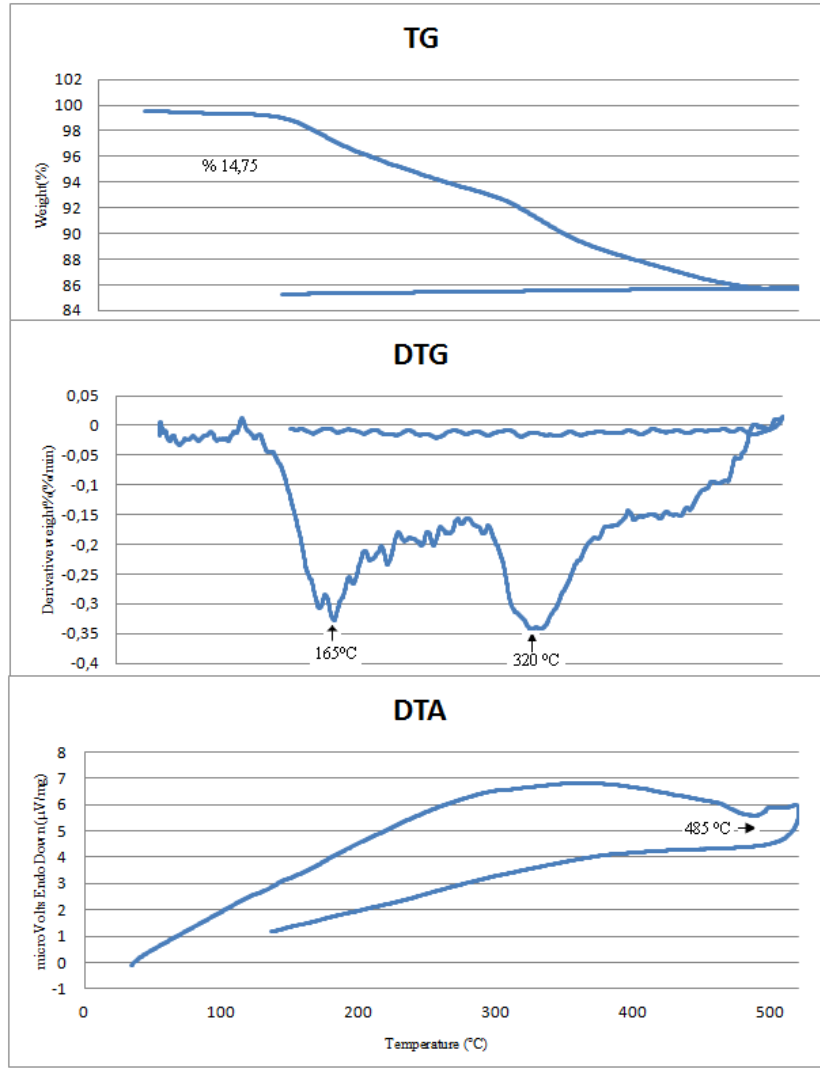
Şekil 5.13 kompozit 3'e ait termal analiz sonuçlarını vermektedir ve yapının iki adımda bozunduğunu göstermektedir. Başlangıçta; ısıtma ile birlikte kütle kaybı olmazken, 130°C'den sonra kütle kaybı başlamaktadır ve bu kayıp $\text{Te}(\text{OH})_6$ 'ın erimesine atfedilmektedir. Buna karşılık DTA eğrisinde 137 °C'de tepe noktasına sahip bir pik gözlemlenmektedir. İkinci adım ise 336 °C civarında başlamaktadır ve DTG eğrisinde

348 °C’de pik tepe noktası göstermektedir. Bu sıcaklık CsH_2PO_4 ’ın erime sıcaklığı (345 °C) ile örtüşmektedir ve CsH_2PO_4 ’ın bu kompozitte dehidrasyona uğramadan erime sıcaklığında direk erimeye başladığını düşündürmektedir.



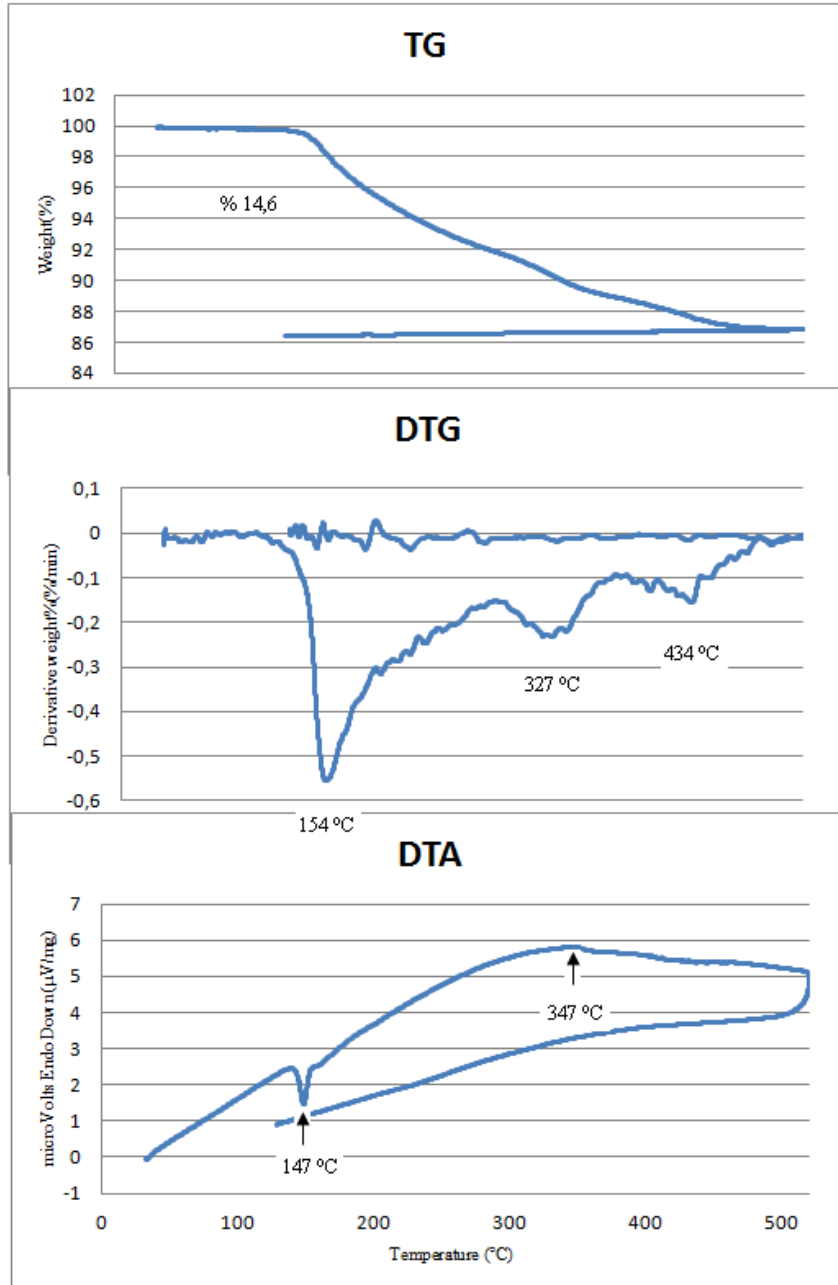
Şekil 5.13 Kompozit 3 'e ait TG, DTG ve DTA analizleri

Şekil 5.14'te kompozit 4'e ait termal analiz sonuçları verilmektedir. 131 °C'ye kadar olan kütle kaybı kompozit 1’de olduğu gibi amorf yapının kristal hale geçerken kaybetmiş olabileceği yüzey suyuna atfedilmektedir. 131 °C’den sonra ise çok adımlı bir bozunma başlamıştır. 131 °C’nin üzerinde; öncelikle $\text{Te}(\text{OH})_6$ ’nın erimeye başladığı, daha sonra da CsH_2PO_4 yapısının bozunduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.14 Kompozit 4 'e ait TG, DTG ve DTA analizleri

Şekil 5.15'te kompozit 5'e ait termal analiz sonucu gösterilmektedir. Kompozit 136 °C'ye kadar kütle kaybı göstermeyip, bu sıcaklıktan sonra kademeli olarak bozunmaya başlamaktadır. Kompozit 4'e benzer şekilde, 136 °C'den sonra Te(OH)_6 erimeye başlamakta, daha yüksek sıcaklıklarda ise CsH_2PO_4 yapısı kademeli olarak bozunmaktadır. DTA eğrisinde 147 °C'de tepe noktasına sahip endotermik pik, TG eğrisinde görülen 136 °C'de Te(OH)_6 'ın erimeye başlaması ile uyum içerisindedir.



Şekil 5.15 Kompozit 5 'e ait TG, DTG ve DTA analizleri

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yenilenebilir enerji, doğal çevreden sürekli veya tekrarlamalı olarak ulaşılan kaynaklardan elde edilen enerjidir. Yenilenebilir enerjiler; güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, hidrojen enerjisi gibi doğada kendiliğinden var olan kaynaklardan elde edilmektedir. Bu kaynaklar, fosil enerji kaynaklarının tersine zamanla tükenmez ve çevreye zararlı emisyonlar oluşturmazlar. Bu açılardan dolayı; kömür, benzin, doğalgaz gibi yenilenemeyen enerjilere alternatiflerdir.

Hidrojen enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en popüler olanlardan birisidir. Su da dahil pek çok kaynaktan elde edilebiliyor olması, hidrojen enerjisini yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli kılmaktadır. Hidrojen enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılan yakıt pilleri; yüksek enerji verimine sahip çevreci sistemler olmasına rağmen günlük hayatta aktif olarak kullanılabilmeleri için hala araştırmacılar tarafından üzerlerinde çalışmalara devam edilmektedir.

Kullanılan elektrolit çeşitlerine göre ayrılan, pek çok yakıt pili çeşidi mevcuttur. Bunlar arasında düşük sıcaklıklarda (80-100°C) çalışan polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri oldukça popülerdir. Fakat bu yakıt pillerinde, membranın yapısındaki suyun buharlaşması ile elektrolit bozulmakta ve yakıt pili performansı düşmektedir. Bunu engellemek için nemlendirme yapıldığında ise, fazla su iyonların hareket yolunu tıkamakta, yine iletkenlik azalmakta ve yakıt pili performansı düşmektedir. Bu sorunlara alternatif olabileceği öngörülen yeni bir yakıt pili çeşidi üzerine araştırmalar son zamanda artmaktadır. Katı asit tuzlarının elektrolit olarak kullanıldığı katı asit yakıt pilleri, düşük ve orta sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri olarak önemli potansiyele sahiptir.

Günümüze kadar yapılan çalışmalar, CsH_2PO_4 'ın, katı asit yakıt pilleri için elektrolit olarak en yüksek potansiyele sahip katı asit olduğunu göstermektedir. Fakat kullanımı oldukça sınırlı bir sıcaklık aralığına sahiptir. Faz geçisi ile yüksek iyonik iletkenlik gösterirken, faz geçisi üzerindeki sıcaklıklarda da bozulma süreci başlamaktadır. CsH_2PO_4 'ın kullanım sıcaklık aralığının arttırılması, bu yakıt pillerinin ticarileşebilmesi için son derece önemlidir. Bu amaçla; CsH_2PO_4 'a farklı bileşikler katılarak çalışma sıcaklık aralığının genişletilmesi üzerine çalışılmaktadır.

Farklı katı asitlerle yapılan çalışmalarda, $\text{Te}(\text{OH})_6$ ilavesinin katı asitlerin ısıl dayanımını arttırdığı belirlenmiştir. Fakat CsH_2PO_4 katı asidine $\text{Te}(\text{OH})_6$ ilavesi ile ilgili bir çalışma literatürde mevcut değildir. Bu yüzden, bu çalışmada CsH_2PO_4 katı asidine $\text{Te}(\text{OH})_6$ ilavesinin ısıl dayanım üzerine etkileri incelenmektedir. Farklı oranlarda $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ kompozitleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve ısıl dayanımları incelenmiştir. En umut vaadedici sonuçlar eşit mol oranına sahip $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Te}(\text{OH})_6$ kompoziti ile elde edilmiştir. $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra $\text{Te}(\text{OH})_6$ erimeye başlasa da CsH_2PO_4 'ın, erime sıcaklığına ($345\text{ }^\circ\text{C}$) kadar bozunmadığı görülmektedir. Bu da geniş sıcaklık aralığında kullanımı için umut vaat etmektedir. Katı asit yakıt pillerindeki kullanım potansiyelini kesin olarak belirlemek için iletkenlik özelliklerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi gerekmektedir ve ileriki bir çalışma ile bu özelliklerinin de belirlenmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Enerji 2023 Derneği, Türkiye'de ve Dünyada Enerji Krizi ve bu krizin çözümüne yönelik önemli bir alternatif: Nükleer Enerji http://www.enerji2023.org/index.php?option=com_content&view=article&id=95:tuerkyede-ve-duenyada-enerj-krz-ve-bu-krzn-coezuemuene-yoenelk-eneml-br-alternatfnuekleer-enerj&catid=6:nuekleer&Itemid=19; 19 Ekim, 2014.
- [2] Hughes, B., BP Energy Outlook 2030, http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energyeconomics/EnergyOutlook/BP_Energy_Outlook_Booklet_2013.pdf, 19 Ekim, 2014.
- [3] Enerji Enstitüsü, Dünya Enerji Kaynaklarının 100 Yıllık Ömrü Kaldı, <http://enerjiensitüsü.com/2011/05/23/dunya-enerji-kaynaklarinin-100-yillik-omru-kaldi/>, 19 Ekim, 2014.
- [4] Özkan, Y., BM İklim Konferansı Sonuçları, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Konferansı, Güney Afrika. <http://www.korhaber.com/yyazar.asp?haberid=686>, 19 Ekim, 2014.
- [5] Acar, M., Şenol R. ve Üçgül İ., (2006). "Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi", Mühendis ve Makina Dergisi, :47 (563), 37-40.
- [6] Harldsson, K. ve Alvfors P., (2005). "Effects Of Ambient Conditions On Fuel Cell Vehicle Performance", Journal Of Power Sources, 145:298-299.
- [7] Mikkola, M., (2001). "Experimental Studies On Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks", Master's thesis, Helsinki University of Technology Finland, : 17-19.
- [8] Ural, Z. ve Gençoğlu, M.T., (2009). Yakıt Pillerinn Konutsal Uygulamalarda Kullanımı, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, , Diyarbakır.
- [9] Boysen, D.B., (2004), Superprotonic Solid Acids:Structure, Properties, and Applications, California Institute of Technology Pasadena, California.
- [10] IHS Engineering 360, Electrical optical specialty materials-electrical contact electrode materials-electrical contact electrode materials", http://www.globalspec.com/learnmore/materials_chemicals_adhesives/electrical_optical_specialty_materials/electrical_contact_electrode_materials/electrical_contact_electrode_materials, 19 Ekim, 2014.
- [11] Kiely, S. ve Leonard, R., Reich- Chemistry, Hydrogen Fuel Cells, <http://reich-chemistry.wikispaces.com/leonard.kiely.energy.water.spring.2010>, 23 Ekim 2014.
- [12] Fuel cells 2000, Fuel Cells& Hydrogen, http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=types_of_fuel_cells, 23 Ekim, 2014.

- [13] Tetsuya, U., Dane, A. Boysen, Calum, Chisholm, R.I., Kenji Sasaki & Sossina ve M. Haile, (2004). "Cesium dihydrogen phosphates based Solid acid Fuel Cells", Materials Science, California Institute of Technology, Pasadena, California, 30368-70.
- [14] Haile, S.M., Chisholm, R.I.C., Sasaki, K., Boyse, D.A. ve Uda, T., (2007). "Faraday Discussions", RSC Publishing, London, 136, :17-39.
- [15] Uda, T., Boysen, D.A., Chisholm, C.R.I. ve Haile, S.M., (2005). "Thin-Membrane Solid-Acid Fuel Cell" Electrochemical and solid-state letters, 8 (5): A261-A264.
- [16] Superprotonic Inc., 15.07.2010, "Solid Acid Fuel Cells Stack for APU Applications" FY 2009 Annual Progress Report, California.
- [17] Daimler, C., (1999). "Hightech Report 1999", DaimlerChrysler AG, Stuttgart
- [18] Mikkola, M., (2001). "Experimental Studies On Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks", Master's thesis, Master of Science in Technology, Helsinki University of Technology, Helsinki.
- [19] Wilkinson, D. ve Steck, A., (1997). "General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard," Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, Quebec, Canada, July 6-10.
- [20] Zalbowitz, M ve Thomas, S., (1999) "Fuel cells: green power", U.S. Department of Energy, LA-UR:6-9.
- [21] Korges, K ve Simader, G., (2001). "Fuel cells and their applications", 4, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, New York - USA.
- [22] Kadirgan, F., (Ocak, 2003). "Hidrojenli Yakıt Hücreleri Teknolojilerinde Son Gelişmeler", Bilesim Yayıncılık A.Ş., İstanbul, 3: 64-68.
- [23] Anderson, B., (2002), "Fuel Cells for Marine Applications", Hydrogen Today, 13(1): 11-15.
- [24] Prof. Dr. YILDIRIM, Y., (2011). "Yakıt Pilleri Ders Notları", T.C. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- [25] Kristina, H. ve Per A., (2005), "Effects Of Ambient Conditions On Fuel Cell Vehicle Performance", Journal Of Power Sources, v.145(2):298-306.
- [26] Hwang, G.S., Nam, J.H., Kim, M.H., Son, S.Y., ve Kaviany, M., (08.2009). "Pore-Water Morphological Transitions in Polymer Electrolyte of a Fuel Cell", Journal of The Electrochemical Society, 156: B1194-B1195.
- [27] Harran Üniversitesi Ders Notları Bipolar Plakalar
http://eng.harran.edu.tr/moodle/moodledata/134/Ders_Notlari/bipolar_plakalar;01.11.2014.
- [28] How an Alkaline Fuel Cell Works
http://www.afcenergy.com/technology/how_an_alkaline_fuel_cell_works.aspx;19.Ekim,2014.
- [29] Zugic, D. L., Perovic, I.M., Nikolic, V.M., Maslovara, S. L. ve Kaninski M.P.M.; (2013). "Enhanced Performance of the Solid Alkaline Fuel Cell Using PVA-KOH Membran", International Journal of Electrochemical science, 8:950-954.
- [30] Iğdaş Kojenerasyon ve Trijenerasyon Sistemleri
[http://cdn.igdas.com.tr/Web/Content/"KojenerasyonVeTrijenerasyonSistemleri";01.11.2014](http://cdn.igdas.com.tr/Web/Content/).
- [31] Tuncel, S. ve Zeybey, S., (2013). "Kojenerasyon",
http://makina.beun.edu.tr/eskisine/akademik_kadro/atopuz/adnanweb/ogrencisunum/2-19grup.pptx;04.11.2014.

- [32] Jesse, B., "Fuel Cells", EOC wiki home
<http://eochemistry.wikispaces.com/Fuel+Cells+Jesse+%26+Brendan>;08.11.2014.
- [33] Bilgiustam,Hidrojen Yakıt Pili Çeşitleri Nelerdir ?;
<http://www.bilgiustam.com/hidrojen-yakit-pili-cesitleri/>;08.11.2014.
- [34] Staffell, I., (November 2007)."Performance review of phosphoric acid fuel cells", University of Birmingham, England: 4-6.
- [35] Boyacı San F.G., Özdemir S.S., Örs N., Kalafatoğlu E., Bahar T.; 2001;" Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv endüstrisindeki uygulamalar ve geleceği"; Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Marmar Araştırma Merkezi; Proje no:5015403;20-23.
- [36] Da Rosa A.V. (2009). " Renewable Energy Processes", Elsevier Inc. , California, USA,2:296-297.
- [37] Prof. Dr. YILDIRIM Y.,(2011). "Yakıt Pilleri Ders Notları", T.C. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, :11,18-24.
- [38] NPTEL Phase-II,Fuel Cell Technology, " Fuel Cells- Types and Chemistry";
<http://nptel.ac.in/courses/103102015/introduction%20and%20overview%20of%20fuel%20cell/basic%20electrochemistry%20for%20all%20the%20fuel%20cells.html>; 8 Kasım, 2014.
- [39] Thampan, T., Malhotra, S., Zhang J. ve Datta, R, (01.2001)."PEM fuel cell as a membrane reactor", Catalysis Today, 67:15-32.
- [40] Çınar, Y., (2011).,"Katı Oksit Yakıt Pili Kojenerasyon Sistemlerinin Konutlarda Uygulanması", Y.Lisans; Niğde Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Niğde:10-14.
- [41] Vikrant, A.V., (July 10-11.2002).“Introduction to Solid Oxide Fuel Cells (SOFTC):Science and Technology”, Presented at the NETL 2001 Solid Oxide Fuel Cell Training Course,; Morgantown, West Virginia.
- [41] Zuo, C., Liu M. ve M., (2012). "Solid Oxide Fuel Cells", Springer Science & Business Media:8-10.
- [42] Singhal, C. ve Kendal, K., (2003). "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells:fundamentals,design and applications", Elsevier , Kidlington Oxford UK,:14-17.
- [44] Çoban T.,"Yakıt Pillerine Genel Bir Bakış",
<http://www.turhancoban.com/makaleler/yakitpili.PDF>, 13 Aralık, 2014.
- [45] Kıncay, O., Ağustos, H. ve Akbulut, U., (2008)."Producing Hydrogen From Natural Gas by Thermal Methods Received", Sigma, 26(1):8-11.
- [46] Chisholm, C.R.I., Boysen, D.A., Papandrew, A.B., Zecevic, S., Cha, S., Sasaki, K.A., Varga, A., Giapis, K.P. ve Haile, S.M., (2009). "From Laboratory Breakthrough to Technological Realization: The Development Path for Solid Acid Fuel Cells", The electrochemical Society Interface Fall :53-59.
- [47] Boysen, D.A., (2004). "Superprotonic solid acids: Structure, Properties,and Applications"; thesis; California Institute of Technology Pasadena, California:.2-25.
- [48] Ortiz E, Vargas RA ve Mellander, B.E.,(1999) "On the high temperature phase transitions of some KDP- family compounds: a structural phase transition? A transition to a bulk high proton conducting phase? ", Solid State Ionics 1999, 125:180-185.

- [49] Lee, K.S., Moon, J., Lee, J. ve Jeon, M., (2008). "High temperature phase transformations in LiH_2PO_4 and possible solid-state polymerization", Solid State Communications, 147:76-77.
- [50] Baranov, A.I., Shuvalov, L.A. ve Shchagina, N.M., (1982). "Superionic conductivity and phase transitions in CsHSO_4 and CsHSeO_4 crystals", Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 36:459.
- [51] Haile, S.M., Boysen, D.A., Chisholm, C.R.I. ve Merle, R.B., (2001), "Solid acid as fuel cell electrolytes", Nature 410: 900-913, 210-215.
- [52] Smolinka, T., (2009). "Hydrogen from water electrolysis", Encyclopedia of electrochemical power sources, Amsterdam:396-410.
- [53] Boysen, D.A., Uda, T., Chisholm, C.R.I. ve Haile, S.M., (2003). "High performance solid acid fuel cells through humidity stabilization", Science; 303:68-70.
- [54] Prof. Dr. Üneri, S., (1988). "Elektrokimya", T.C. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 138(1).
- [55] Baranov, A.I., Grebenev, V.V., Khodan, A.N., Dolbinina, V.V. ve Efremova, E.P., (2005). "Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications", Solid State Ionics, 176:39-40.
- [56] Baranov, A.I., (2003). "Crystals with disordered hydrogen-bond networks and superprotonic conductivity", Rev Crystallogr Reports, 48(6):1020-1030.
- [57] Colomban, P., (1992), "Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices", Press syndicate of the university of Cambridge the pitt building, USA:539-543.
- [58] Chisholm, C. R. I.; Merle, R. B.; Boysen, D. A.; Haile, S. M., (2002). "Superprotonic Phase Transition in $\text{CsH}(\text{PO}_3\text{H})$ " Chem Mater, 14:3889-3893.
- [59] Belushkin, A.V., Adams M.A., Hull S., Kolesnikov A.I. ve Shuvalov L.A., (1995), "P-T phase diagram of CsHSO_4 - neutron scattering study of structure and dynamics", Solid state ionics, 77:1034-1036.
- [60] Dupuis, A.C., (2011). "Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques", Progress in material sciences, 56:301-305.
- [61] Haile, S.M., Boysen, D.A., Chisholm, C.R.I. ve Merle, R.B., (2001). "Solid acids as fuel cell electrolytes"; Nature, 410:911-913.
- [62] Ponomareva, V.G. ve Lavrova, G.V., (2009). "Factors affecting the hydrogen kinetics of CsHSO_4 ", Inorganic materials, 45:85-89.
- [63] Taninouchi, Y. K., Uda, T., Awakura, Y., Ikeda, A. ve Haile, S. M., (2007). "Dehydration Behavior of the Superprotonic Conductor CsH_2PO_4 at Moderate Temperatures: 230 to 260 Degrees ", C. J Mater Chem 17:3182-3189.
- [64] Botez, C.E., Carbajal, D., Adiraju, V.A.K., Tackett, R.J. ve Chianelli, R.R., (November 2010). "Intermediate temperature polymorphic phase transition in KH_2PO_4 : X-ray diffraction study", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71(11):1576,1580.
- [65] Tonkov, E.Y., (1992). "High Pressure Phase Transformations a Handbook"; by Gordon and Breach Science Publishers S.A.; United States of America, 2:455-457.
- [66] Chen, R.H., Yen, C.S., Shern, C.S. ve Fukami T., (2006). "Impedance Spectroscopy and dielectric analysis in KH_2PO_4 single crystal", Solid State Ionics, 177:2859-2862.

- [67] Lee, K.S., Ko, J.H., Moon, J., Lee, S. ve Jeon, M.,(2008). "Raman spectroscopic study of LiH_2PO_4 " ; Solid state communications,145.(9-10), :489-491.
- [68] Goni, U.A., Presvytes, D. ve Scott, K., (2012)." Solid acids as electrolyte materials for membrane (PEM) electrolysis: Review",International journal of hydrogen energy, 37:3365-3366.
- [69] Gridnev, S.A. ve Kravchenko, S.A.,(2000). "On a phase transition in inclusions existing in CsH_2AsO_4 , KD_2PO_4 and KH_2PO_4 crystals", Fiz. Tverd. Tela, 42(11):2076-2078.
- [70] Vargas, R.A., Torijano, E., Diosa, J.E. ve Mellander, B.E., (1999). " On the high temperatures phase behaviour $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ ", Solid state ionics:188-192.
- [71] Park, J-H., (2002). "Separation of surface and bulk electrical conductivity in KH_2PO_4 and KH_2AsO_4 crystals at high temperatures", Solid State Communications,123:292-294.
- [72] Dupuis, A.C., (2011). "Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques", Progress in material sciences, 56:301-303.
- [73] Otomo, J., Minagawa, N., Wen, C. ve Eguchi, K., (2003). "Protonic conduction of CsH_2PO_4 and its composite with silica in dry and humid atmospheres", Solid State Ionics,156:357-365.
- [74] Otomo, J., Minagawa, N. ,Wen, C. ve Eguchi, K., (2003). "Protonic conduction of CsH_2PO_4 and its composite with silica in dry and humid atmospheres", Solid State Ionics,156:365-369.
- [75] Taninouchi, Y. , Uda, T. ve Awakura, Y., (2008) ."Dehydration of CsH_2PO_4 at temperatures higher tha 260°C and the ionic conductivity of liquid product", Solid State Ionics, 178:1648-1653.
- [76] Daiko, Y. ve Matsuda, A., (2010). "Preparation of Proton Conductive Solid Acid Composites by Mechanical Milling", Journal of the Japan Petroleum Institute, 53:24-32.
- [77] Ponomareva, V.G., ve Shutova, E.S., (2007). "High-temperature behavior of CsH_2PO_4 and $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ composites", Solid State Ionics,178:729-734.
- [78] Alexander, S. B.,Weihua, Z. ve Henny, J.M., (2009). "Superprotonic $\text{KH}(\text{PO}_3\text{H})\text{-SiO}_2$ composite electrolyte for intermediate temperature fuel cells", Journal of Power Sources, 194:843-846.
- [79] Li, Z. ve Tang, T., (2010). " High-temperature thermal behaviors of XH_2PO_4 ($\text{X} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) and LiH_2PO_3 ", Thermochimica Acta,501:59-64.
- [80] Bagryantseva, I.N. ve Ponomareva, V.G., (2012), "Transport and structural properties of $(1-x)\text{CsHSO}_4\text{-}x\text{KH}_2\text{PO}_4$ mixed compounds", Solid State Ionics, 225,:250-254.
- [81] Yamane, Y., Yamada, K. ve Inoue, K., (2008). "Superprotonic solid solutions between CsHSO_4 and CsH_2PO_4 ", Solid State Ionics,179:483-488.
- [82] Ahn, Y.S., Ruth, Mangani, I., Park, C.W. ve Kim, J., (2006), "Study on the morphology of CsH_2PO_4 using the mixture of methanol and polyols", Journal of Power Sources,163:107-112.
- [83] X-ray Diffraction nedir?
<http://www.arkadasfan.com/blog-1132/x-ray-diffraction-nedir-xrd-nedir-x-isini-kirininim-yontemi-nedir-.html>;8 Kasım, 2014.
- [84] Grenier, J. C., (1973), Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 96, 171.

- [85] Fajnor,V.S., Jesenak,K., (1996), "Differential thermal analysis of montmorillonite", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 46 (2), 489-493.
- [86] Blaine, R.L., Hahn, B.K., (1998)," Obtaining kinetic parameters by modulated temperature thermogravimetry" Journal of Thermal Analysis, 54 , 695-704.
- [87] Qiang Xie Q., Yifan Li Y., Jing Hu J., Xiaojing Chen X., Haibin Li H., (2015)," A CsH_2PO_4 -based composite electrolyte membrane for intermediate temperature fuel cells", Journal of Membrane Science, 489, 98 - 105