



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN MEMBRAN-ELEKTROT-
YIĞINLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 12.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

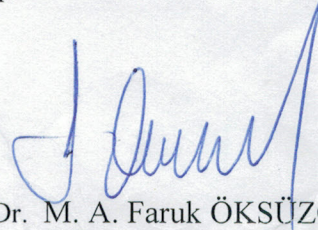
TEZ JÜRİSİ



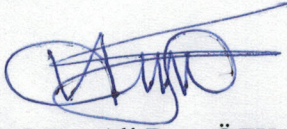
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



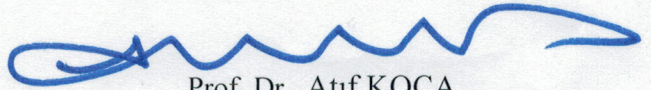
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA
Marmara Üniversitesi
Fen - Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Atıf KOCA
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, sabırla tüm bilgi ve tecrübelerini aktarmaya çalışan, tez çalışmamda çok fazla emeği olan değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım süresince görüşleri ile çalışmalarına destek olan değerli tez izleme jüri üyeleri hocalarım Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ ve Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA'ya çok teşekkür ederim. Ayrıca, lisansüstü eğitim hayatım boyunca her türlü yardımı ve desteği sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet Ali Gürkaynak, Prof. Dr. M.A. Faruk Öksüzömer, Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ ve Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI'ya, ayrıca Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı ve Proses-Reaktör Anabilim Dalı'nın tüm değerli öğretim üyelerine en içten dileklerimle teşekkür ederim. Ayrıca doktora eğitim sırasında görev aldığım 109M546 no'lu proje ile burs sağlayan ve tez çalışmalarımda destek olan Tübitak'a tesekkürü borç bilirim.

Arş. Gör. Hasan ÖZDEMİR, Arş. Gör. Vedat SARIBOĞA, Kimya Yük. Müh. Ayça ERGÜN'e, Kimya Yük. Müh. Tolga GÜMÜŞOĞLU ve diğer tüm lisansüstü dönem arkadaşlarıma doktora tez çalışmalarım sırasındaki yardımları için en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Doktora eğitimim sırasındaki destek ve anlayışları için FLOKSER firması Genel Müdürü Başar YILDIZ'a, İcra Kurulu Üyesi Ekin TÜKEK'e ve tüm TÜKEK ailesine çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatımda olduğu gibi doktora süresince de her daim yanımda olan en büyük destekçilerim canım annem ve babama, varlığı ile her zaman hayatımı kolaylaştıran birtanecik kardeşime, desteklediklerini esirgemeyerek bu süreci kolaylaştıran YILMAZTÜRK ve GÜNEY ailelerinin tüm fertlerine çok teşekkür ederim.

Sabır ve anlayışını esirgemeyerek her anımda yanımda olan sevgili eşim Sinan GÜNEY'e, hayatımı anlamlı kılan biricik oğlum Mete GÜNEY ve aramıza katılması için gün saydığımız minik prensesim Melis GÜNEY'e varlıkları için sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2019

Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xvi
ÖZET	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. YAKIT HÜCRESİ VE TARİHÇESİ	4
2.2. YAKIT HÜCRESİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ VE TÜRLERİ	7
2.2.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	9
2.2.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	9
2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	10
2.2.4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	11
2.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	11
2.2.6. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	13
2.3. PEM ESASLI YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ VE ÖZELLİKLERİ	14
2.3.1. Membran Elektrot Yığını Bileşenleri	15
2.3.1.1. Elektrot-Katalizör Tabakası	16
2.3.1.2. Gaz Difüzyon Tabakası	18
2.3.1.3. Membran	19
2.3.2. Bipolar Plaka (Akış Kanalı / Akım Toplayıcı)	21
2.3.3. Membran-elektrot-yığını (MEY) Hazırlama Yöntemleri	22
2.3.3.1. GDL Esaslı Yöntem	23
2.3.3.2. Katalizör Kaplı Membran (KKM) Esaslı Yöntem	24
2.4. YAKIT HÜCRESİ PERFORMANSI	25
2.4.1. Teorik Potansiyel ve Verimlilik	25
2.4.2 Voltaj Kayıpları	27
2.4.2.1. Aktivasyon Polarizasyonu	28

2.4.2.2. Omik Polarizasyon.....	29
2.4.2.3. Konsantrasyon Polarizasyonu.....	30
2.5. TABAKALI KAPLAMA (LAYER-BY-LAYER)(LBL) YÖNTEMİ	32
2.5.1.LbL Yönteminin Gelişim Aşamaları ve Mekanizması.....	34
2.5.2. LbL Tekniğini Kontrol Eden Parametreler.....	35
2.5.2.1. pH Etkisi	35
2.5.2.2. Sıcaklık Etkisi.....	36
2.5.2.3. İyonik Kuvvet Etkisi	36
2.5.2.4. Çözücü Etkisi	37
2.5.2.5. Polielektrolit Tipinin Etkisi.....	37
2.5.3. LbL Tekniğinin Uygulanmasında Farklı Kaplama Yöntemleri	38
2.6. LBL YÖNTEMİ VE YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI	40
2.6.1. Yakıt Hücresi Uygulamaları için LbL Kaplama Tekniğinin Önemli Faktörleri	41
2.6.1.1. Polielektrolitler (PEs).....	41
2.6.1.2. pH	44
2.6.1.3.İyonik Kuvvet	45
2.6.2. LbL Yöntemi ile KKM Hazırlama Çalışmaları.....	47
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	50
3.1. KİMYASAL MADDELER	50
3.2. LBL TEKNIĞI İÇİN DALDIRMA HIZI OPTİMİZASYONU	51
3.2.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması ve Membran Hidrofilizasyonu	52
3.2.2. Çok Tabakalı Kompozit Membranların Farklı Daldırma Hızları İle Hazırlanması	53
3.3. LBL YÖNTEMİ İLE KATALİZÖR KAPLI MEMBRANLARIN (KKM) HAZIRLANMASI.....	54
3.4. POLİELEKTROLİT SENTEZİ ÇALIŞMALARI.....	56
3.4.1. Sülfone Polianilin (PANi) Çalışmaları.....	56
3.4.2. Sülfone Polipirol (sPPy) Çalışmaları.....	59
3.5. LBL ÇOK TABAKALI FİLMLERİN QCMD SİSTEMİ İLE HAZIRLANMASI.....	60
3.5.1. QCM-D Analizleri İçin Polielektrolitlerin Hazırlanması	61
3.5.2. QCM-D Sistemi İle Çok Tabakalı Filmlerin Hazırlanması.....	61
3.6. PEM YAKIT HÜCRESİ MEY HAZIRLAMA KOŞULLARI	62
3.6.1. LbL Membran-Ticari GDE ile MEY Hazırlanması	62
3.6.2. KKM Membran-Ticari GDE ile MEY Hazırlanması	62

3.6.3. Elektrot içermeyen KKM'nın MEY Olarak Hazırlanması.....	63
3.6.4. Hücre Performans Testleri.....	63
3.7. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMALARI	63
3.7.1. GDE Esaslı Yöntem ile El Yapımı Anot GDE Hazırlanması	63
3.7.2. DMYH için Membran-Elektrot-Yığını (MEY) Hazırlanması.....	64
3.8. İNCE FİLM ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI	64
3.8.1. Nafion Esaslı Film Elektrolit Hazırlanması	64
3.8.2. Film Elektrolitler ile KKM Hazırlanması.....	65
3.9. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	65
3.9.1. UV-visible Spektroskopi Analizi	65
3.9.2. QCM-D (KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS DİSSİPASYON).....	66
3.9.3. Proton İletkenlik (Empedans) Analizi.....	69
3.9.4. Metanol Geçirgenlik Testleri.....	70
3.9.5. Termal Analizler.....	71
3.9.6. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FE-SEM) Analizleri	72
3.9.7. İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi (Inductively coupled plasma mass spectrometry-ICP-MS)	72
3.9.8. Elementel Analiz	72
3.9.9. Yakıt Hücresi Performans Testleri	72
4. BULGULAR.....	75
4.1. DALDIRMA HIZI OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI.....	75
4.1.1. UV-vis Analiz Sonuçları	75
4.1.2. Proton İletkenlik Analiz Sonuçları	78
4.1.3. Metanol Geçirgenlik Analiz Sonuçları.....	80
4.2. POLİELEKTROLİT SENTEZİ ÇALIŞMALARI.....	81
4.2.1. Sülfone Polianilin (sPANi) Çalışmaları	81
4.2.1.1. <i>sPANi Karakterizasyonu.....</i>	81
4.2.1.2. <i>sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın UV Analizi Sonuçları.....</i>	83
4.2.1.3. <i>sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın Proton İletkenlik Analizi Sonuçları.....</i>	84
4.2.1.4. <i>sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın TG Analizi Sonuçları</i>	86
4.2.1.5. <i>sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın SEM Analizi Sonuçları.....</i>	87
4.2.1.6. <i>sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın PEM Yakıt Hücresi Performans Testi Sonuçları</i>	87
4.2.2. Sülfone Polipirol (sPPy) Çalışmaları.....	94

4.3. QCM-D SİSTEMİ ÇALIŞMALARI.....	95
4.3.1. Çok Tabakalı Filmlerin QCM-D Sistemi ile İncelenmesi.....	95
4.3.2. Katalizör İçeren Çok Tabakalı Filmlerin QCM-D Sistemi ile İncelenmesi	103
4.3.3. DMYH Uygulamaları için QCM-D Sistemi Çalışmaları	111
4.4. KKM İLE YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMALARI	113
4.4.1. Farklı Yöntemler ile Hazırlanan KKM'ların Karakterizasyonu ve Hücre Performans Testleri.....	113
4.4.1.1. Tabaka Gelişiminin ve Yüklenen Katalizör Miktarının İncelenmesi	113
4.4.1.2. KKM'ların Tek Hücre Performans Testleri.....	118
4.4.2. Optimize Yöntem ile Hazırlanan KKM'ların Hücre Performans Testleri	126
4.4.2.1. Optimize Yöntem ile Hazırlanmış KKM için PEM Yakıt Hücresi Uygulamaları	126
4.4.2.2. Optimize Yöntem ile Hazırlanmış KKM için DMYH Yakıt Hücresi Uygulamaları	134
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	138
KAYNAKLAR.....	144
ÖZGEÇMİŞ	151

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Yakıt hücresinin tarihsel gelişimi.	5
Şekil 2.2: Yakıt hücresi şeması..	7
Şekil 2.3: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi.....	12
Şekil 2.4: PEMYH'nin yapısı.	13
Şekil 2.5: PEM Esaslı Yakıt Hücresini Oluşturan Bileşenler.	15
Şekil 2.6: Membran-elektrot-yığını.....	16
Şekil 2.7: Üç faz sınırı.....	18
Şekil 2.8: E-TEK E-CCC1-060 karbon kumaş ve TORAY-H-090 karbon kağıt gaz difüzyon tabakalarının SEM görüntüleri.	19
Şekil 2.9: DOW firması tarafından üretilen ve PEMYH' de kullanılan (a) Nafion' un yapısı ve (b) bir floropolimer yapısı.....	20
Şekil 2.10: Bipolar plakalar.....	22
Şekil 2.11: Membran-elektrot-yığını (MEY) hazırlama yöntemleri.	23
Şekil 2.12: GDL Esaslı MEY Hazırlama Yöntemi.	23
Şekil 2.13: KKM Esaslı MEY Hazırlama Yöntemi.....	25
Şekil 2.14: Yakıt Hücresi Polarizasyon Eğrisi.....	28
Şekil 2.15: LbL Tekniğinin avantajları ve karakteristik genel özellikleri.	33
Şekil 2.16: (a) 1967'den beri “layer-by-layer” ve (b) 1992'den beri “layer-by-layer” ve “assembly” başlıklı yıllık yayınların sayısı.	34
Şekil 2.17: LbL tekniği ile çok tabakalı ince filmlerin hazırlanması: (A) pozitif yüklü polielektrolitin (polikasyon) kaplanması ve (B) negatif yüklü polielektrolitin (polianyon) kaplanması. (1) polikasyon, (2) ve (4) Deiyonize su, (3) polianyon.....	34
Şekil 2.18: (a) Daldırma yöntemi, (b) anyonik ve katyonik PE'lerin ardışık spin-kaplama yöntemi ve (c) püskürtme yöntemi ile LbL kaplama işleminin şematik gösterimi.	39
Şekil 2.19: (a) Elektromanyetik kaplama ve (b) akışkan kaplama yöntemi ile LbL tekniği.	40

Şekil 2.20: Çok tabakalı filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan polikasyon ve polianyon polielektrolitlerin kimyasal yapısı.	42
Şekil 3.1: Otomatik daldırma cihazı.	51
Şekil 3.2: Çalışmalarda kullanılan katyonik ve anyonik polielektrolitlerin kimyasal yapısı.	52
Şekil 3.3: Kompozit membranların LbL yöntemi ile hazırlanmasına ait şematik gösterim.	53
Şekil 3.4: Polianilin emeraldin tuzunun kimyasal yapısı.	57
Şekil 3.5: PANi-EB kimyasal yapısı.	57
Şekil 3.6: sPANi-H ⁺ sentezi.	58
Şekil 3.7: Polipirol (PPy) kimyasal yapısı.	59
Şekil 3.8: Kuartz sensöre uygulanan kimyasal ön işlem ve kullanılan uv/ozon sistemine ait gösterim.	61
Şekil 3.9: UV-vis spektrofotometresi ve “integrating sphere” parçası.	65
Şekil 3.10: Yüzeyi altın kaplı kuartz sensörün ön ve arka yüzeylerinin görüntüsü.	67
Şekil 3.11: Tek hücre içerisindeki sensörün görüntüsü.	67
Şekil 3.12: QCM-D Sistemi (A) Elektronik Ünite (B) Peristaltik Pompa (C) Hücre Platformu (D) UV Ozon Ünitesi (E) QSoft401 yazılımı.	68
Şekil 3.13: Proton İletkenlik Ölçüm Sistemi (Two-probe tekniği).	70
Şekil 3.14: Metanol geçirgenlik test sistemi.	70
Şekil 3.15: Termal analizlerin gerçekleştirildiği TG/DTA cihazı.	71
Şekil 3.16: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve kaplama cihazı.	72
Şekil 3.17: PEM yakıt hücresi test istasyonu.	73
Şekil 3.18: (a) Membran-elektrot-yığınlarının hazırlanması için kullanılan sıcak pres, (b) Ticari GDE tabakalar ile Nafion®117 membranın preslenmesi sonucu elde edilen MEY yapısı.	73
Şekil 3.19: (a) MEY yapılarının test edilmesi amacıyla kullanılan tek hücre sistemi. (b) MEY’nin hücre içine sabit basınçta tutturulması için kullanılan test fixture sistemi.	74
Şekil 4.1: 25 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin değişimi.	76

Şekil 4.2: 50 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin değişimi.....	76
Şekil 4.3: 75 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin değişimi.....	77
Şekil 4.4: 25, 50 ve 75 mm/dk. daldırma hızlarıyla hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısı-abrosbans değeri ilişki grafiği.	78
Şekil 4.5: 25, 50 ve 75 mm/dk. daldırma hızlarıyla hazırlanan kompozit membranlar ve orijinal Nafion membranın Nyquist eğrileri.	79
Şekil 4.6: PANi-ES ve sPANi'ye ait TGA eğrileri.	82
Şekil 4.7: 10-30 çift tabaka PAH/sPANi-H ⁺ çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin değişimi.	84
Şekil 4.8: (PAH/sPANi) ₃₀ -H ⁺ kompozit membranın ve orijinal Nafion membranın Nyquist eğrileri.	85
Şekil 4.9: (PAH/sPANi-H ⁺) ₃₀ kompozit membranın ve orijinal Nafion®117'nin sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri.	86
Şekil 4.10: (PAH/sPANi-H ⁺) ₁₀ kompozit membrana ait SEM görüntüleri.....	87
Şekil 4.11: (PAH/sPANi-H ⁺) ₃₀ kompozit membran ve C kumaş esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	88
Şekil 4.12: (PAH/sPANi-H ⁺) ₃₀ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	89
Şekil 4.13: (PAH/sPANi-H ⁺) ₁₀ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	90
Şekil 4.14: Asitle muamele edilmiş (PAH/sPANi-H ⁺) ₁₀ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	91
Şekil 4.15: Asitle muamele edilmiş (PAH/sPANi-H ⁺) ₅ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	92
Şekil 4.16: Asitle muamele edilmiş ve 2 dakika daldırma süresiyle hazırlanmış (PAH/sPANi-H ⁺) ₅ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile oluşturulmuş MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	93
Şekil 4.17: Yöntem 4'e göre hazırlanmış (PAH/sPANi-H ⁺) ₁₀ KKM ve C kağıt esaslı GDE ile oluşturulmuş MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	94
Şekil 4.18: (PAH/PVS) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.	96

Şekil 4.19: (PAH/PVS) ₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.	96
Şekil 4.20: (PAH/PSS) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.	98
Şekil 4.21: (PAH/PSS) ₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.	98
Şekil 4.22: (PAH/sPANi) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.	99
Şekil 4.23: (PAH/sPANi) ₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.	100
Şekil 4.24: (PAH/PSS) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.	101
Şekil 4.25: (PAH/sPANi) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.	102
Şekil 4.26: (PAH/PVS+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.	104
Şekil 4.27: (PAH/PVS+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.	105
Şekil 4.28: (PAH/PSS+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.	106
Şekil 4.29: (PAH/PSS+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.	106
Şekil 4.30: (PAH/sPANi+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.	107
Şekil 4.31: (PAH/sPANi+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.	108
Şekil 4.32: (PAH/PSS+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.	110
Şekil 4.33: (PAH/sPANi+H ₂ PtCl ₆) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.	110
Şekil 4.34: (PAH/PSS) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın (a) metanol yüklemesi için zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği ve (b) birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.	112
Şekil 4.35: Yöntem 1 ile hazırlanmış (PAH/PSS) ₂₀ esaslı KKM'nin SEM görüntüleri. (a) Kesitten membran destek üzerinde çok tabakalı oluşumun görünümü (b) SEM-	

EDAX analizi için kesitten ve (c) yüzeyden elektron gönderilmesinden sonra kompozit membranda gözlenen deformasyonlar.....	114
Şekil 4.36: Yöntem 2'ye göre hazırlanmış (PAH/PAMPSA-Hispec 3000) ₂₀ esaslı KKM'nın SEM görüntüsü. (a) Kesitten membran destek üzerinde çok tabakalı oluşumun görünümü, (b) LbL film içerisindeki C ve (c) Pt dispersiyonu.	116
Şekil 4.37: Nafion 117 membran üzerine 5 ve 100 tabaka kaplamadan sonra PSS+H ₂ PtCl ₆ çözeltisinin UV-vis spektrası.	117
Şekil 4.38: MEY-1 ve MEY-2'nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	120
Şekil 4.39: MEY-2, MEY-3 ve orijinal Nafion®117 membrandan hazırlanan MEY'in polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	120
Şekil 4.40: MEY-4'ün polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	123
Şekil 4.41: MEY-5'in polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.	124
Şekil 4.42: MEY-6 ve Nafion®117 membrandan hazırlanan MEY'in polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	125
Şekil 4.43: Orijinal Nafion®117 membran ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.	127
Şekil 4.44: (PAH/PVS+C+Naf+Pt) ₅ esaslı KKM ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.....	128
Şekil 4.45: (PAH/PVS+C+Naf+Pt) ₁₀ esaslı KKM ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.....	128
Şekil 4.46: (PAH/PVS+C+Naf+Pt) ₂₀ esaslı KKM ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.....	129
Şekil 4.47: (PAH/PVS+C+Naf+Pt) ₅₀ esaslı KKM (2 dk daldırma süresiyle) ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.	130
Şekil 4.48: 5 tabakalı KKM'den (PAH/PVS+C+Naf+Pt) ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.	131
Şekil 4.49: Nafion 117 ince film elektrolit ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.	133
Şekil 4.50: Nafion®112 membran ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.....	135
Şekil 4.51: 2 dakika daldırma süresiyle hazırlanan (PAH/PVS+1M NaCl) ₁₀ -H ⁺ LbL kompozit membran ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.	136

Şekil 4.52: 10 dakika daldırma süresiyle hazırlanan (PAH/PVS+1M NaCl) ₁₀ -H ⁺ LbL kompozit membran ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.	136
Şekil 4.53: 2 dakika daldırma süresiyle hazırlanan 10 tabakalı KKM (30µ kalınlığında ince Nafion+PAH/PVS+Pt+C+Nafion çözelti) ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.	137



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türleri ve özellikleri [5].	8
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve tedarik edilen firma bilgileri.	50
Tablo 3.1 (devam): Kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve tedarik edilen firma bilgileri.	51
Tablo 3.2: Farklı LbL koşullarında hazırlanan kompozit membranlara ait kodlamalar.....	54
Tablo 3.3: Farklı LbL ve Pt yükleme koşullarında hazırlanan KKM tiplerine bağlı olarak MEY kodları.	56
Tablo 4.1: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çifti ile farklı daldırma hızları kullanılarak hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion®117 membranın proton iletkenlik değerleri.	80
Tablo 4.2: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çifti ile farklı daldırma hızları kullanılarak hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion®117 membranın metanol geçirgenlik değerleri.	80
Tablo 4.3: sPANi için elementel analiz sonuçları	83
Tablo 4.4: (PAH/sPANi-H ⁺) ₃₀ kompozit membran ve orijinal Nafion®117 membranın AC proton iletkenliği değerleri.....	85
Tablo 4.5: sPPy için elementel analiz sonuçları.	94
Tablo 4.6: Çok tabakalı filmlere ait frekans değişimi, dissipasyon değeri, adsorplanan madde miktarı ve oluşan filmin kompozisyonu.	102
Tablo 4.7: Katalizör içeren çok tabakalı filmlere ait frekans değişimi, dissipasyon değeri ve adsorplanan madde miktarları.....	109
Tablo 4.8: Farklı Pt yükleme koşullarına ve LbL çoklu tabaka kalınlığına göre hazırlanmış KKM içeren MEY kodları.	118
Tablo 4.9: Nafion 117 membran ve farklı yöntemler ile hazırlanmış KKM kullanılarak hazırlanan MEY'lerinin güç yoğunluğu değerleri.....	121

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

σ	: Proton İletkenliği
L	: Pt elektrotlar arasındaki mesafe
d	: Membran kalınlığı
A	: Membran yüzey alanı
R	: Kütle Direnci
n	: Tabaka Sayısı
μm	: Mikrometre
C_{A0}	: Metanol başlangıç konsantrasyonu
$C_{B(t)}$	: Zamana bağlı olarak B bölmesindeki metanol konsantrasyonu
V_B	: B bölmesindeki sıvının hacmi
A	: Membran alanı
L	: Membran kalınlığı
P	: Geçirgenlik hızı
t	: Süre

Kısaltmalar

Açıklama

PEMYH	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
MEY	: Membran Elektrot Yığını
KKM	: Katalizör Kaplı Membran
PE	: Polielektrolit
LbL	: Tabakalı kaplama (Layer-by-Layer)
GDE	: Gaz Difüzyon Elektrot
GDL	: Gaz Difüzyon Tabakası
QCM-D	: Kuartz Kristal Mikrobals Dissipasyon
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi
PAH	: poli (alilamin hidroklorür)

LPEI	: lineer poli (etilen imin)
P4VP	: poli (4-vinilpiridin)
PDDA	: poli (dialildimetilamonyum klorür)
PSS	: poli (sodyum stiren sülfonat)
PAZO	: poli (1-(4-(3-karboksi-4-hidroksifenilazo) benzen sülfonamid)-1,2-etandiil sodyum tuzu)
sPPO	: sülfonatlanmış poli (2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit)
PAMPSA	: poli (2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit)
PAA	: poli (akrilik asit)
PVS	: poli (vinil sülfat)
sPANi	: Sülfone Polianilin
sPPy	: Sülfone Polipirol
NaBH₄	: Sodyum borhidrür
H₂PtCl₆	:Hekza kloroplatinik asit

ÖZET

DOKTORA TEZİ

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN MEMBRAN-ELEKTROT-YIĞINLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve artan enerji ihtiyacı nedeniyle yakıt hücreleri son yıllarda üzerinde en çok araştırma yapılan alternatif enerji kaynakları içerisinde yer almaktadır. Farklı birçok yakıt hücresi türü arasında polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH), düşük çalışma sıcaklığı, yüksek verimlilikte enerji üretmesi ve gürültü probleminin olmaması gibi birçok avantajı nedeniyle akademik ve endüstriyel çevreler tarafından yoğun ilgi çekmektedir.

Tez kapsamında, tabakalı kaplama yöntemiyle (LbL) çok tabakalı kompozit membranlar ve katalizör kaplı membranların (KKM) hazırlanması için öncelikle daldırma hızının hücre performansını doğrudan etkileyen proton iletkenlik (σ) ve metanol geçirgenlik özellikleri üzerindeki etkileri incelenerek optimum daldırma hızı belirlenmiştir. Takiben bu daldırma hızında dört farklı yöntemle KKM'lar hazırlanmış ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), UV-Vis spektroskopisi ve Kuartz Kristal Mikrobals Dissipasyon (QCM-D) analizleri ile Nafion membran yüzeyine kaplanan ince filmlerin yapısal karakterizasyonunun yanı sıra PEMYH'de tek hücre performans testleri de gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemler ile hazırlanmış KKM'lardan oluşturulan membran-elektrot-yığınlarının (MEY) H₂/hava beslemeli yakıt hücresi performans testleri sonucunda, Nafion®117 membrana göre %18 daha yüksek güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Yakıt, katalizör ve membran arasındaki üç faz sınırının geliştiği Yöntem 4 ile diğer yöntemlere kıyasla daha üstün güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.

Tez kapsamında ayrıca Nafion®112 membranı kullanılarak kompozit membranlar ve KKM'lar (yöntem 4'e göre) LbL tekniği ile hazırlanmış ve bu membranlardan oluşturulmuş MEY'lerin metanol/hava beslemeli doğrudan metanol yakıt hücresindeki (DMYH) performansları incelenmiştir. Nafion®112 esaslı MEY'na kıyasla LbL kompozit membran ve KKM esaslı MEY'larından oldukça umut verici hücre performansı değerleri elde edilmiştir. LbL kompozit membran esaslı MEY'larının tek hücre performansları 19,5 ve 22 mW/cm² olarak, 10 çift tabaka poli (alilamin hidroklorür) (PAH) ve Pt içeren poli (vinil sülfonik asit) (PVS)'den hazırlanan KKM'dan oluşturulmuş MEY'nın güç yoğunluğu değeri ise 24 mW/cm² olarak bulunmuştur. Elde edilen bu güç yoğunluğu değeri orijinal Nafion®112 esaslı MEY'na göre yaklaşık %65,5 daha yüksektir. İndüktif eşleşmeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizi ile Pt partiküllerinin 0,28 µg/cm² oranında LbL çok tabakalı film içerisine yüklendiği tespit edilmiştir. Performans değerlendirme analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, DMYH uygulamalarında üstün proton iletkenliği özelliğinin yanı sıra gelişmiş metanol bariyer özelliği ile LbL yöntemiyle hazırlanmış ince KKM'ların kalın membranlar yerine kullanımının çok daha uygun olacağı belirlenmiştir.

Kompozit membranlar ve KKM'ların hazırlanması için ticari polielektrolitlerin tez çalışmalarında kullanımının yanı sıra elektronik iletkenlik özelliğine ve konjuge bağlara sahip yeni tip polielektrolitler sentezlenmesi ve yakıt hücresi uygulamalarındaki performans özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, iletken polimerler alanında önemli bir yere sahip olan Polianilin (PANi) öncelikle modifiye edilerek suda çözünür sülfone Polianilin (sPANi) yapısına çevrilmiş ve takiben alternatif anyonik polielektrolit olarak tez çalışmalarında kullanılmıştır. Nafion membranının her iki yüzeyine çok tabakalı PANi bazlı filmlerin kaplanması UV-vis ve SEM analizleri ile incelenmiş ve başarılı bir şekilde kaplamanın gerçekleştiği görülmüştür. Asit katkılı LbL kompozit membran esaslı MEY'nın PEMYH performansı 10 ve 5 tabakalı ürünler için artan tabaka sayısı ile birlikte sırasıyla 160 mW/cm²'den 126 mW/cm²'ye düşmüştür. Daha düşük kaplama sayısı durumunda güç yoğunluğunda gözlenen iyileşme temel olarak, elektrolit üzerinden kolaylaştırılmış proton transferi ile açıklanabilmektedir. Ayrıca, katalizör içeren polielektrolit ile hazırlanan 10 tabakalı KKM esaslı MEY'nın hücre performansı, 720 mW/mgPt oranındaki Pt kullanımı durumunda 360 mW/cm² olarak bulunmuştur. Elde edilen bu güç yoğunluğu değeri Nafion®117 esaslı MEY'na göre yaklaşık %82 oranında daha yüksektir. Farklı şekillerde yapılandırılmış MEY'ları için yapılan hücre performans değerlendirmelerine göre, kompozit membranlar yerine LbL KKM'ların kullanımının ve daha ince elektrolitlerin üretilmesinin, omik dirençte belirgin bir azalmaya neden olmasına bağlı olarak daha yüksek bir H₂/hava hücre aktivitesine sebep olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, sPANi kullanımının, üç faz sınırını artırması nedeniyle hücre performansını geliştirdiği ve iletkenlik, ısıl kararlılık gibi üstün fizikokimyasal özelliklere yol açabildiği yapılan çalışmalar ile açık bir şekilde gözlenmiştir.

Haziran 2019, 175 sayfa.

Anahtar kelimeler: LbL, Katalizör Kaplı Membran, Kompozit Membran, Membran-Elektrot-Yığını, Yakıt Hücresi

SUMMARY

Ph.D. THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANE- ELECTRODE-ASSEMBLIES FOR PEM FUEL CELLS

Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Due to the rapid depletion of fossil fuels and increasing energy requirements, fuel cells are among the most studied alternative energy sources in recent years. Among many different types of fuel cells, polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) attract a lot of attention from academic and industrial environments due to their many advantages such as low operating temperature, high efficiency energy generation and lack of noise problems.

In order to prepare multilayer composite membranes and catalyst coated membranes (CCMs) by layer-by-layer (LbL) technique, firstly the optimum immersion rate was determined by examining the effects of immersion rate on proton conductivity (σ) and methanol permeability characteristics which directly affect the cell performance. Subsequently, at this immersion rate, CCMs were prepared with four different methods. Besides the structural characterization of thin films coated on the surface of Nafion membrane with Scanning Electron Microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance Dissipation (QCM-D) analyzes, single cell performance tests in PEMFC were performed. As a result of the H₂/air-fed fuel cell performance tests of the MEAs composed of CCMs prepared by different methods, 18% higher power density value than original Nafion®117 membrane was obtained. Method 4, where the three-phase boundary between fuel, catalyst and membrane develops, showed a superior power density value compared to other methods.

Within the scope of the thesis, composite membranes and CCMs were prepared according to method 4 by LbL method using the Nafion®112 membrane and the performance of MEAs formed from these membranes in DMFC was investigated. Compared to Nafion®112 based MEA, highly promising cell performance values were obtained from LbL composite membrane and CCMs based MEAs. The single cell performances of LbL composite membrane based MEAs were found to be 19.5 and 22 mW/cm², and the power density value of MEA obtained from Pt containing self-assembled 10 bilayer of polyallylamine hydrochloride (PAH) and polyvinylsulfonic acid (PVS) was found to be 24 mW/cm². This obtained performance is nearly 65.5% higher compared to original Nafion®112 based MEA. Inductive coupling plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) result showed that Pt particles incorporate inside LbL multilayer films with a loading 0.28 µg/cm². According to the results obtained from the performance evaluation analysis, it was determined that the use of thin LbL assembled CCMs can be much more suitable in DMFC applications instead of thicker membranes due to their improved methanol barrier properties as well as proton conductivity.

New type polyelectrolytes with electronic conductivity and conjugated bonds were synthesized for the preparation of composite membranes and CCMs as well as the use of commercial polyelectrolytes in the thesis studies, and the effect of these polyelectrolytes on the performance characteristics of fuel cell applications were investigated. In this context, polyaniline (PANi), which has an important role in the field of conductive polymers, was first modified and converted into water soluble sulfone polyaniline (sPANi) structure and then used as an alternative anionic polyelectrolyte in thesis studies. The deposition of PANi multilayer films on both sides of Nafion membrane was examined by UV-vis and SEM analyzes and it was seen that the deposition was successfully performed. The PEMFC performance of acid doped LbL composite membrane based MEA decreased from 160 mW/cm² to 126 mW/cm² with increasing number of layers from 10 to 5 bilayer, respectively. In the case of lower number of deposited layers, the observed improvement in power density can be mainly explained by facilitated proton transfer through electrolyte. In addition, the cell performance of MEA obtained from 10 bilayer KKM was found to be 360 mW/cm² with a Pt utilization of 720 mW/mgPt. This obtained power density is about 82% higher than the MEA based on Nafion®117. According to cell performance evaluations for different structured MEAs, it was found that the use of LbL CCMs instead of composite membranes and the fabrication of thinner electrolytes caused a higher H₂ /air cell activity due to a significant reduction in ohmic resistivity. In addition, it has been observed that the use of sPANi improves cell performance due to an increased probability of the three-phase contact and it can lead to superior conductivity and thermal stability.

June 2019, 175 pages.

Keywords: LbL, Catalyst Coated Membrane, Composite Membrane, Membrane-Electrode-Assembly, Fuel Cell

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artışa bağlı olarak enerji ihtiyacının artması ve fosil kaynakların aynı hızla tükenmesi hem bilimsel hem de endüstriyel alanda alternatif enerji kaynaklarına olan ilginin artmasına neden olmaktadır. Rüzgar, biyokütle, güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarından biri olan hidrojen enerjisi son yıllarda üzerinde en çok araştırma yapılan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir. Hidrojen enerji sistemleri içerisinde yer alan yakıt hücreleri geleceğin önemli enerji kaynağı olma yolunda hızla ilerlemektedir.

Yakıt hücreleri; metan, hidrojen ve metanol gibi kimyasalları yakıt olarak kullanarak kimyasal enerjiyi herhangi bir yanma reaksiyonuna uğramadan ve çevreye zararlı yan ürün oluşturmadan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Yüksek verimle çalışma, kompakt ve modüler yapıda olma, çevre dostu, katı atık ve gürültü problemi olmama gibi avantajlarının yanı sıra yakıt hücreleri farklı yakıtlarla çalışabilme olanağı da sağlamaktadır.

Temel olarak anot ve katot arasına yerleştirilmiş bir elektrolitten oluşan yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolit tipine göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre literatürde erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH), fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), alkali yakıt hücresi (AYH), doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) olmak üzere 6 farklı tip yakıt hücresi bulunmaktadır. Elektrolit olarak polimer membranların kullanıldığı PEMYH; yüksek güç yoğunluğu, kolay üretilmesi ve malzemelerin minimum korozyon problemine sahip olması nedeniyle son yıllarda üzerinde en çok araştırma yapılan yakıt hücresi haline gelmiştir. Elektrolit olarak kullanılan membranların yüksek maliyeti ve sınırlı sayıdaki üreticilerinin yanı sıra elektrotlarda kullanılan yüksek katalizör oranları ve yakıt olarak kullanılan hidrojenin taşıma ve depolamadaki zorlukları gibi dezavantajlarının giderilmesi durumunda yakıt hücresi sistemlerinin gelecek için önemli bir alternatif enerji kaynağı olacağı düşünülmektedir. Diğer yakıt türlerine oranla yüksek verimlilik ve kullanım/taşıma kolaylığı gibi avantajlara sahip olan metanol ile çalışabilen DMYH, polimer membranların kullanıldığı bir diğer yakıt hücresi türüdür. Yakıt olarak kullanılan metanolün elektrolit boyunca anottan katoda geçişine izin vermesine bağlı olarak zamanla performans düşüşüne neden olması, elektrotlarda kullanılan

elektrokatalizörlerin verimde düşüşe sebep olması vb. problemler nedeniyle bu konudaki araştırma ve geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, yapılan çalışmaların birçoğunun PEMYH ve DMYH için alternatif katalizör ve membran geliştirmek için yapıldığı ve bu çalışmalarda geliştirilen katalizör ve membranların sadece fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değerlendirildiği görülmüştür. Ancak, yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen katalizör ve membran sistemlerinin yakıt hücresi sistemindeki performans testleri yapılmadan ticari bir değer kazanması mümkün değildir. Bu sebeple, yakıt hücresinin kalbini oluşturan ve performansını etkileyen en önemli bileşen olan membran-elektrot yığınlarının (MEY) tasarlanması ve performansı etkileyen parametrelerin detaylı bir şekilde incelenmesi oldukça önemlidir. Ayrıca, PEMYH ve DMYH'nin ticarileşmesindeki en önemli engellerden biri olan yüksek maliyetli elektrokatalizör tabakalarındaki katalizör içeriğinin düşürülmesi ve hücre performansını etkileyen MEY oluşumunun optimize edilmesi gerekmektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, PEMYH ve DMYH için katalizör kaplı membranların hazırlanabilmesi için konvansiyonel yöntemlere göre üstün yeni bir yöntemin geliştirilmesi ve bu yöntem ile hazırlanacak membran-elektrot yığınlarının optimum koşullardaki hücre performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır. Tez projesinde kullanılacak Layer-by-Layer (Tabakalı kaplama-LbL) yöntemiyle hazırlanması planlanan katalizör kaplı membranların hücre performans testleri tabaka sayısına, daldırma süresine, farklı elektrolit kalınlığı ve tipine göre incelenmiştir. Ayrıca, katalizör kaplı membranların LbL tekniği ile hazırlanmasında 4 farklı yaklaşım kullanılarak ticari Nafion üzerinde platin katalizörün etkin olarak yüklenmesi ve bu yaklaşımların MEY performansına etkilerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında hazırlanan LbL çok tabakalı membranların ve bu membranların katalizör kaplanmış formlarının kullanıldığı MEY'lerden hazırlanan tek hücre performansını konvansiyonel Nafion'dan hazırlanana göre kullanılan yaklaşımlara da bağlı olarak daha iyi sonuçlar verdiği ve yakıt hücresi performansını geliştirdiği tespit edilmiştir. Yakıt olarak metanolün kullanıldığı DMYH sisteminde ise Nafion çözeltisinden ince film halinde dökülen kalınlığı 30 μm olan membranın LbL yöntemiyle KKM haline getirilmesinden hazırlanan tek hücrenin elektrolit olarak 125 ve 175 μm kalınlıklarındaki Nafion esaslı hücrelerin performansından belirgin oranda yüksek olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, özellikle sıvı yakıt

kullanılan yakıt hücrelerinde problem olarak görünen ince elektrolit-elektrot yapısının LbL modifikasyonu ile önemli oranda geliştirilebileceği ve hücre performanslarının literatürde belirtilen değerlerin üzerine çıkarılabileceğini göstermektedir.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRESİ VE TARİHÇESİ

Artan nüfusa bağlı olarak ihtiyaç duyulan enerjinin artması ve mevcut enerji kaynaklarının sebep olduğu küresel ısınma gibi problemler nedeniyle alternatif enerji kaynağına olan ilgi her geçen yıl artış göstermektedir. Temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı türü olan yakıt hücreleri; metan, metanol, hidrojen gibi kimyasalları yakıt olarak kullanarak oksijen ile elektrokimyasal reaksiyon sonucu elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece yüksek verimle enerji üretimi sağlamaları yakıt hücrelerinin en önemli avantajlarıdır.

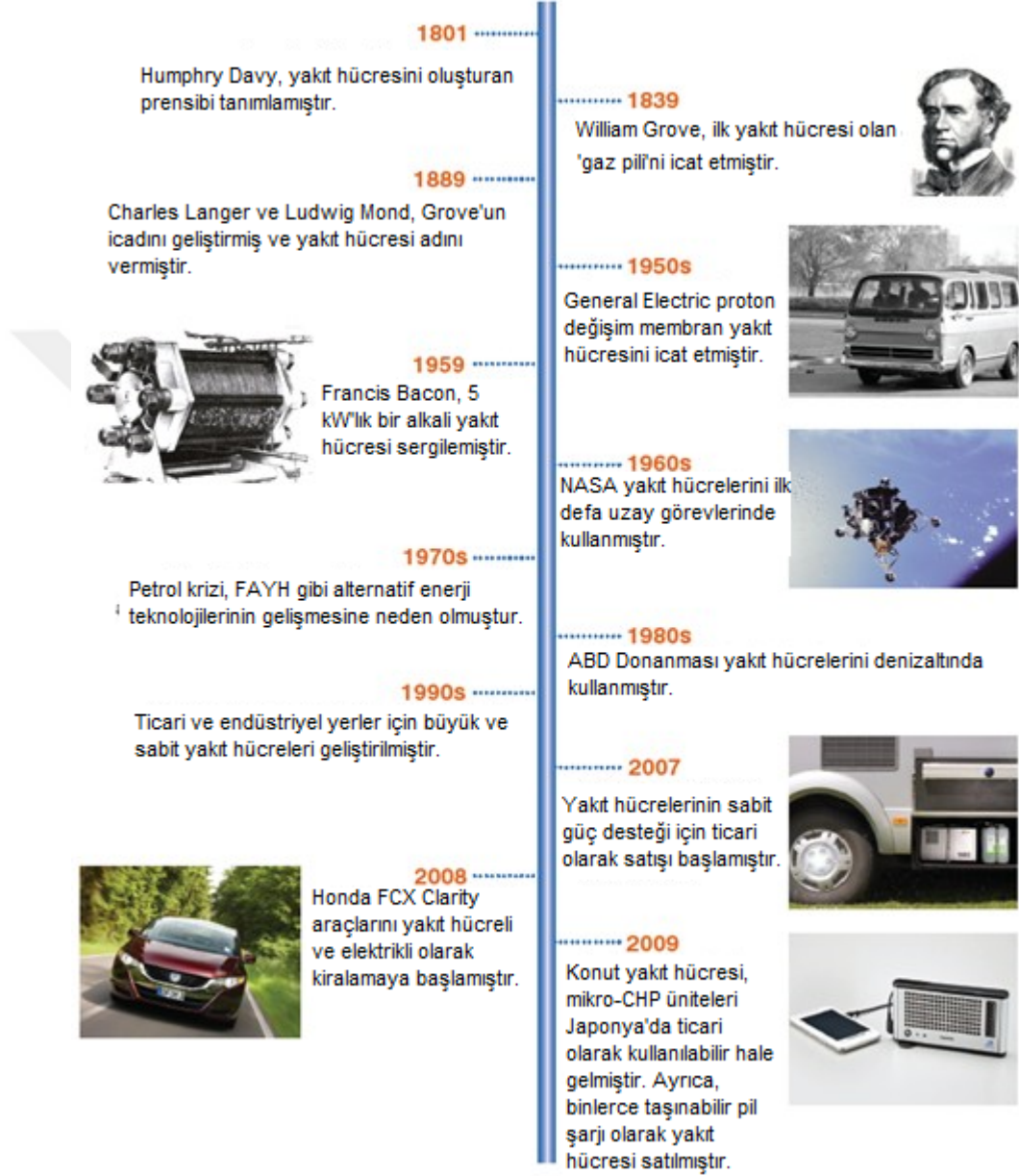
H₂-O₂ pili üzerinde Sir William Grove tarafından 1839’da gerçekleştirilen çalışma yakıt hücresi çalışmalarının başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Grove [1], platin katalizör üzerinde hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda sabit akım ve enerjinin üretildiğini bulmuş ve elde ettiği bu sisteme “gaz voltaik pili” adını vermiştir. Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889 yılında Charles Langer ve Ludwig Mond tarafından kullanılmış ve kömür gazını yakıt olarak kullanarak yakıt hücresi üzerine araştırma yapmışlardır.

NASA, 1950’li yıllarda endüstriyel iş ortakları ile birlikte insanlı uzay araçları için yakıt hücresi jeneratörleri geliştirmeye başlamıştır. İlk polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) General Electric (GE) şirketindeki Willard Thomas Grubb tarafından geliştirilmiş, takiben GE’deki diğer bir araştırmacı Leonard Niedrach Grubb’un PEMYH’ni membranlar üzerinde katalizör olarak platin kullanarak revize etmiştir.

Niedrach ve Grubb tarafından geliştirilen yakıt hücresi 1960’lı yılların başında NASA ile iş birliği yapılarak geliştirilmiş ve Gemini uzay programında kullanılmıştır.

1970’li yıllarda hükümetler, işletmeler ve bireyler arasında çevre bilincinin artırılmasının önemi farkedilmiş ve hava kirliliğinin artışına bağlı olarak oluşan kaygılar nedeniyle Amerika ve Avrupa’da temiz hava mevzuatı devreye alınmıştır. Bu mevzuat ile zararlı araç egzoz gazlarının azaltılması zorunluluk hale gelmiş ve dünyanın birçok ülkesinde kabul edilmiştir. Ayrıca, 1970’li yıllarda petrole uygulanan ambargo hükümetlerin, işletmelerin ve tüketicilerin enerji verimliliği kavramını benimsemeyi sağlamıştır. Sonraki yıllarda ise iklim değişikliği ve enerji güvenliği hakkındaki endişelerin daha da artması yakıt hücresine olan ilginin artmasına

neden olmuştur. Artan bu ilginin sonucunda birçok ülke ve şirket çalışmaların ticari bir boyut kazanması için destek vermiş ve araştırma çalışmalarının hız kazanması için Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur [2].



Şekil 2.1: Yakıt hücresinin tarihsel gelişimi [1].

1980'li yıllarda yakıt hücrelerinin taşıma sektöründe kullanımı için araştırma ve geliştirme çalışmalarına devam edilmiştir. ABD donanması yüksek verimle, sıfır emisyon ve neredeyse sessiz çalışma gibi operasyonel avantajlara sahip denizaltılarında yakıt hücrelerinin kullanılması için çalışmaların yapılmasını talep etmiştir. 1983 yılında Ballard şirketi yakıt

hücreleri için araştırmalara başlamış ve ilerleyen yıllarda ulaşım uygulamaları için yığınların ve sistemlerin üretiminde önemli bir rol üstlenmiştir.

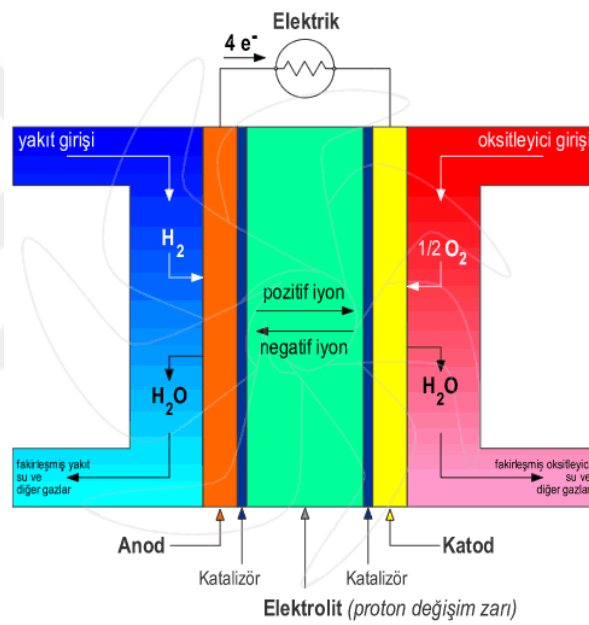
1990'larda, özellikle küçük sabit uygulamalar için PEMYH ve katı oksit yakıt hücresi (KOYH) teknolojisi olan ilgi artmaya başlamıştır. Bu iki tip yakıt hücresi birim ünite başına düşük maliyetleri nedeniyle kısa vadede ticarileşebilecek teknolojiler olarak görülmüştür. Bu sebeple, Almanya, Japonya ve İngiltere'de PEMYH ve KOYH teknolojisine yönelik önemli hükümet fonları kurulmuştur. Temiz ulaşımı teşvik etmek için hükümet politikaları otomotiv uygulamalarında PEMYH'nin geliştirilmesini desteklemiştir. 1992 yılında Ballard firması PEMYH kullanarak dizel motorlarla eşit performans sergileyen bir motor geliştirmiştir. İlerleyen yıllarda ise otobüslerde kullanım için yüksek güç yoğunluğuna sahip PEMYH geliştirerek yakıt hücrelerinin başarısını bir daha kanıtlamış ve birçok alanda kullanıma başlanması için çalışmalara yön vermiştir [3]. Aynı yıllarda PEMYH teknolojisinin doğrudan metanolü yakıt olarak kullanan taşınabilir cihazlar için uyarlanması ile doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) teknolojisinde de dizüstü bilgisayar ve cep telefonlarında kullanımları gibi önemli gelişmeler meydana gelmiştir.

2000'li yıllarda hükümetler, işletmeler ve tüketicilerin enerji güvenliği, verimliliği ve karbon dioksit (CO_2) emisyonu üzerindeki kaygıların artışına bağlı olarak, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltarak enerji verimliliği sağlamak ve CO_2 tasarrufu için birçok potansiyel teknoloji den biri olan yakıt hücrelerine olan ilgi tekrar gündeme gelmiştir. Son yıllarda yakıt hücresi araştırmaları için özel ve hükümet desteklerinde önemli bir artış meydana gelmiştir. Yakıt hücrelerini konvansiyonel teknoloji ile yarışabilir hale getirmek amacıyla maliyet azaltma ve operasyonel performansta önemli ilerlemeler sağlamak için temel araştırma üzerine yeniden odaklanma sağlanmıştır.

Dünya'daki çalışmaların yanı sıra ülkemizde de bu teknolojinin hayatımıza kazandırılması için TÜBİTAK, VESTEL, ASPILSAN gibi kurumlar ile çeşitli üniversitelerde bu alanda çalışma yapılması adına laboratuvarlar kurulmuş ve proje bazlı çalışmalar ilk ürünlerini ortaya çıkarmaya hazırlanmaktadır.

2.2. YAKIT HÜCRESİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ VE TÜRLERİ

Bir elektrolit etrafına yerleştirilen anot (negatif elektrot) ve katottan (pozitif elektrot) oluşan yakıt hücreleri, hidrojen içeriği yüksek bir yakıt veya hidrojenin oksijen ile elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda elektrik enerjisi üreten cihazlardır (Şekil 2.2). Bir yakıt hücresinin temel çalışma prensibinde, anot kısmına gönderilen yakıtın katalizör vasıtasıyla proton ve elektronlarına ayrılması ilk adımı oluşturmaktadır. Anotta ayrılan elektronlar bir dış devreden geçmeye zorlanarak elektrik akımı oluştururken, protonlar ise elektron geçişine izin vermeyen elektrolit üzerinden katoda doğru geçerek, katoda beslenen oksitleyici ile reaksiyona girip yan ürün olarak su ve ısı açığa çıkmaktadır.



Şekil 2.2: Yakıt hücresi şeması.

Literatürde yakıt hücreleri kullanılan yakıt ve oksitleyici bileşimine, elektrolit üzerinden taşınan iyon türüne, işletim sıcaklığına ve basıncına, yakıtın doğrudan veya dolaylı olarak beslenmesine, elektrolit tipine göre birçok farklı şekilde sınıflandırılmaktadır [4]. Tablo 2.1’de farklı türdeki yakıt hücreleri için özellikler verilmiştir.

Bir yakıt hücresinde kullanılan elektrolitin tipi, o yakıt hücresi için tasarım detayları, işletim prensibi, bileşenler gibi tüm özellikleri tanımladığı için elektrolit tipine göre sınıflandırmak genellikle tercih edilmektedir. Günümüzde yapılan birçok çalışma ile sayının artmasına rağmen, elektrolit tipine göre yapılan sınıflandırmaya göre genel olarak literatürde 6 farklı tip yakıt hücresi bulunmaktadır. Bunlar;

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

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türleri ve özellikleri [5].

	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	Alkali Yakıt Hücresi
Elektrolit	Fosforik Asit	Perovskitler (Seramikler)	Karbonat	Polimer Elektrolit Membran	Potasyum Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı Yük	H^+	O_2^{2-}	CO_3^{2-}	H^+	OH
Elektrot	Karbon	Perovskit.	Ni veya Ni oksit	Karbon	Geçiş metalleri
Katalizör	Platin	Elektrot malzemesi	Elektrot malzemesi	Platin	Platin
Ortalama Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H_2 Hidrokarbonlar Fosil Yakıtlar	H_2 Hidrokarbonlar	H_2 Hidrokarbonlar	H_2 Hidrokarbonlar	H_2
Çalışma Sıcaklığı	200°C	600-1000°C	600-700°C	40-80°C	65-220°C
Güç Üretim Verimi	%37-42	%60-70	%45-60	%60	%42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg.	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

2.2.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılan bu yakıt hücresinde; çalışma sıcaklığına bağlı olarak elektrolit konsantrasyonu değişmektedir. 75-100°C civarındaki çalışma sıcaklıklarında %35-50 KOH, 120°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise %85'lik KOH kullanılmaktadır. Bu yakıt hücresi uygulamasında, Ni, Ag, metal oksitler ve soy metaller gibi çeşitli elektro-katalizörlerin kullanımı önemli bir avantaj sağlamaktadır [6]. Ancak, alkaline elektrolitin CO₂'e karşı yüksek hassasiyeti, yakıt olarak yüksek saflıkta hidrojen ve CO₂'den arındırılmış oksitleyicinin kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca, yüksek maliyetli olması nedeniyle henüz sivil amaçlı kullanımı yaygın hale gelmemekle birlikte uzay araçlarında kullanımında %60 verimle çalışabilmektedir.

Anoda beslenen hidrojen molekülleri hidrojen iyonu ve elektronlarına ayrılmaktadır. KOH elektrolit üzerinden katoda taşınan hidrojen iyonları oksijen molekülleri ile birleşerek su açığa çıkarırken, elektronlar bir dış devre ile taşınarak elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu yakıt hücresi türünde elektrotlarda gerçekleşen tüm reaksiyonlar aşağıda sunulmuştur.

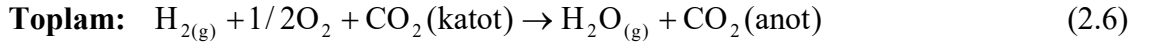
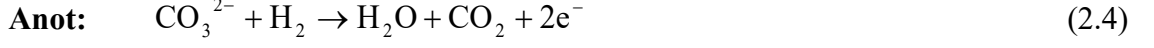


2.2.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

600-700°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışma özelliğine sahip, %60-70 verimle çalışabilen yakıt hücresi tipidir [7]. LiKCO₃ ve LiNaCO₃ gibi karbonatların elektrolit olarak kullanıldığı bu yakıt hücresi türünde yakıt olarak doğal gaz ve saf olmayan gazlar da (kömür gazı) kullanılabilir. Diğer uygulamalara göre yüksek sıcaklıkta çalışabilmeleri nedeniyle nikel elektrotların yeterli aktifliği sağlaması sonucunda pahalı katalizörlere ihtiyaç duymadan çalışabilmektedir.

EKYH'de elektrolit olarak kullanılan karbonat tuzları, yüksek sıcaklıklarda karbonat iyonlarını (CO₃) eritip anottan katoda iletilmesini sağlamaktadır. Anotta hidrojen ile reaksiyona girerek su ve CO₂ açığa çıkarırken, dış devreden aktarılan elektronlar ile elektrik enerjisi üretimi

gerçekleşmektedir. Katoda beslenen oksijen ve anotta tekrar çevrime katılan CO₂ gazları, elektronlar ile reaksiyona girerek elektroliti besleyen ve yakıt hücresinden akımı aktaran CO₃ iyonlarını oluşturur [8]. 2.4, 2.5 ve 2.6 no'lu denklemlerde gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir.



2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

Elektolit olarak katı metal oksitlerin kullanıldığı KOYH'ler; 600-1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışmaları nedeniyle doğal gazın ve diğer yakıtların hidrojene dönüşmesi için, ayrı bir verim ve dışarıdan ısı veya buhar verilmesine ihtiyaç duymamaktadır. Ayrıca, açığa çıkan atık gazların bir gaz türbinine gönderilmesi ile elektriksel verim %70'lere kadar ulaşmaktadır. KOYH'nin en önemli sorunu, saf hidrojen dışında kullanılan yakıtlar nedeniyle açığa çıkan kükürt kirliliğidir.

Bu yakıt hücresi tipinde, oksijen, bir dış devre aracılığıyla sağlanan elektronlar ile hava elektrodunda reaksiyona girerek oksijen iyonları (O₂²⁻) formuna dönüşmektedir. Anoda hidrojen ve karbon monoksit beslenirken negatif yükteki oksijen iyonları, elektrolitten geçerek pozitif elektroda doğru hareket etmeye başlamaktadırlar. Anoda ulaşan oksijen iyonları, hidrojen ve karbon monoksit ile reaksiyona girerek su ve karbondioksit oluşturmakta ve serbest elektronlar açığa çıkmaktadır [9]. Yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar;



2.2.4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

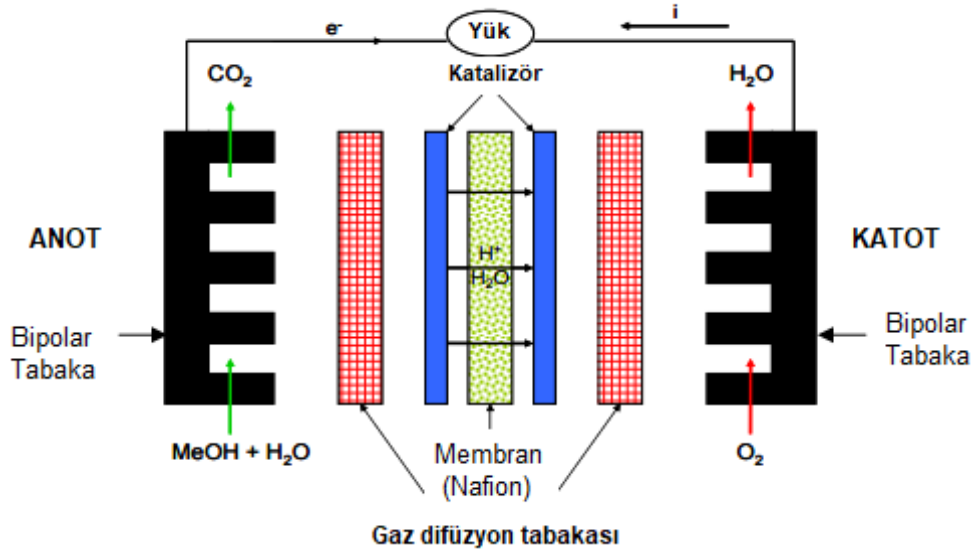
FAYH’de elektrolit olarak %100 derişik fosforik asit kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı; düşük sıcaklıklarda fosforik asidin düşük iyonik iletkenliğe sahip olması ve anot katalizörü Pt’nin CO ile zehirlenmesinin kolay olması nedeniyle 150-220°C arasında değişmektedir [6].

Hidrojen molekülleri anotta elektron ve protonlarına ayrılırken açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınmaktadır. Hidrojen iyonları, fosforik asit elektrolitinden geçerek katota ulaşmakta ve oksijen molekülleri ile birleşerek su açığa çıkmaktadır. FAYH’de gerçekleşen anot, katot ve toplam hücre reaksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir:



2.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

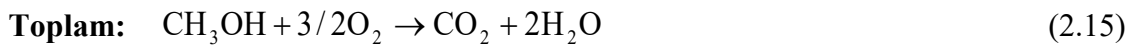
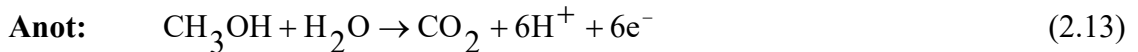
PEM yakıt hücrelerinin bir çeşidi olan DMYH’de yakıt olarak hidrojen yerine metanol kullanılmaktadır. Polimer esaslı membranların elektrolit olarak kullanıldığı bu yakıt hücresi tipi, yüksek hacimde yakıt depolamaya ihtiyaç duyulmaması ve yakıt olarak metanolün kullanılmasına bağlı olarak 50-120°C gibi sıcaklıklarda çalışması nedeniyle PEMYH’den farklılaşmaktadır. %40 civarındaki bir verimde çalışan bu yakıt hücresi, metanolün düşük sıcaklıklarda CO₂ ve hidrojene dönüşmesi nedeniyle yüksek oranda Pt katalizörü kullanımına ihtiyaç duymaktadır [6]. Artan katalizör miktarının yakıt hücresi maliyetini artırması ve yaygın olarak kullanılan Nafion gibi polimer elektrolitlerin yakıt olarak kullanılan metanole karşı direncinin düşük olması, bu tip yakıt hücreleri için önemli dezavantajlar olarak görülmektedir. Ancak, depolama açısından önemli bir avantaj sağlayan sıvı metanolün yakıt olarak kullanılabilmesi ve bir ön reformlama sistemine ihtiyaç duymaması, son yıllarda bu yakıt hücresine olan ilginin artmasına ve performans artırmak amacıyla geliştirme çalışmalarına hız verilmesine neden olmuştur.



Şekil 2.3: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi[10].

Şekil 2.3’de basit bir gösterimi verilen DMYH, metanol oksidasyonunun gerçekleştiği bir anot ve oksijen indirgenmesinin gerçekleştiği bir katodun arasına yerleştirilmiş proton iletken membrandan oluşmaktadır. İki elektrot ve membranın oluşturduğu bu kombinasyon Membran-elektrot-yığını (MEY) olarak adlandırılmaktadır. Her bir elektrot ise bir gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakasından oluşmaktadır.

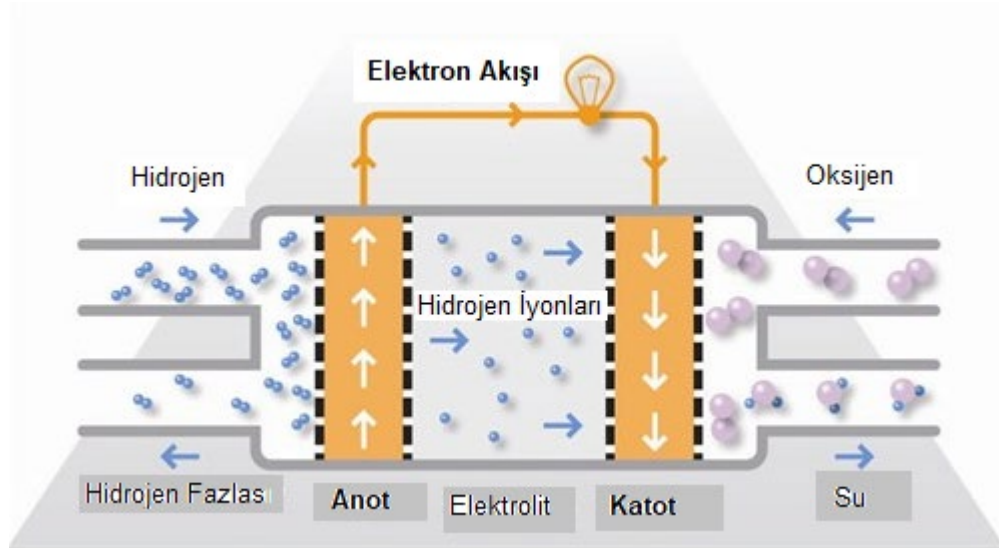
Anot tarafına beslenen metanol-su karışımı difüzyon tabakası üzerinden katalizör tabakasına taşınır ve burada elektrokimyasal olarak oksidasyona uğrayarak karbon dioksit, protonlar ve elektronlarına ayrılmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda açığa çıkan protonlar, polimer elektrolit membran (PEM) üzerinden katot katalizör tabakasına iletilerek burada havadan sağlanan veya saf oksijen ile reaksiyona girerek su açığa çıkmaktadır. Hücrenin her iki tarafında bulunan grafit bipolar tabakalar ile toplanan elektronlar dış devre gerilimini oluşturarak elektrik üretimini sağlamaktadır. DMYH’de meydana gelen reaksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir;



2.2.6. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

1950’li yıllarda General Elektrik tarafından geliştirilen PEMYH, temel olarak proton iletken bir polimer membran (elektrolit), anot ve katotdan meydana gelmektedir. Çeşitli tipte yakıt hücresi bulunmasına rağmen PEMYH’leri elektrikli araçlar, dağıtık güç sistemleri, denizaltı ve uzay uygulamaları gibi farklı uygulama alanları için yüksek güç yoğunluğu, hafif, çevre kirliliği riski bulunmaması, hızlı start-up, düşük çalışma sıcaklığı ve uzun kullanım ömrü gibi özellikleri nedeniyle en ümit verici aday olarak kabul edilmektedir.

Elektrolit olarak proton iletken bir membranın kullanıldığı PEMYH 60-80°C gibi düşük sıcaklıklarda %40-50 verimle çalışabilmektedir. Bu yakıt hücresindeki düşük çalışma sıcaklığının temel sebebi hücreden yüksek performans alınması için ortamdaki suyun kontrolü ve uzaklaşmasının engellenmesi gerekliliğidir. Su kontrolü buharlaşma hızının oluşma hızından yüksek olmayacak şekilde 100°C’nin altındaki sıcaklıkta çalışma ile sağlanmaktadır. Bu yakıt hücresi tipinde ortamda sıvı olarak sadece reaksiyon sonucunda açığa çıkan su bulunması korozyon riskini minimum seviyede tutmaktadır. Yakıt olarak hidrojen gazı veya metanol/formik asit vb. sıvı yakıtlar, katalizör olarak ise düşük sıcaklıklarda aktif olan platin katalizörü kullanılmaktadır.



Şekil 2.4: PEMYH'nin yapısı[1].

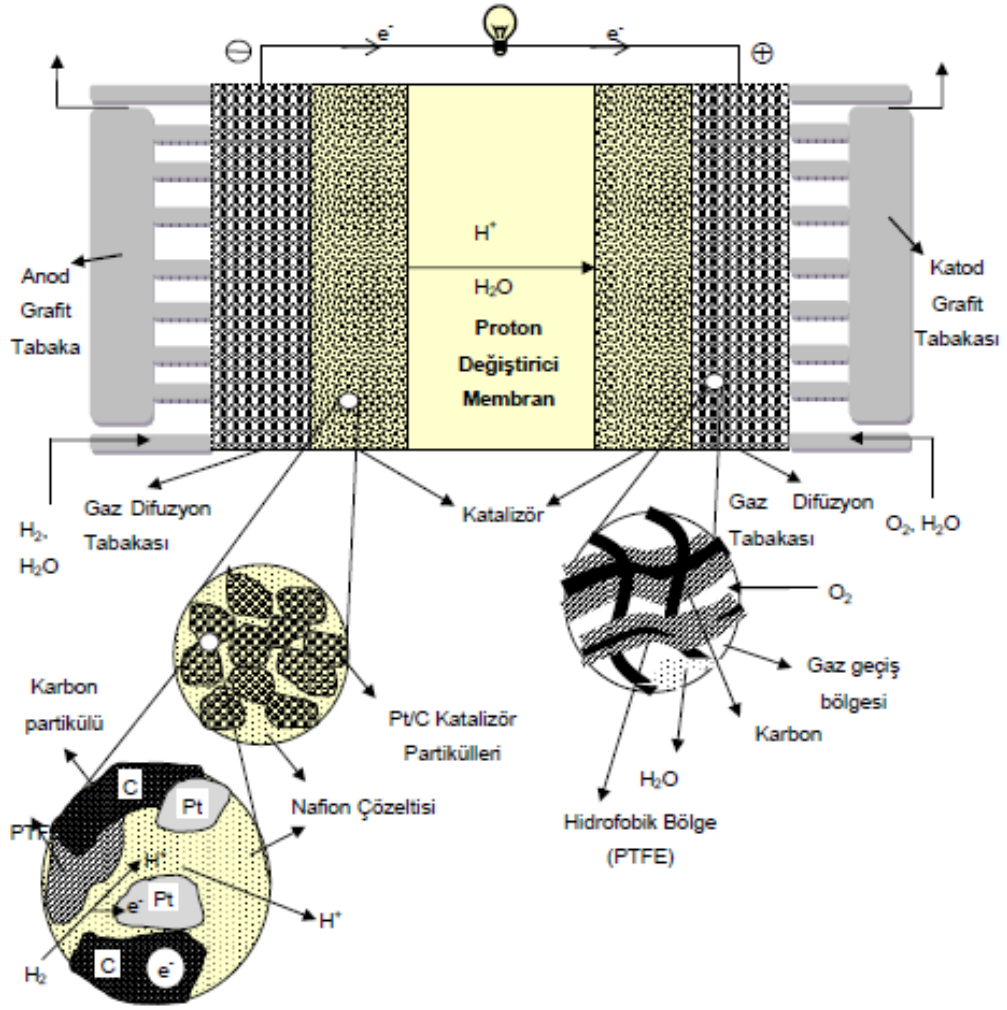
Şekil 2.4’de PEMYH’nin çalışma prensibini gösteren basit bir şekil sunulmuştur. Şekilden de görüleceği üzere anot tarafına yakıt olarak beslenen hidrojenin elektrokimyasal reaksiyon sonucunda proton ve elektronlarına ayrılması meydana gelmektedir. Oluşan protonlar seçici

geçirgen polimer elektrolit membran üzerinden katot tarafına iletilmekte ve burada oksitleyici olarak beslenen saf oksijen veya havanın oksijeni ile reaksiyona girerek su açığa çıkarmaktadır. Yakıtın elektrokatalitik olarak parçalanmasıyla anotta oluşan elektronlar ise bir dış devre yardımı ile taşınarak elektrik üretimini gerçekleştirmektedir. PEM yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



2.3. PEM ESASLI YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ VE ÖZELLİKLERİ

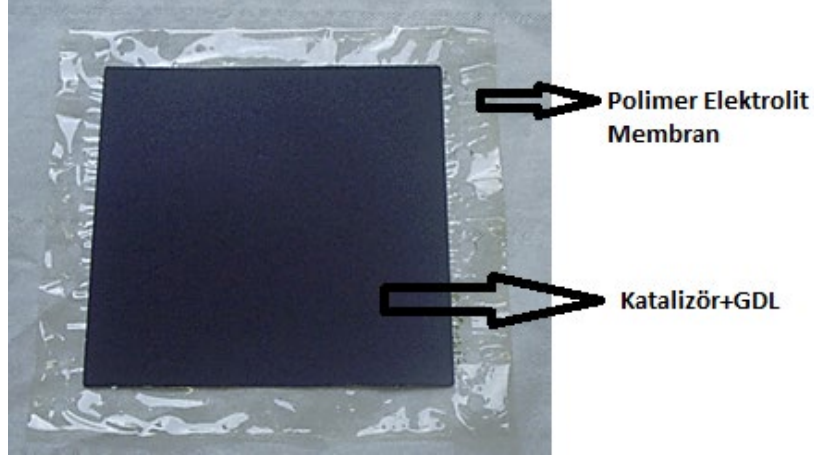
Literatürde PEM esaslı yakıt hücreleri, yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı PEMYH ve metanolün kullanıldığı DMYH olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.5’de bir PEM esaslı yakıt hücresini oluşturan bileşenler görülmektedir. Bu tip yakıt hücreleri, anot ve katot elektrotların arasına sıkıştırılmış bir elektrolitin oluşturduğu ve hücrenin kalbi olarak adlandırılan bir Membran-elektrot-yığını (MEY), sızdırmazlık contaları ve çift kutuplu tabakalardan meydana gelmektedir. Yakıt hücresinin performansı, bileşenlerin tek tek performansına ve bu bileşenlerin hazırlanmasındaki etkilere bağlı olarak tüm hücre performansına bağlıdır.



Şekil 2.5: PEM Esaslı Yakıt Hücresini Oluşturan Bileşenler [11].

2.3.1. Membran Elektrot Yığını Bileşenleri

Membran-elektrot yığını, PEM esaslı yakıt hücresinin performansını etkileyen en önemli bileşen olması nedeniyle hücrenin kalbi olarak adlandırılmaktadır. MEY hazırlama koşulları, gaz difüzyon tabakası, membranın kalınlığı ve türü MEY performansını doğrudan etkileyen parametrelerdir [12]. MEY'ları yığının merkezinde bulunan proton iletken membran ve bu membrana temas eden anot ve katot elektrotları ile elektrotları destekleyen gaz difüzyon tabakalarından oluşmaktadır. Şekil 2.6'da PEM esaslı yakıt hücresinin kalbini oluşturan MEY görülmektedir.



Şekil 2.6: Membran-elektrot-yığını [13].

2.3.1.1. Elektrot-Katalizör Tabakası

Yakıt hücresi elektrotları temel olarak elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği 5-50 μm kalınlığındaki katalizör tabakasından meydana gelmektedir. Elektrot tabakaları doğrudan membran yüzeyine uygulanabildiği gibi gözenekli destek tabakaları üzerine uygulanarak da hazırlanabilmektedir. Her iki uygulama yönteminde de membran ve katalizör parçacıklarının temas derecesi proton hareketi için oldukça önemli olduğundan doğrudan hücre performansını etkileyen bir parametredir.

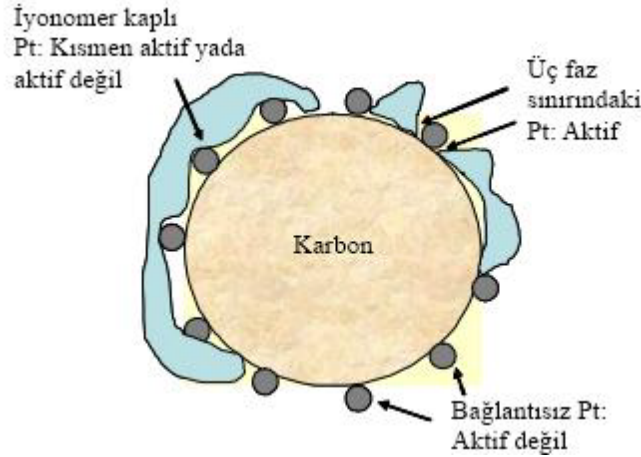
Akış kanallarına beslenen yakıt elektrota ulaştığında, ince gözenekli elektrot veya gaz difüzyon tabakasına difüzlenmekte ve ardından katalizör tabakasına ulaşan yakıt iyonlarına ve elektronlarına ayrılmaktadır. Dış devreden geçen elektronlar güç üretimi sağlarken, elektrolitten geçerek diğer taraftaki elektrota ulaşan iyonlar ise su ve ısı açığa çıkmasına neden olmaktadır. Tüm yakıt hücresi türlerinde kullanılan katalizör tabakalarının molekülleri proton ve elektronlarına ayırmada oldukça verimli, geniş yüzey alanına sahip olması ve mümkünse düşük fiyatlı olması beklenmektedir [14]. Bunlara ek olarak elektrot tabakasından beklenen özellikler şu şekildedir:

- Yüksek elektronik iletkenlik,
- Tercihen düşük maliyet,
- Kolay üretilbilme ve bulunabilme,
- Kimyasal ve mekanik kararlılık,
- Yakıt hücresinde mevcut diğer bileşenler ile ısı, kimyasal ve fiziksel olarak uyumluluk,
- Yeterli gözenekliğe sahip olmalı.

PEM esaslı yakıt hücrelerinin düşük sıcaklıklarda çalışması nedeniyle aktivasyon kayıplarını önlemek için elektrotlarda katalizör olarak değerli malzemeler kullanılmaktadır. Yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığı durumda yani PEMYH'de platin oldukça iyi performans gösteren bir malzeme olduğundan kullanılmaktadır. Ancak, yakıt tipine bağlı olarak farklı özelliklerde katalizörler de kullanılabilir.

PEMYH'nin geliştirildiği ilk yıllarda kullanılan Pt katalizörü miktarı yaklaşık 28 mg/cm^2 iken 1990'lı yıllarda destek kullanılmasına bağlı olarak bu değer $0,3-0,4 \text{ mg/cm}^2$ civarına düşmüştür. PEMYH maliyetinin kullanılan yüksek katalizör miktarına bağlı olması ve tüm MEY yapısının maliyetinin yaklaşık %70'ini oluşturması nedeniyle katalizör miktarının azaltılması için yapılan birçok çalışma sonucunda bu değer $0,1 \text{ mg/cm}^2$ 'ye kadar indirilebilmiştir [5]. Hem maliyet hem de performans açısından değerlendirildiğinde kullanılan katalizör miktarının azaltılmasının yanı sıra katalizör yüzey alanının artırılması da önemli bir parametredir. Bu sebeple, nano boyuttaki Pt katalizörler destek olarak kullanılan yüksek yüzey alanına sahip karbon tozlarının yüzeyinde bulunmaktadır. Katalizör destek malzemesi olarak genellikle Vulcan XC72 kullanılmaktadır [15].

Elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği gözenekli elektrotun bulunduğu bölgede reaktanlar, elektrolit ve katalizör arasında üç fazlı bir arayüz meydana gelmektedir. Bu arayüzün hücre performansını önemli ölçüde etkilemesi nedeniyle etkin bir üç faz sınırı oluşturulması gerekmektedir [16]. Elektronlar, Pt katalizörüne destek olan elektrik iletken malzeme ile iletilirken protonlar ise iyonomer aracılığıyla taşınmaktadır. Bu sebeple, katalizörün destek tabakası ile temasının yanı sıra iyonomer ile temas halinde olması da oldukça önemlidir. İyonomerin fazla kullanımı katalizörlerin tamamen iyonomer ile kaplanarak aktif alanın azalmasına neden olacağı için tercih edilmemektedir. Ayrıca, yakıt olarak beslenen gazın reaksiyon alanına taşınması ve reaksiyon sonucunda açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılması için elektrotların gözenekli olması gerekmektedir. Aksi takdirde gazların iletimine karşı ilave bir direnç oluşur ve elektrotta su baskını oluşabilir [15]. Üç faz sınırındaki aktif ve aktif olmayan Pt katalizörler Şekil 2.7'de şematik olarak gösterilmiştir



Şekil 2.7: Üç faz sınırı [17].

DMYH’de katalizör tabakasının uygulanma şekli PEMYH’ne benzer şekilde olmasına rağmen kullanılan katalizör tipi anotta farklılık göstermektedir. Yakıt olarak kullanılan metanolün anotta elektrokimyasal reaksiyon ile hidrojene dönüştürülmesi için saf Pt katalizörü yeterli aktiviteye sahip olmadığından yapılan çalışmalar sonucunda anotta oksidasyon verimini artırıp, yüksek akım yoğunluğu elde edilmesi için verimi arttıran katalizör çeşidinin ağırlıkça 1:1 oranında Platin-Rutenyum karışımı olduğu tespit edilmiştir [18]. Katotta kullanılan katalizörün hücre performansı üzerindeki etkisi anot katalizörüne göre oldukça düşük olup katot katalizörü olarak PEMYH’ne benzer şekilde C destek üzerindeki Pt katalizörü tercih edilmektedir.

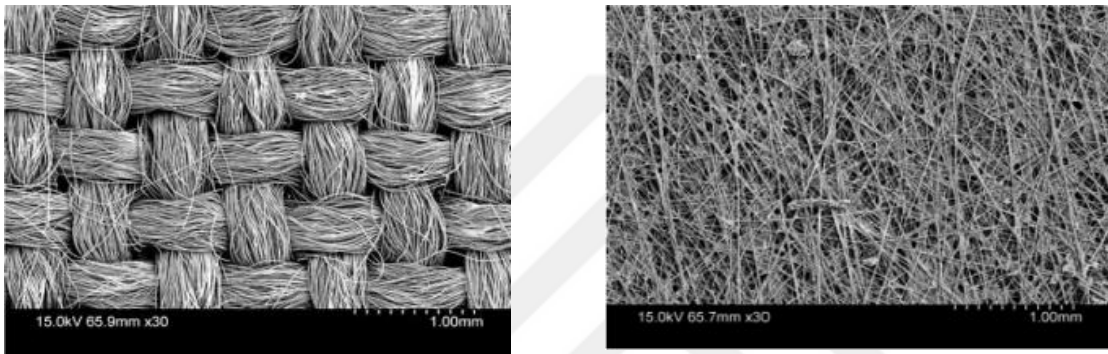
2.3.1.2. Gaz Difüzyon Tabakası

PEM esaslı yakıt hücrelerinin bir diğer önemli bileşeni olan gaz difüzyon tabakası (GDL), katalizör tabakası ve çift kutuplu levhalar arasında bulunmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyona doğrudan dahil olmamasına rağmen gaz difüzyon tabakasının sahip olduğu önemli görevler şu şekilde sıralanabilir.

- Reaktanların katalizör tabakası üzerine homojen dağıtımını sağlamak,
- Elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan suyu elektrot yüzeyinden uzaklaştırarak akış kanallarına geçmesini sağlamak,
- İyi elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olarak elektrotlarda kullanılan veya üretilen elektronların ulaşımını sağlamak,
- Elektrotlarda oluşan ısıyı uzaklaştırılmasını sağlamak,
- Çift kutuplu levha ve katalizör tabakası arasındaki temas direncini azaltmak,

- Hücre içerisindeki sıkıştırma esnasında çift kutuplu levhaların membrana zarar vermesini engellemek şeklindedir.

Gaz difüzyon tabakalarının hücre içindeki görevlerine bağlı olarak gözenekli, iletken (elektronik ve iyonik) ve hidrofob yapıda olması gerekmektedir. Karbon fiberlerden üretilen karbon kumaş ve karbon kağıtlar beklenen özellikleri sağlamaları nedeniyle GDL olarak yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Ticari olarak kullanılan karbon kumaş ve kağıt GDL ait SEM görüntüleri Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8: E-TEK E-CCC1-060 karbon kumaş ve TORAY-H-090 karbon kağıt gaz difüzyon tabakalarının SEM görüntüleri [19].

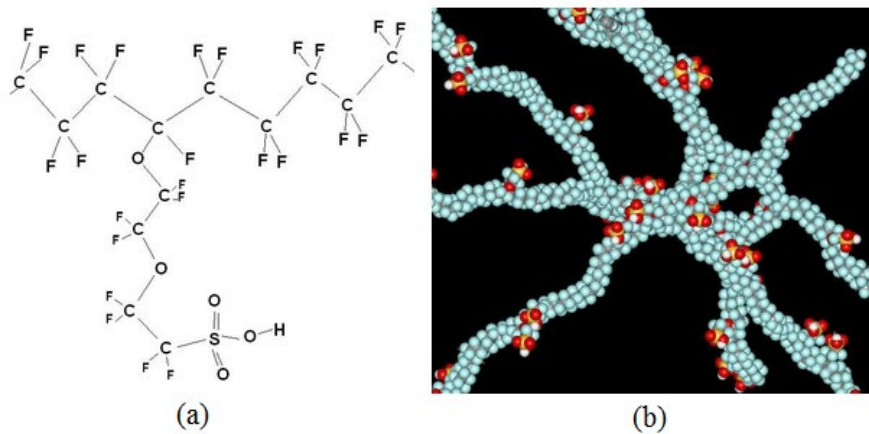
Gaz difüzyon tabakaları, yakıt hücresi sisteminde oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması için gerekli hidrofob yapının sağlanması amacıyla çeşitli yüzdelerde (%5-%30) PTFE (politetrafloroetilen) ile işlem görmektedir [15]. Ayrıca, ortamdaki nem ve açığa çıkan suyun GDL’in makro boyuttaki gözeneklerini tıkamaması için mikro gözenek yapısındaki karbon ile doldurulması gerekmektedir. Teflon çözeltisi ve karbon kullanılarak hazırlanan bu yapı mikro gözenekli tabaka (MPL) olarak adlandırılmaktadır. Bu tabaka GDL üzerine spreyleme, şerit döküm, elek baskı ve fırça ile uygulanmaktadır [20].

2.3.1.3. Membran

PEM esaslı yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar, hidrojen iyonlarının iletimini sağlayacak yüksek iletkenlik özelliğine sahip olmaları nedeniyle proton değişim membranları olarak adlandırılmaktadır. Yakıt hücresinin en önemli kısmını oluşturan polimer esaslı membranların yakıt hücresindeki en önemli görevi, protonların anottan katoda hızlı ve verimli bir şekilde taşınmasını sağlamaktır.

Yakıt olarak kullanılan hidrojen molekülü, asidik membran üzerindeki sülfonik asit grupları gibi aktif siteler ile platinin temas ettiği bölgelerde elektronunu verip proton haline dönüşmektedir. Takiben, açığa çıkan proton ile membran yapısında mevcut su molekülleri zayıf bağlar oluşturarak protonun anottan katot tarafına taşınmasını sağlamaktadır [21]. Proton iletken membran sahip olduğu bu yapı nedeniyle iyonlara karşı seçici geçirgen bir yapı göstererek elektronların iletimini sağlamamakta ve dolayısıyla yakıt hücresi sistemlerinde kullanılabilir.

1960'lı yıllarda DuPont firması tarafından geliştirilen ve sülfolanmış tetrafloroetilen kopolimeri olan ticari Nafion membranlar PEM esaslı yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nafion membranın kimyasal yapısına ait gösterim Şekil 2.9'da verilmiştir. Nafion membranın florlanmış ana zinciri temel olarak politetrafloroetilen (PTFE) veya Teflon®'dan oluşmakta ve bu yapı oldukça üstün kimyasal direnç, iyi mekanik dayanım ve diğer polimerlerle kıyaslandığında göreceli olarak yüksek sıcaklıkta çalışma olanağı sunmaktadır [22]. Bunun yanı sıra, PTFE ana zincirinin sülfolanması ile oluşan sülfonik asit (HSO_3^-) uç grupları iyonik bağ ile yapıya bağlandığı için oluşan yapı iyonomer olarak adlandırılmaktadır. Teflon ana zincirinin sağladığı hidrofobik yapı içerisinde sülfonik asit uç grupları yapıya hidrofilik özellik kazandırmaktadır. Hidrofilik yapı sağlayan sülfonik asit uç grupları, Nafion'u proton iletken bir polimer haline getirmenin yanı sıra yüksek miktarda suyun absorblanmasına ve kuru ağırlığının %50 fazlası kadar artmasına yol açmaktadır.



Şekil 2.9: DOW firması tarafından üretilen ve PEMYH' de kullanılan (a) Nafion' un yapısı ve (b) bir floropolimer yapısı [23].

Nafion membrandaki proton iletimi için kabul edilen iki tip transfer mekanizması mevcuttur [24]. Bunlar;

- Taşıyıcı mekanizmaya göre; proton anottan katoda doğru bir su molekülü üzerinde taşınmaktadır [25].
- Yapısal mekanizmaya göre ise; protonlar bir su molekülünden diğerine zayıf hidrojen bağları ile sıçrayarak (hopping) elektrolit boyunca taşınmaktadır [26].

Tamamen kuru ve asit formundaki membranın sülfonik asit gruplarının mol sayısının polimerin gram sayısına oranı ekivalent ağırlık (EW) olarak adlandırılmaktadır. Nafion membranlar için değişken olan ekivalent ağırlık değeri mekanik ve transfer özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Artan EW değeri (sülfonik asit grubunun konsantrasyonundaki azalma) mekanik özellikleri geliştirirken proton iletkenliği düşürmektedir. Proton iletkenliği ve mekanik bütünlüğün kabul edilebilir bir dengede olduğu 1100 EW değerine sahip Nafion membranlar genellikle yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmaktadır [22].

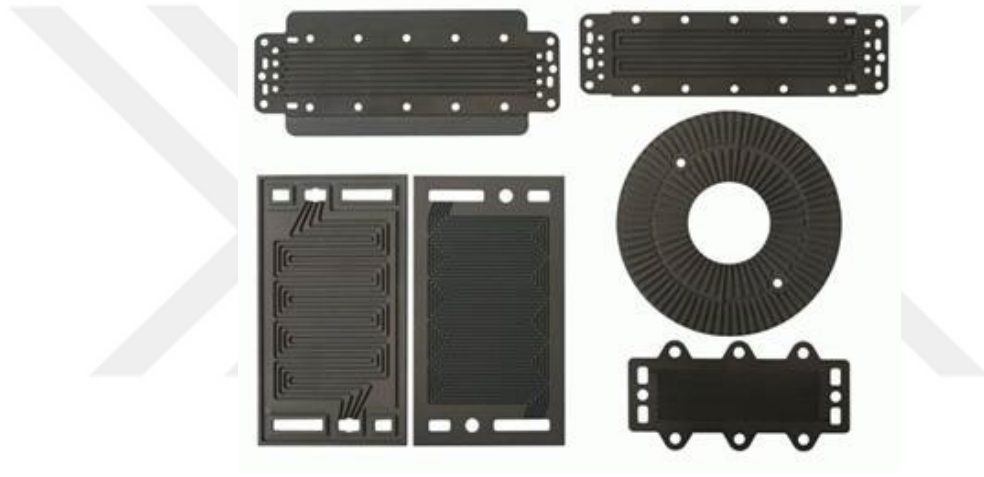
Üstün proton iletkenliği ve kimyasal kararlılığına rağmen Nafion membranların sahip olduğu önemli dezavantajlar;

- Yüksek maliyet (780 \$/m²) [27],
- Düşük ısıl dayanımı nedeniyle 100°C'nin üstündeki yüksek sıcaklıklarda çalışmanın mümkün olmaması,
- Yakıt olarak metanolün kullanıldığı sistemlerde iyonik kanalların veya gözeneklerin yüksek metanol geçişine izin vermesi ve dolayısıyla performans kaybına neden olması [28],
- Bağıl nemin %100'ün altında olduğu şartlarda membranın dehidrate olması ve dolayısıyla proton iletiminde düşüş olması nedeniyle nemlendirme cihazı gerektirmesi,
- Üretimi için gerekli olan tetrafloroetilen ile ilgili güvenlik sorunlarının olmasıdır.

2.3.2. Bipolar Plaka (Akış Kanalı / Akım Toplayıcı)

Akış kanalı veya akım toplayıcı olarak da adlandırılan bipolar tabakalar PEM yakıt hücresinde yakıt ve oksitleyicinin hücre içerisine dağılımını, yakıt hücresi modülündeki her bir hücrenin ayrılmasını, her bir hücreden akımın diğerine taşınmasını, reaksiyon sonucunda açığa çıkan

suyun katottan uzaklaştırılmasını, gazların nemlendirilmesini ve hücrelerin soğutulmasını sağlamak gibi birçok fonksiyonu yerine getirmektedir [29]. Bipolar tabakaların tasarlanmasında kullanılan malzemeler kimyasal uyumluluk, korozyon direnci, maliyet, yoğunluk, elektronik iletkenlik, gaz dağılımı/sızdırmazlık, üretilebilirlik, malzeme dayanımı ve ısı iletkenlik gibi parametreler göz önünde bulundurularak seçilmektedir. Bipolar tabakaların üretiminde grafit, karbon kompozit polimerler, metal levhalar, esnek grafit yapraklar gibi çeşitli malzemeler kullanılmasına rağmen çok iyi iletkenlik ve düşük maliyetli olması sebebiyle grafit yaygın olarak tercih edilen bir malzemedir. Şekil 2.10’da verilen farklı şekillerdeki bipolar tabakaların tümünde görüldüğü üzere gaz tek bir kanal üzerinden hücre içerisine dağıtılmaktadır.

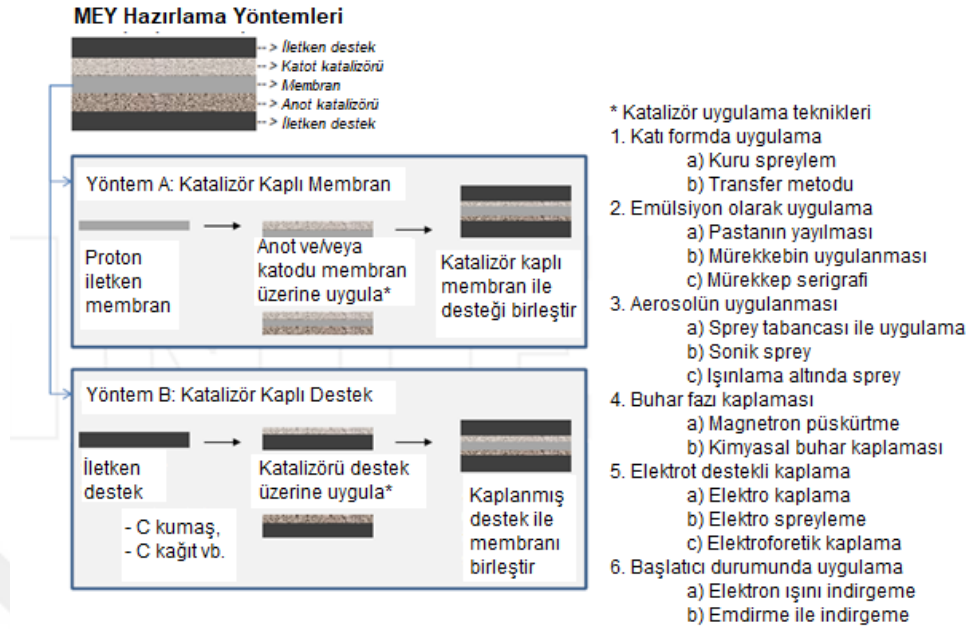


Şekil 2.10: Bipolar plakalar.

2.3.3. Membran-elektrot-yığını (MEY) Hazırlama Yöntemleri

MEY hazırlamak için literatürde mevcut 2 yönteme ait detaylar Şekil 2.11’de verilmiştir. Bu yöntemler;

- 1) GDL esaslı yöntem: Katalizör tabakasının GDL’e uygulandığı ve takiben membran ile biraraya getirme işlemi (assembly) yapıldığı yöntemdir.
- 2) Katalizör kaplı membran (KKM) esaslı yöntem: Katalizör tabakasının membrana uygulandığı ve takiben GDL ilavesinin yapıldığı yöntemdir [29].

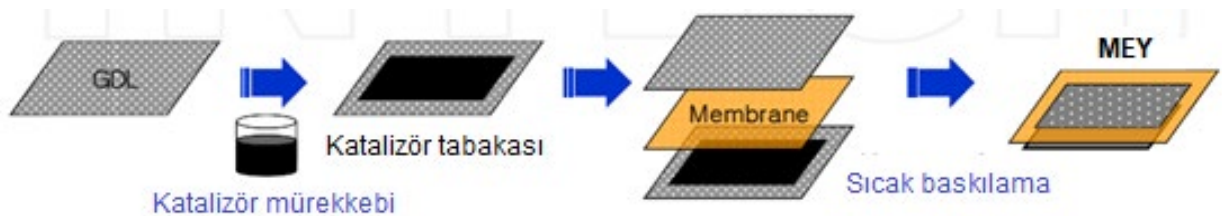


Şekil 2.11: Membran-elektrot-yığını (MEY) hazırlama yöntemleri [30].

Her iki hazırlama tekniğinde de katalizör tabakası ya katalizör hazırlama ve uygulama şeklindeki iki adımla ya da tek bir püskürtme adımıyla hazırlanmaktadır. Katalizör tabakasının uygulanmasında Şekil 2.11’den görüleceği üzere birçok farklı yöntem kullanılmaktadır.

2.3.3.1. GDL Esaslı Yöntem

GDL esaslı yöntem ile MEY hazırlanırken öncelikle katalizör mürekkebi GDL üzerine püskürtme, fırça ile sürme, elektro-kaplama gibi farklı yöntemler ile uygulanmakta ve belirli sıcaklıklarda uygulanan mürekkep fırın içerisinde kurutulmaktadır. Takiben MEY yapısının oluşturulması için katalizör kaplanmış GDL ve membran sıcak pres yardımıyla birleştirilmektedir. Şekil 2.12’de GDL esaslı MEY hazırlama yöntemine ait şematik bir gösterim sunulmuştur. Bu yöntem basit kaplama prosesi nedeniyle MEY’nın geniş ölçekli seri üretimlerinin yapılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 2.12: GDL Esaslı MEY Hazırlama Yöntemi [31].

Bu yöntemde sıcak pres adımı, katalizör tabakası ve membran arasında iyi bir arayüz teması sağlamak ve böylece yüksek performanslı MEY hazırlanması için önemli ve vazgeçilmez bir işlemdir. Sıcak pres işlemindeki ana parametrelerin sıcaklık, basınç ve süre olduğu yapılan bir çok çalışma ile ortaya konmuş ve birçok araştırmacı farklı sistemler için optimize çalışma koşullarını belirlemiştir. Grubumuzda yapılan bir yüksek lisans tezinde MEY hazırlama koşullarının hücre performansı üzerindeki etkileri incelenmiş ve sıcak pres basıncı, sıcaklığı ve süresi sırasıyla 250 psi, 140°C ve 5 dk olarak belirlenmiştir [17]. Zhang ve diğ. [32], DMYH için GDL esaslı yöntem ile hazırladıkları MEY'nin performansına etki eden sıcak pres koşullarını incelemiş ve optimize proses koşullarını sıcaklık, basınç süre için sırasıyla 135°C, 80 kgf/cm² ve 90 sn olarak belirlemiştir. MEY'nin en yüksek güç yoğunluğuna membran ve katalizör tabakası arasındaki en düşük temas direnci ile ulaştığı tespit edilmiştir. Therdthianwong ve diğ. [33], hücre performansı ile ilgili üç ana sıcak pres parametresinin tam faktöriyel analizini tasarlayarak sistematik olarak en önemli parametreyi bulmaya çalışmışlardır. Bu çalışmada, 100°C, 70,3 kgf/cm² ve 120 sn sıcak pres koşullarında hazırlanan MEY ile en yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir.

GDL esaslı yöntemde sıcak presleme için çeşitli koşullar araştırmacılar tarafından kullanılmış olmasına rağmen, üç faz sınırındaki iyi teması sağlamak için kritik noktanın sıcak pres sıcaklığının membranın camsı geçiş sıcaklığının biraz üzerine ayarlanması olduğu yapılan çalışmalar ile doğrulanmıştır [32,34]. Bununla birlikte, GDL metoduyla hazırlanan katalizör tabakasının yapısındaki değişiklik ve membranın dehidratasyonu nedeniyle etkili bir şekilde membran üzerine transfer edilemeyeceğine buna bağlı olarak geri dönüşü olmayan performans kayıplarına neden olacağı düşünülmektedir [35].

2.3.3.2. Katalizör Kaplı Membran (KKM) Esaslı Yöntem

Katalizör tabakasının püskürtme, fırça ile sürme veya film baskısı (screen printing) gibi farklı uygulama yöntemleri doğrudan membran üzerine uygulanması ile MEY hazırlanmasına ait şematik gösterim Şekil 2.13'de verilmiştir. Bu yöntem, katalizörün düzensiz ve eksik aktarım riski taşıdığı dolaylı kaplama yöntemlerine göre daha basit ve etkili bir yöntemdir. Ayrıca katalizör tabakası kalınlığının daha kolay kontrol edilebilmesi ve katalizör tabakası ve membran arasındaki daha iyi iyonik bağlantı nedeniyle daha yüksek MEY performansı sağlaması bu yöntemin en önemli avantajlarını oluşturmaktadır.



Şekil 2.13: KKM Esaslı MEY Hazırlama Yöntemi [31].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde KKM hazırlanması için kullanılan katalizör miktarını azaltmak, katalizör etkinliğini ve hücre performansını artırmak için bilinen konvansiyonel katalizör uygulama yöntemlerine alternatif olarak yeni yöntemlerin geliştirilmesi üzerine bilimsel ve teknolojik birçok çalışma yapılmaktadır. Bu tez projesi kapsamında PEM esaslı yakıt hücresi uygulamaları için KKM'ların hazırlanması amacıyla alternatif bir yöntem olarak tabakalı kaplama yöntemi (Layer-by-Layer-LbL) kullanılmıştır. Bu yöneme ait detaylar ve literatür çalışmaları sonraki bölümde verilmiştir.

2.4. YAKIT HÜCRESİ PERFORMANSI

2.4.1. Teorik Potansiyel ve Verimlilik

Yakıt hücresinin temel çalışma prensibine göre elektronlar elektrik devresi üzerinden taşınarak elektrik enerjisi açığa çıkmasını sağlarken, protonlar elektrolit üzerinden taşınarak katottaki oksijen iyonları ile birleşerek atık ısı ve su açığa çıkarmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonlar ile elde edilen termodinamik voltaj, katoda geçen elektron sayısı ve açığa çıkan enerji ile ilişkilendirilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan enerji, Gibbs Serbest Enerjisi'ndeki değişimle ifade edilmektedir. Serbest enerji değişimi (G_0), sabit sıcaklık ve basınçtaki reaksiyon için maksimum elektrik işine (W_{elk}) eşittir ve 2.19 no'lu denklemde verilmiştir [36, 37].

$$W_{elk} = G_0 \quad (2.19)$$

Bu eşitlik sıcaklığın ve basıncın sabit olduğu durumlar için geçerli olup, farklı sıcaklıklar (T) için entalpi (H) ve entropi (S) değişimine bağlı olarak serbest enerji değişimi 2.20 no'lu denklem ile hesaplanmaktadır.

$$G_0 = \Delta H - T\Delta S \quad (2.20)$$

Elde edilen elektriksel iş, elektronların taşınması ile oluşan yük miktarı Q (coulomb) ve sistemdeki elektrik potansiyel farkından (V_r) meydana gelmektedir. Bir mol hidrojen için taşınan elektron sayısı $n=2$ (denklem 2.16) ve Faraday Sabiti (F) 96485 olduğuna göre [37];

$$W_{elk} = V_r \times Q \quad (2.21)$$

$$Q = n \times F \quad (2.22)$$

$$G_0 = -n \times F \times V_r \quad (2.23)$$

$$V_r = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{n \times F} \quad (2.24)$$

Denklem 2.24 kullanılarak standart sıcaklık ve basınçta yakıt hücresinden elde edilecek maksimum voltaj değeri hesaplanabilmektedir. Toplam hücre reaksiyonu 2.18 nolu denklemde verildiği şekilde gerçekleşen bir H_2-O_2 yakıt hücresinin ($\Delta H = -285.8$ KJ/mol; $\Delta G = -237.3$ KJ/mol) standart şartlar altındaki maksimum voltaj (teorik potansiyeli) değeri 1,229 V olarak elde edilmektedir. Birçok yakıt hücresi reaksiyonu için bu değer 0,8-1,5 V aralığındadır. Uygulama alanına bağlı olarak daha yüksek voltaj elde etmek için hücreler seri bağlanmaktadır [37].

Yakıt hücresinin ısı verimi kullanışlı elektrik enerjisinin sisteme giren hidrojenin ısıl değerine oranıdır. Diğer bir ifadeyle verim, yakıt olarak beslenen hidrojenin yanması sırasında açığa çıkan ısıya (yanma ısısı) bağlı olarak üretilen kullanılabilir elektrik enerjisi yüzdesidir. İdeal durumda, yakıt hücresinin maksimum verimi Gibbs Serbest Enerjisinin (ΔG) yanma ısısına (ΔH) oranı olarak ifade edilmekte olup 2.25 no'lu denklem ile hesaplanmaktadır. H_2-O_2 yakıt hücresi için teorik verim $\Delta H = -285.8$ KJ/mol ve $\Delta G = -237.3$ KJ/mol olduğuna göre %83'tür.

$$Verim = -\frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.25)$$

Bir yakıt hücresinin gerçek verimliliği ise, işletim hücre voltajının ideal hücre voltajına oranıdır. Gerçek hücre voltajı, hücre polarizasyonlarından kaynaklı voltaj kayıpları nedeniyle ideal hücre potansiyelinden daha düşüktür. Yakıt hücresinin ısı verimliliği $V_{hücre}$: gerçek hücre voltajı,

V_{ideal} : ideal durumda Gibbs Serbest Enerjisine karşı gelen voltaj ve termodinamik kısıtlama faktörü 0,83 ise 2.26 no'lu eşitlik ile hesaplanmaktadır [38].

$$Verim = \frac{V_{hücre}}{V_{ideal}} \times 0,83 \quad (2.26)$$

Saf hidrojen ve oksijen ile çalışan bir yakıt hücresinin standart şartlar altındaki ideal voltajı yani $V_{ideal}=1,229V$ olduğuna göre, $V_{hücre}$ voltajı ile çalışan bir yakıt hücresinin ısı verimliliği 2.27 no'lu eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$Verim = \frac{V_{hücre}}{1,229} \times 0,83 = 0,675 V_{hücre} \quad (2.27)$$

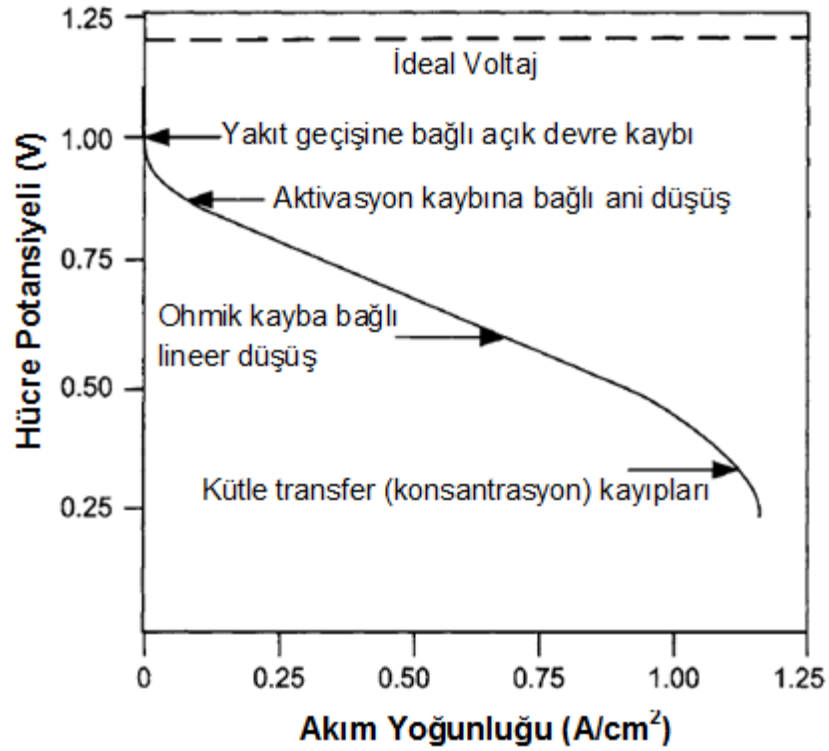
Bir yakıt hücresi farklı akım yoğunlukları (birim hücre yüzey alanına karşılık akım) ile çalıştırılabilir. Bu akım yoğunluğuna karşılık gelen voltaj yakıt hücresi verimliliğini belirler. Bu duruma göre akım yoğunluğunun azaltılması hücre voltajını ve dolayısıyla hücre verimliliğini artırır. Akım yoğunluğu azaldığında, istenen güç değerini elde etmek için aktif hücre alanı mutlaka artmalıdır [38].

2.4.2 Voltaj Kayıpları

Yakıt hücrelerinde performans karakterizasyonu genellikle hücre voltajı ve elektrot alanının geometrik boyutları ile ölçeklendirilmiş akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren polarizasyon eğrisi üzerinden yapılmaktadır. Bir yakıt hücresinin ideal ve gerçek performansı özellikle potansiyel akım değeri incelendiğinde oldukça farklıdır. Şekil 2.14'de bir yakıt hücresinin ideal ve gerçek performans durumu polarizasyon eğrisi ile verilmiştir. Yakıt hücresinden akım çekildiğinde elektrik enerjisi elde edilmekte ancak çeşitli nedenlerden dolayı geri döndürülemez kayıplar oluşmakta ve gerçek hücre potansiyeli denge potansiyelinden daha düşük hale gelmektedir [38]. Bir yakıt hücresindeki geri döndürülemez kayıplara neden olarak hücre potansiyelinde ideal potansiyelden düşüşe sebep olan toplam polarizasyon kayıpları (V_K) 2.28 no'lu denklemde verilmiştir. Bu denkleme göre;

$$V_K = V_{akt} + V_{ohm} + V_{kon} \quad (2.28)$$

- Aktivasyon Polarizasyonu: Elektrot yüzeylerinde kimyasal reaksiyonun yavaşlamasından kaynaklanan kayıpları (V_{akt}),
- Omik Polarizasyon (Direnç polarizasyonu): İyonların geçişi sırasında elektrolit sıvısının direnci nedeniyle meydana gelen kayıpları (V_{ohm}),
- Derişim Polarizasyonu: Elektrot yüzeyinde hidrojen konsantrasyonu düşüşünden kaynaklanan kayıpları (V_{kon}) temsil etmektedir.



Şekil 2.14: Yakıt Hücresi Polarizasyon Eğrisi [39].

2.4.2.1. Aktivasyon Polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu, katalitik yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini yenmek için gereken voltaj gerilimidir [40]. Bu tür polarizasyon, düşük akım yoğunluğundaki kayıplara neden olmakta ve belirli bir sıcaklıktaki katalizör etkinliğini ölçmektedir. Bu durum, gaz fazındaki yakıt, katı metal katalizörü ve elektrolitin tümüyle temas etmesi gerektiği için karmaşık bir üç faz arayüz problemine neden olmaktadır. Katalizör, aktivasyon bariyerinin yüksekliğini düşürmesine rağmen oksijen reaksiyonunun yavaş olması nedeniyle voltaj kaybı gerçekleşmektedir. Toplam aktivasyon polarizasyonu voltajı 0,1-0,2 V

civarındadır ve bu kayıp açık devre koşullarında bile maksimum potansiyeli 1,0 V'dan daha düşük bir seviyeye indirmektedir [41].

Gerçekleşen reaksiyonun yavaşlaması sonucu oluşan aktivasyon kayıpları, 2.29 no'lu Tafel Eşitliği ile ifade edilmektedir. V_{akt} aktivasyon polarizasyonu iken, R gaz sabiti, T sıcaklık, α yük transfer katsayısı, n elektron sayısı, F Faraday sabiti, I akım yoğunluğu ve I_0 ise akım yoğunluğu değişimini ifade etmektedir. Transfer katsayısı α , 0-1 arasında değişen bir katsayıdır. Anotta bu değer 0,5 civarında iken, katotta ise 0,1-0,5 arasında değişmektedir [37].

$$V_{akt} = \frac{R \cdot T}{n \cdot \alpha \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.29)$$

Aktivasyon kayıplarının temel nedeni akım yoğunluğu değişiminin katotta düşük olmasıdır. Elektrotta Pt veya Pd gibi katalizörler kullanılarak akım yoğunluğu değişiminin artması ve dolayısıyla aktivasyon kayıplarının azaltılması sağlanmaktadır. 2.29 no'lu denklem ile verilen eşitliğe göre aktivasyon polarizasyonunun sıcaklık ile lineer bir şekilde artması gerekmektedir. Ancak, sıcaklığın artmasındaki amaç aktivasyon polarizasyonu bölgesindeki akım düşüşü ile aktivasyon polarizasyonunun azaltılmasıdır.

2.4.2.2. Omik Polarizasyon

Her malzemenin yük akışına karşı kendine has bir direnci bulunmaktadır. Malzemelerin yük akışına karşı sahip oldukları doğal direnç omik polarizasyona neden olmakta ve bu durum da hücre voltajında bir kayıp oluşturmaktadır. Elektrolit, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası, çift kutuplu plakalar, arabirim kontakları ve terminal bağlantıları dahil olmak üzere tüm yakıt hücresi bileşenleri, hücredeki toplam elektrik direncine katkı sağlamaktadır. Hücrede meydana gelen voltaj düşüşü "omik kayıp" olarak adlandırılmakta, elektronik (R_{elk}) ve iyonik (R_{ion}) dirençler bu düşüşe neden olmaktadır. İyonik direnç, elektrolitin iyon geçişine karşı gösterdiği direnç iken, elektronik direnç de katalizör ve gaz difüzyon tabakası gibi diğer bütün elemanların dirençlerini gösteren toplam elektrik direncini göstermektedir. Omik kayıplar hücre akımı (i) ve toplam hücre direncinin (R_{ohm}) bir fonksiyonu olarak 2.30 no'lu denklem ile ifade edilmektedir [37].

$$V_{ohm} = i \cdot R_{ohm} = i \cdot (R_{elk} + R_{ion}) \quad (2.30)$$

Malzemenin kendi içinden yük akışını destekleyebilme özelliği o malzemenin iletkenliğini ifade etmektedir. Yakıt hücresi bileşenlerinin elektrik direnci genellikle literatürde iletkenlik (σ) olarak ifade edilmektedir.

$$\sigma = \frac{i}{R_{ohm}} \quad (2.31)$$

Toplam hücre direnci (R_{ohm}) elektronik ve iyonik direncin toplamıdır. Direnç ise boyut, şekil ve malzemenin özelliklerinin bir karakteristiğidir ve 2.32 no'lu denklem ile ifade edilmektedir [42]. Bu denklem de iletken malzemenin elektrolit olduğu göz önüne alınır ise, L_{elekt} , elektrolit kalınlığını, A_{elekt} ise elektrolit yüzey alanını ifade ederken, hücre akımını (i) gösteren eşitlik (2.33) no'lu denklem ile verilmiştir [41].

$$R_{ion} = \frac{L_{elekt}}{\sigma \cdot A_{elekt}} \quad (2.32)$$

$$i = I \cdot A_{elk} \quad (2.33)$$

Yukarıda verilen eşitliklerden anlaşılabacağı üzere, omik kayıpların azaltılması için en etkili yöntemlerden biri daha iyi iletkenlik özelliğine sahip veya daha ince elektrolit tabakasının kullanılmasıdır. Ayrıca, daha ince membranlar, PEM yakıt hücreleri için anot elektrodunu katottan suyun geri difüzyonu ile doymuş halde tutmaları nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Çok yüksek akım yoğunluklarında (hızlı sıvı akışı), kütle transferi voltajda hızlı bir düşüşe neden olmaktadır. Çünkü oksijen ve hidrojenin elektrot içerisinde kolayca dağılamaması ve yeterince hızlı iyonize edilememesi ürünlerin gerekli hızda hareket ettirilememesine neden olmaktadır [41].

2.4.2.3. Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon aşırı gerilimi, kütle taşınım sınırlamalarından kaynaklanmaktadır. Katalizör tabakalarındaki elektrokimyasal reaksiyonların hızı reaktanların eksikliği nedeniyle engellenmektedir. Kütle taşınım sınırlamaları, elektrot destek tabakasındaki difüzyon sınırlamaları ve katalizör tabakasındaki su taşınımına bağlıdır. Yüksek akım yoğunluklarında, katot katalizör tabakasındaki gaz kanallarından taşınan su miktarından daha fazla sıvı su oluşumu meydana gelmektedir [37].

Reaktanların elektrokatalitik bölgeye ulaşamaması nedeniyle oluşan konsantrasyon kayıpları yakıt hücresi performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu kütle taşınım kayıpları, akış alanı plakaları, gaz difüzyon ve katalizör tabakalarındaki hidrojen, hava ve su transferinin optimize edilmesi ile minimize edilebilmektedir. Konsantrasyon kayıplarının hücre performansını etkilemesi Nernst denklemi ile bağlantılıdır. Çünkü, yakıt hücresinin termodinamik voltajı reaktan ve katalizör alanlarındaki ürün konsantrasyonları ile belirlenmektedir [37].

Anot akış kanalından C_0 konsantrasyonundaki (mol/m^3) hidrojen elektrot yüzeyine taşınmaktadır. Taşınan hidrojen kütlesi, elektrot yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonu C_s ve kütle transfer katsayısı h_m iken 2.34 no'lu eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$\dot{m} = A_{\text{elk}} \cdot h_m \cdot (C_0 - C_s) \quad (2.34)$$

Hidrojen kütlesi ($\dot{m}$) ve akım yoğunluğu (I) için ise 2.35, 2.36 ve 2.37 no'lu denklemler kullanılmaktadır. Bu eşitliklerde; δ gaz difüzyon tabakası kalınlığını, C_i katalizör yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonunu, D_e ise gözenekli gaz difüzyon tabakası için difüzyon katsayısını ifade etmektedir [39].

$$\dot{m} = \frac{C_0 - C_i}{\left(\frac{1}{h_m \cdot A_{\text{elekt}}} + \frac{\delta}{D_e \cdot A_{\text{elekt}}} \right)} \quad (2.35)$$

$$I = \frac{n \cdot F \cdot \dot{m}}{A_{\text{elekt}}} \quad (2.36)$$

$$I = -n \cdot F \cdot \frac{C_0 - C_i}{\left(\frac{1}{h_m} + \frac{\delta}{D_e} \right)} \quad (2.37)$$

Gaz difüzyon tabakası ve katalizör yüzeyine taşınan hidrojen konsantrasyonu, I , δ ve D_e gibi parametrelere bağlı olarak hidrojen akış kanalı konsantrasyonundan daha düşüktür [39].

Konsantrasyon kayıpları, tüm akım yoğunluğu aralığı boyunca meydana gelse de gaz reaktant akışının yakıt hücresi reaksiyon alanlarına ulaşmasının zorlaştığı ve yüksek sınırlayıcı akımlarda yani akım yoğunluğunun çok yüksek ve hidrojen konsantrasyonunun sıfıra indiği akım yoğunluğu limitinde (I_L) belirgin hale gelmektedir. Katalizör yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonunun sıfır olduğu durumdaki akım yoğunluğu limiti 2.38 no'lu denklem ile konsantrasyon polarizasyonu ise 2.39 no'lu eşitlik ile ifade edilmektedir. Akım yoğunluğu limiti cinsinden konsantrasyon kaybı ise (2.40) no'lu denklem ile verilmiştir [39].

$$I_L = -n \cdot F \cdot \frac{C_0}{\left(\frac{1}{h_m} + \frac{\delta}{D_e} \right)} \quad (2.38)$$

$$V_{kon} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_0}{C_i} \quad (2.39)$$

$$V_{kon} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{I_L}{I_L - I} \quad (2.40)$$

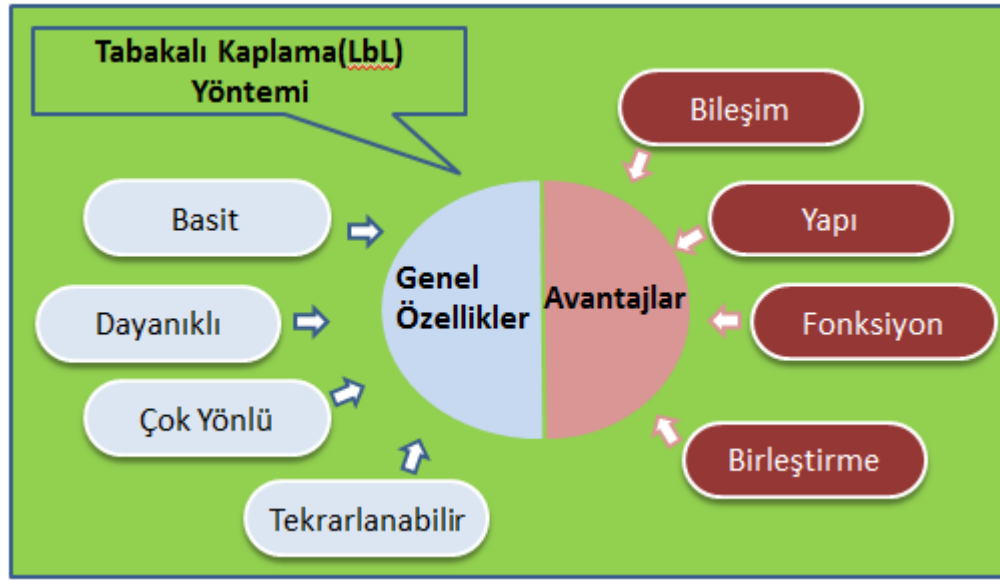
Konsantrasyon polarizasyonuna sebep olan bazı nedenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- 1) Gaz fazının elektrot gözeneklerinde yavaş difüzyonu,
- 2) Elektrolit içerisinde reaktanların çözünmesi,
- 3) Ürünlerin sistem dışına ayrılması,
- 4) Reaktanların ve ürünlerin reaksiyon alanlarından elektrolit üzerine difüzyonudur [38].

2.5. TABAKALI KAPLAMA (LAYER-BY-LAYER)(LBL) YÖNTEMİ

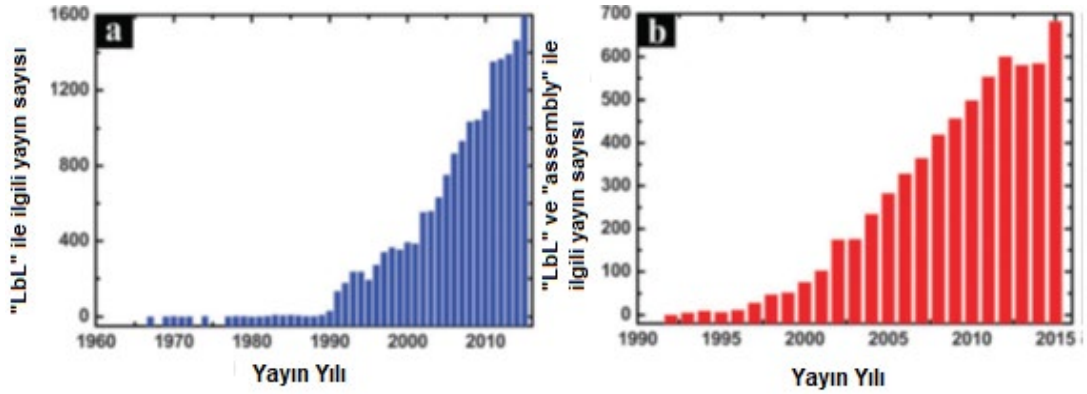
Katalizör kaplı membranların hazırlanması için günümüzde bilinen yöntemlere alternatif farklı metotların geliştirilmesi amacıyla son yıllarda birçok bilimsel ve teknolojik çalışma yapılmaktadır. Alternatif yöntemler içerisinde çok tabakalı ince filmlerin hazırlanması için kullanılan tabakalı kaplama (Layer-by-Layer-LbL) yöntemi, film kalınlığının nano seviyede kontrol edilebilmesi ve farklı şekildeki (düzlemsel ve parçacık) yüzeylerin kaplanabilmesi gibi avantajları nedeniyle son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedir. Şekil 2.15'de LbL tekniği için

karakteristik genel özellikler ve yöntemin üstünlüğünü oluşturan avantajları gösterilmiştir. LbL adsorpsiyon tekniği, çok sayıdaki hiyerarşik nonoyapıların veya çok tabakalı ince filmlerin biraraya getirilmesi için öne çıkan bir yaklaşım sunmanın yanı sıra nanomalzemelerin istenilen şekilde biraraya getirilmesi için çok yönlü bir platform da ortaya koymaktadır. Malzeme türünün ve kaplama sırasının ayarlanması ile farklı yapı ve kompozisyona sahip çeşitli nanoyapılı bileşenler LbL çok tabakalı filmler içerisinde hazırlanabilmektedir. Böylece, hedef uygulamalar için umut verici kolektif ve geliştirilmiş fonksiyonel özelliklere sahip hibrid nanoyapılar oluşturulmaktadır.



Şekil 2.15: LbL Tekniğinin avantajları ve karakteristik genel özellikleri.

LbL yöntemindeki yüksek önem ve artan ilgi “layer-by-layer” veya “layer-by-layer ve “assembly” anahtar kelimelerini kullanarak ISI Web of Knowledge veritabanında basit bir arama ile açıkça örneklenebilir. Son on yıl içerisinde yıllık yayın sayısında üstel bir büyüme hızının olduğu ve 2008’den itibaren yılda 1000’den fazla sayıda makalenin yayınlandığı Şekil 2.16’da açıkça görülmektedir. Yayın sayısındaki bu muazzam artış LbL üzerine yapılan araştırmaların ne kadar hızla arttığının bir göstergesidir. “Layer-by-layer” ve “assembly” başlıklı anahtar kelimeler kompozit malzemelerin hazırlanmasında LbL kaplama tekniğini vurgulamak için bir araya getirildiğinde, LbL kaplama tekniğinin 1997’den itibaren kademeli bir şekilde arttığı ve günümüze kadar artış oranını sabit tuttuğu açık bir şekilde Şekil 2.16 (b)’de görülmektedir.

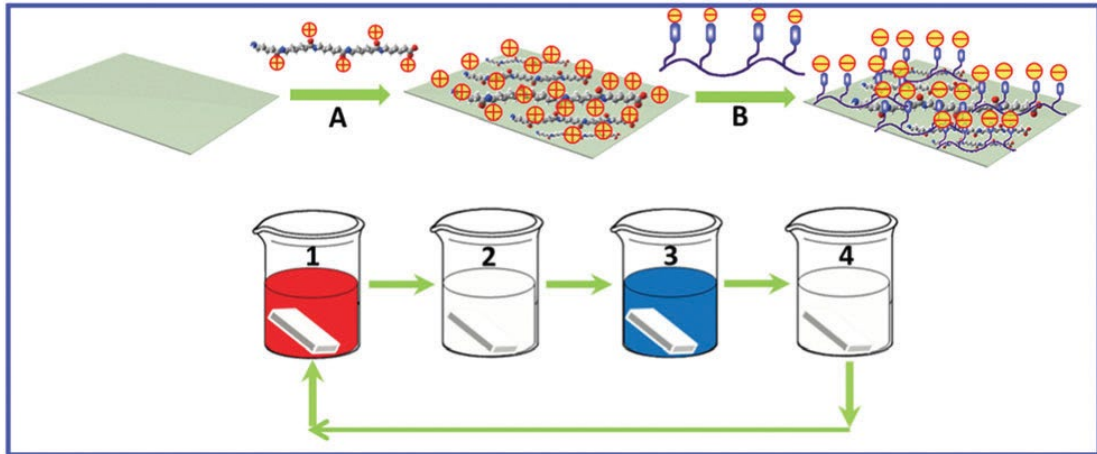


Şekil 2.16: (a) 1967'den beri "layer-by-layer" ve (b) 1992'den beri "layer-by-layer" ve "assembly" başlıklı yıllık yayınların sayısı [43].

Uygulamadaki önemli avantajları ve son yıllarda birçok farklı uygulama için alternatif bir yöntem olarak artan bir ilgiye sahip olması nedeniyle bu tez kapsamında PEM esaslı yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere KKM'ların hazırlanması için LbL yöntemi kullanılmıştır.

2.5.1.LbL Yönteminin Gelişim Aşamaları ve Mekanizması

Layer-by-Layer tekniğinin temelini, Şekil 2.16'da görüldüğü gibi yüzeyi yüklendirilmiş katı veya esnek bir desteğin (genellikle negatif yüklü) üzerinde birbiriyle elektrostatik olarak etkileşen türlerin sırasıyla kaplanması oluşturmaktadır.



Şekil 2.17: LbL tekniği ile çok tabakalı ince filmlerin hazırlanması: (A) pozitif yüklü polielektrolitin (polikasyon) kaplanması ve (B) negatif yüklü polielektrolitin (polianyon) kaplanması. (1) polikasyon, (2) ve (4) Deiyonize su, (3) polianyon [43].

Karşıt yüklü bileşenlerin ardışık olarak adsorpsiyonu fikri ilk olarak Iler [44] ve Kirkland [45] tarafından negatif yüklü silika partiküller ve pozitif yüklü alüminyum fibrillerden oluşturulan inorganik filmlerin biraraya getirilmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada ortaya atılmıştır. Ancak, o yıllarda uygun analiz yöntemlerinin olmaması LbL prosesinin daha fazla incelenmesini engellemiştir. 1991 yılında Decher ve Hong [46] öncü araştırmacılar olarak LbL çok tabakalı ince filmlerin tam karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Bundan sonra yığın halindeki polielektrolitlerin (PE) kullanımı fikri hızla canlanmış ve film yapısının hassas kontrolü için bir yol açmıştır [47].

Biyomolekül esaslı tabakalı sistemlerin hazırlanması için LbL stratejisinin kullanımı bu tekniğin hızlı bir şekilde gelişmesini teşvik etmiştir. Özellikle optik absorpsiyon, X-ışını ve nötron reflektiviteyi içeren önemli tekniklerin ortaya çıkartılması ile LbL çoklu ince tabakaların gelişiminin kolayca incelenebilir hale gelmesine neden olmuştur. Organik veya inorganik malzemeler ve biyomoleküllerin biraraya getirilmesi de dahil olmak üzere çok çeşitli sistemleri içeren LbL kaplama işleminde bu teknikler yaygın şekilde kullanılmıştır [48]. LbL filmlerin popülerliği, Decher'in [49] 1997 yılında yayınladığı bir makalede PE filmlerin elektrostatik olarak bir yüzeye kaplanması için kolay ve yeşil bir yöntem olarak LbL yaklaşımını sunması ile tekrar artmıştır. Bu çalışmada, polielektrolitin ardışık kaplanmasından sonra meydana gelen yüzey yük inversiyonu aracılığıyla tabakaların biraraya gelmesi için elektrostatik etkileşimin baskın itici güç olarak davrandığı belirtilmiştir. Sonraki yıllarda, LbL nano-yapılarını oluşturmak için çok çeşitli topoloji ve substratların (altın, kuvarz, silikon veya kil) kullanılabilmesi nedeniyle elektrostatik etkileşim popüler bir itici güç olarak kabul edilmiştir [50].

2.5.2. LbL Tekniğini Kontrol Eden Parametreler

LbL çok tabakalı ince filmlerin yapıları pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, elektrolit tipi, çözücü ve polielektrolitlerin yük yoğunluğu, molekül ağırlığı, konsantrasyon ve yapı özellikleri gibi çeşitli parametrelerden büyük ölçüde etkilenmektedir [43]. LbL tekniğini daha iyi anlamak amacıyla bu parametreler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

2.5.2.1. pH Etkisi

Bir çözeltinin pH değeri, genellikle çeşitli pH koşullarında polielektrolitlerin (PE) iyonizasyon derecesindeki farka bağlı olarak LbL çok tabakalı ince filmlerin veya hiyerarşik nanoyapıların

bileşimi, yapısı ve çapraz bağ yoğunluğu üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [43]. Önemli miktarda yüke sahip kuvvetli PE'lerin pH'dan bağımsız olarak tamamen yüklenmiş olması önemlidir. Bunun yanı sıra, karboksilik asit veya amin fonksiyonel grupları olan zayıf PE'ler dış çözeltinin pH'ına karşı oldukça hassastır ve bunun için çok tabakalı film içerisinde veya yüzeydeki iyonize olmamış karboksilik asit gruplarının sayısı pH ile kontrol edilebilmektedir [51-52]. Bu nedenle, zayıf PE'lerin konformasyonu pH değişimine bağlı olarak yük yoğunluğundaki değişim ile önemli ölçüde değişebilirken, kuvvetli PE'lerin konformasyonları pH değişimlerinden etkilenmemektedir. PE'lerin reaksiyon kabiliyetleri, çözelti pH'ına bağlı olarak LbL kaplama tekniği kullanılarak çok tabakalı ince filmlerin veya nanoyapıların kalınlık, pürüzlülük ve fiziksel özelliklerinin kontrol edilebilmesi için fırsatlar sunmaktadır. Örneğin; yapılan çalışmalar ile poliakrilik asit (PAA) ve poli (alilamin hidroklorid) (PAH) gibi zayıf PE'lerin çözelti pH'ında ufak bir değişimin, LbL tekniği ile hazırlanmış çok tabakalı ince filmlerin oluşum mekanizması, kalınlığı ve kompozisyonunda belirgin bir dönüşüme yol açabileceği gösterilmiştir [53-55]. Ayrıca, Burke ve Barret [56] tarafından sistematik bir araştırma ile zayıf PE'leri içeren çoklu tabakaların şişme davranışını belirlemede pH'ın önemli rolü belirlenmiştir.

2.5.2.2. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın LbL çok tabakalı kaplamanın kararlılığı, kimyasal yapısı ve kalınlığı üzerindeki etkisi literatürde birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır [57-59]. Yapılan bu çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda genellikle yüksek sıcaklıkta hazırlanan çok tabakalı ince filmlerin, şişme ve polielektrolit tabakaları arasındaki penetrasyonun artması sonucu ortam koşullarında hazırlanan benzer filmlerden daha kalın olduğu tespit edilmiştir [60].

2.5.2.3. İyonik Kuvvet Etkisi

LbL çok tabakalı sistemlerin kararlılığını, geçirgenliğini ve büyümesini önemli ölçüde etkileyen bir başka önemli parametrenin iyonik kuvvet olduğu belirlenmiştir [61-62]. Son yirmi yılda, harici olarak kullanılan tuz tipi ve konsantrasyonunun, çok tabakalı filmlerin kalınlığı ile korelasyonu, birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Düşük ve yüksek tuz konsantrasyonlu çözeltilerden hazırlanan çok tabakalı ince filmlerde, sırasıyla uzatılmış çubuktan küre şeklindeki halkasal konformasyonel geçişe bağlı olarak önemli farklılıklar gözlenmiştir. Örneğin; en çok araştırılan poli(diallildimetilamonyum klorid) (PDDA) ve poli(sodyum 4-stiren sülfonat) (PSS) çifti içeren polielektrolit sistemi ile ilgili olarak, optimum tuz

konsantrasyonu 0,3M'in altında bulunmuştur. Artan tuz konsantrasyonu ile kaplanan çok tabakalı filmlerin kalınlığı artmakta ve sonuç olarak 0,6 M'in üstündeki tuz konsantrasyonunda ilave edilen tuz iyonlarının neden olduğu polielektrolit çiftlerinin rekabeti nedeniyle çoklu tabakaların tamamen ayrılması ve çok tabaka bozunması meydana gelmektedir. Ayrıca, çok tabakalı filmlerin şişme özellikleri, çiftli tabakaların kütlesi ve sertliği de iyonik kuvvet ile ilişkilendirilmiştir [62-64]

2.5.2.4. Çözücü Etkisi

Çok tabakalı ince filmlerin veya nano yapıların gelişimi ve polielektrolitlerin yapısı çözücü ortamıyla yakından ilişkilidir. Örneğin; Poptoshev ve diğ. [65], PSS ve PAH'dan oluşan PE çok tabakalı ince filmlerin gelişimi ve yapısı üzerine çözücü etkisini sudaki PE çözeltilerinde etanol miktarının değiştirilmesiyle incelemiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda etanol miktarının artırılması ile elektrolit iyonları içeren sulu çözeltilerin çözme etkisinin azalmasına bağlı olarak, film kalınlığı ve kütle adsorpsiyonunun artmasına neden olduğu ileri sürülmüştür. Bu sebeple, etkin bir LbL kaplama oluşumu için PE çözeltileri hazırlanırken uygun bir çözünün seçilmesi son derece önemli bir parametre olarak değerlendirilmiştir.

2.5.2.5. Polielektrolit Tipinin Etkisi

PE'lerin yük yoğunluğunun LbL çok tabakalı sistemlerin oluşumunu etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Bu kapsamda Koetse ve diğ. [66] tarafından, çok tabakalı filmlerin gelişimi üzerinde güçlü PE'lerin yük yoğunluğunun etkisi çeşitli selüloz türevleri kullanılarak incelenmiştir. Film kalınlığının, PE'lerin azalan yük yoğunluğu ile arttığı yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür. PAA veya PAH gibi zayıf PE'lerde de benzer eğilim gözlenmiştir [51]. PE yük yoğunluğuna bağlı olarak literatürdeki başka bir çalışmada polielektrolit türünün yakıt hücresi uygulamaları için proton iletkenliği üzerinde önemli etkiye sahip olduğu raporlanmıştır [67].

Son yıllarda, PE'lerin molekül ağırlığının (Mw) çok tabakalı filmlerin yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Polikasyonun Mw'nın artışı ile çok tabakalı filmlerin iç sertliğinin arttığı ve çok tabakalı filmlerin pH'a karşı şişme ve ayrışma özelliklerinin polianyon Mw ile kontrol edildiği tespit edilmiştir [68]. Yapılan diğer çalışmalar ile PE'lerin Mw'nın kontrol edilmesi ile çok tabakalı filmlerin hazırlanmasında ilave işlem prosedürlerine ihtiyaç duyulmayacağı ortaya konmuştur [69]. Ayrıca, zincir konformasyonu ve zincirlerin birbiri içine geçmesini içeren PE'lerin zincir mimarisi, PE çok tabakalı ince filmlerin oluşumunu etkilemektedir. Liu ve diğ.

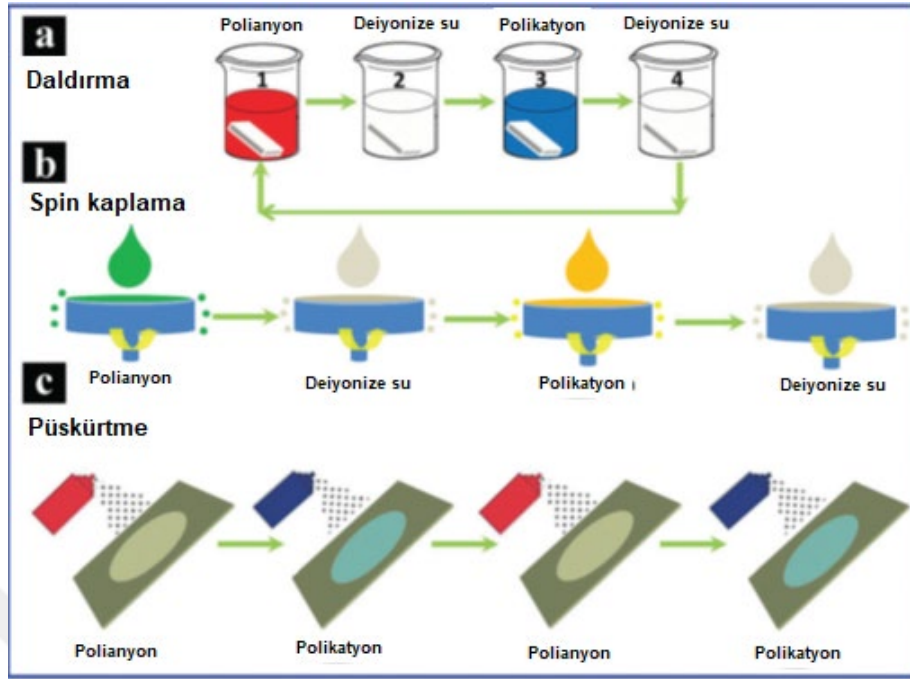
[70], zincir konformasyonunun çok tabakalı filmlerin gelişiminde düşük tuz konsantrasyonu durumunda çok önemli bir rol oynadığını sergilemiştir.

2.5.3. LbL Tekniğinin Uygulanmasında Farklı Kaplama Yöntemleri

LbL kaplama prosesinde kullanılan kaplama yöntemi sadece proses özelliklerini (zaman, elle müdahale, ölçeklenebilirlik vb.) değil aynı zamanda kaplanan filmlerin fizikokimyasal özelliklerini de (kalınlık, homojenite) önemli ölçüde etkilemektedir. LbL kaplama tekniğiyle birlikte daldırma kaplama, spin (döndürerek) kaplama, püskürtme [71-75] ve perfüzyon [76] gibi çok tabakalı filmlerin hazırlanması için pek çok kaplama tekniği geliştirilmiştir. Kaplama yöntemleri Şekil 2.18’de ayrıntılı biçimde şematik olarak gösterilmiştir.

Daldırma ile kaplama yöntemi (Şekil 2.18 (a)) diğer yöntemlere kıyasla düzlemsel ve parçacık gibi çeşitli geometrilere sahip substratlar için daha avantajlıdır, ancak her kaplama adımı için muhtemel kalıntı ve herbir kaplama adımı sonrası yıkama işleminin gerekliliği gibi proses adımları pratik uygulamaları sınırlamaktadır.

Son yıllarda, spin ve püskürtme yöntemi ile LbL kaplama işleminin yapılması, işlem süresini azaltarak düşük maliyetli ve düzgün LbL filmlerinin hızla üretilmesi açısından önemli alternatifler arasında yer almıştır [77-78]. Şekil 2.18 (b) ve (c)’de şematik olarak uygulamaları görülen bu iki yöntemin endüstriyel uygulamalar için daha uygun bir yöntem olduğu düşüncesi ön plana çıkmıştır. Özellikle, spin destekli LbL kaplama tekniği, PE’ler arasında eş zamanlı etkileşim kuvvetlerinin varlığında daha sıkı etkileşimlerin ortaya çıkmasına neden olmakta ve dolayısıyla düşük zincirler arası penetrasyon ve yoğun tabaka oluşumları açısından konvensiyonel yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, püskürtme ile kaplama tekniği sadece iki boyutlu değil aynı zamanda üç boyutlu destek malzemelerine de uygulanabilmekte ve çok tabakalı filmlerin yapısal özellikleri akış hızı, drenaj süresi ve numune-nozül mesafesinin ayarlanması ile kontrol edilmektedir.

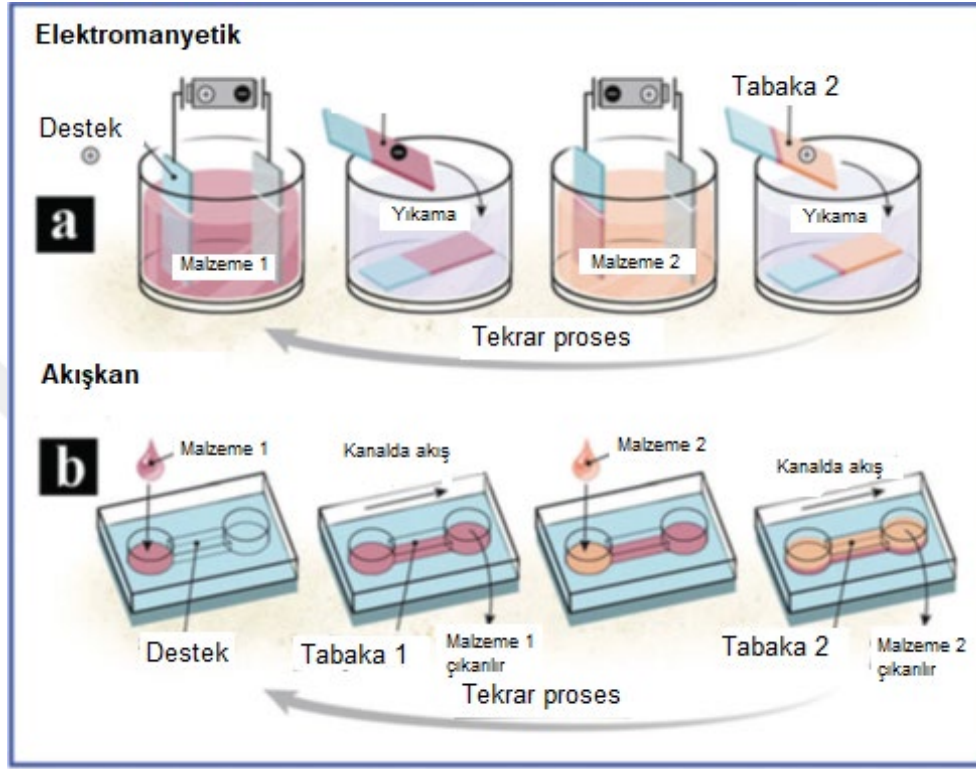


Şekil 2.18: (a) Daldırma yöntemi, (b) anyonik ve katyonik PE'lerin ardışık spin-kaplama yöntemi ve (c) püskürtme yöntemi ile LbL kaplama işleminin şematik gösterimi [43].

Son zamanlarda, Şekil 2.19'da gösterildiği gibi LbL kaplama ile çok tabakalı filmlerin hazırlanması için elektromanyetik ve akışkan kaplama gibi iki yeni yöntem daha geliştirilmiştir. Elektromanyetik kaplama yönteminde tabakaların hazırlanması için iki elektrot bir PE çözeltisine daldırılmakta ve elektrodpozisyonu tetiklemek için bir elektrik akımı veya manyetik alan uygulanmaktadır. Takiben, elektrotlar iyice yıkandıktan sonra zıt yüklü başka bir PE çözeltisine daldırılmakta ve bu işlem istenen tabaka sayısı elde edilene kadar tekrarlanabilmektedir (Şekil 2.19 (a)) [79]. Elektromanyetik esaslı bu yöntem birçok klasik kaplama tekniği ile karşılaştırıldığında iyonlar, polimerler ve kolloidler çok daha kısa sürede bir araya getirebilmektedir. Ayrıca, manyetik etki hassas parçacık veya küçük kalıpların LbL yöntemi ile kaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Elektromanyetik kaplama, özel ekipman ve uzmanlığa ihtiyaç duyulması nedeniyle nanomalzemelerin hazırlanmasında konvensiyonel diğer kaplama teknikleri gibi yaygın olarak uygulanmamasına rağmen çok tabakalı sistemlerin verimli bir şekilde hazırlanması için yeni ve alternatif bir yaklaşım sağlamaktadır.

Basınç veya vakum kullanılarak adım adım PE'in hareketi ve kanallar veya tasarlanmış mikroakışkan şebekeler yoluyla yıkama adımlarından oluşan akışkan kaplama yöntemi Şekil 2.19 (b)'de verilmiştir [80]. Akışkan kaplama yönteminde sıvıyı kanallar boyunca nakletmek için bir pompa veya spin kullanılması, parçacıklı substratlar üzerinde santrifüj olmadan

kaplama için uygun bir alternatif olmasını sağlamaktadır. Bu yöntem, özel ekipman ve uzmanlık ihtiyacı olmasına rağmen çok çeşitli uygulama alanları için ilgi çekici hale gelmiştir [81].



Şekil 2.19: (a) Elektromanyetik kaplama ve (b) akışkan kaplama yöntemi ile LbL tekniği [81].

2.6. LBL YÖNTEMİ VE YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI

Yakıt hücresi uygulamalarında LbL tekniği; proton iletkenliğinin artırılması, metanol geçirgenliğinin düşürülmesi için Nafion membranının modifikasyonu, katalizör nanoparçacıklarının membran veya GDL üzerine uygulanarak MEY hazırlanması gibi birçok farklı alanda kullanılmıştır. Önceki bölümlerde açıklandığı gibi MEY hazırlanması için 2 temel yöntem kullanılmaktadır. Son yıllarda, katalizörün doğrudan elektrolitin her iki yüzeyine uygulandığı KKM esaslı yöntem, GDL esaslı metoda göre daha yüksek oranda katalizörden faydalanma ve daha iyi bir elektrolit/katalizör arayüzeyi sağlaması nedeniyle hücre performansından ödün vermeden daha düşük katalizör yükleme olanağı sağlamasına bağlı olarak çok daha fazla ilgi çekmiştir. KKM hazırlanması için önceki bölümlerde (2.3.3.) açıklandığı gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde LbL tekniğinin en önemli avantajı, basit uygulama prosesi ve elektrokimyasal bileşenlerin

minyatürleştirilmesidir. Bu özellikler LbL tekniğini yakıt hücresi uygulamaları için ilgi çekici bir yöntem haline getirmiştir. Yakıt hücresi uygulamalarına yönelik yapılan ilk çalışmalarda LbL tekniği kullanılarak kompozit membranlar hazırlanmıştır. İlerleyen yıllarda ise MEY hazırlanması için LbL tekniği kullanılarak KKM'lar oluşturulmuş ve yakıt hücresi performanslarının geliştirilmesi için birçok çalışma yürütülmüştür.

Yüksek lisans tezinde LbL tekniği ile Nafion membranının modifikasyonu yapılarak proton iletkenliğinin artırılması ve DMYH uygulamaları için metanol geçirgenlik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür [67]. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda ise LbL tekniği kullanılarak KKM'lar hazırlanmış ve PEM esaslı yakıt hücrelerindeki performansı etkileyen parametreler detaylıca incelenmiştir.

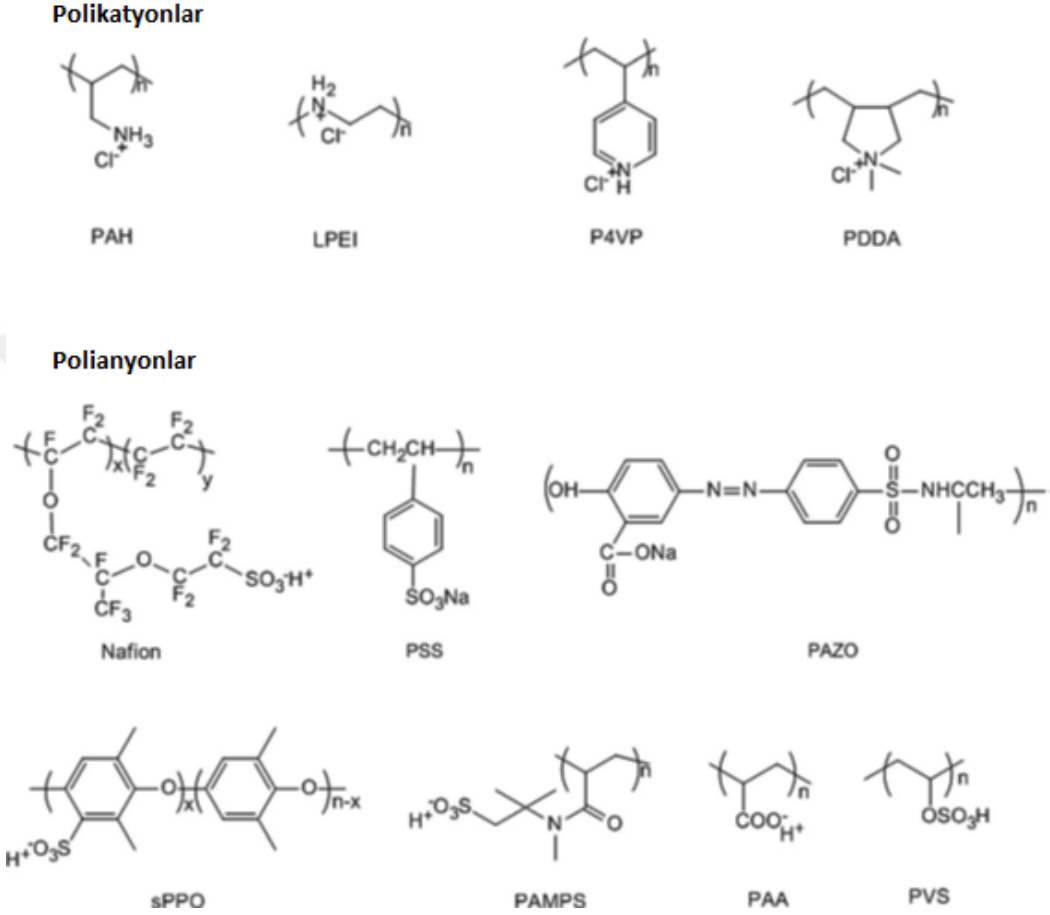
2.6.1. Yakıt Hücresi Uygulamaları için LbL Kaplama Tekniğinin Önemli Faktörleri

Tabakalı kaplama tekniğinin temel mekanizması olan kendiliğinden birleşme (self-assembly), esasen mevcut bağlarda bozunma olmadan moleküler etkileşimler (elektrostatik, dağılmış, hidrojen bağları, koordinasyon etkileşimleri) ile gerçekleşmektedir [82]. LbL kaplama tekniği basitliği ve çok yönlülüğü nedeniyle çok hızlı ilerlemesine rağmen, elektrostatik ve hidrojen bağı gibi kendiliğinden birleşme sürecini başlatan etkileşimler teorik açıdan tam olarak anlaşılamamıştır. Bu etkileşimlerin teorik açıdan incelenmesi üzerine literatürdeki çalışmalar devam etmektedir. Bununla birlikte pH, iyonik güç, PE'lerin moleküler yapısı gibi temel faktörlerin elektronik ve/veya iyonik iletkenlik özellikleri, çok tabaka yapısı ve LbL filmlerin kimyasal ve mekanik stabilitesi üzerindeki etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve detaylı sonuçlar literatürde yayınlanmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçlarına ait özet bilgi aşağıda sunulmuştur.

2.6.1.1. Polielektrolitler (PEs)

LbL çok tabakalı kaplama prosesinde kullanılan birçok farklı polielektrolite ait kimyasal yapılar Şekil 2.20'de verilmiştir. Farklı derecelerde hidrofilite, bazlık ve yük yoğunluğuna sahip polielektrolitler kaplama davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Genellikle, daha az hidrofobik PE'lerin proton iyonuna (H^+) karşı daha iletken olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; PDDA-PSS çifti (proton iletkenliği, $\sigma < 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) PDDA'nın üçlü amonyum grubu $[-N^+]$ ve PSS'in sülfonat grubu $[-SO_3^{2-}]$ arasındaki güçlü bir hidrofobik elektrostatik etkileşim ile karakterize edilmekte, PE segmentleri arasında proton iletkenliği için boşluk bırakmamaktadır.

PDDA'nın, daha hidrofilik ikincil amonyum gruplarından $[-NH^+]$ oluşan ve heteroatomik omurgası olan LPEI ile değiştirilmesi, PSS'in sülfonat grubu ile daha zayıf etkileşimlere yol açmakta ve proton iletimi kısmen kolaylaşmaktadır [82].



Şekil 2.20: Çok tabakalı filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan polikasyon ve polianyon polielektrolitlerin kimyasal yapısı [82].

Farhat ve Hammond, LPEI/PSS çiftinin bir substrat (nucleopore) üzerine kaplanması ile yaptıkları çalışmada, 23 ± 1 °C sıcaklık ve 100% bağıl nemdeki iletkenlik değerini $1,23 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ olarak tespit etmiştir. Takiben PSS'in PAA ile değiştirilmesi sonucunda ise LPEI/PAA çifti ile PAA'nın PSS'e göre daha hidrofilik olması nedeniyle $3,26 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ iletkenlik değeri ölçülmüştür. Ayrıca, amid grubunun katotta açığa çıkan su moleküllerini adsorbe eden ve böylece LbL filmini su kanalları ile zenginleştirerek hidronyum iyonlarının kolayca yayılabileceği bir hidratlama ajanı olarak görev aldığı saptanmıştır [83]. PDDA/PAMPS çiftinde, PDDA'nın üçüncül amonyum grubu ve PAMPS'in sülfonat grubu arasında bir hidrofobik elektrostatik etkileşim bulunmaktadır. Ancak PAMPS'in sahip olduğu kuvvetli

hidrofilik polar amid grubu [-CO-NH-] aynı kalınlıktaki çok tabakalı LPEI/PSS'ten 4 kat daha fazla güç sağlamaktadır [84].

LbL çok tabakalı bir kompozit membranın proton iletkenliği hem proton taşıyıcının konsantrasyonu hem de hareketliliğinden etkilenmektedir. LbL film oluşumunda yüksek yük yoğunluğuna sahip PE'lerin membran boyunca proton iletimine katkı sağlayan proton taşıyıcıların sayısında artışa neden olduğu bilinmektedir [85]. Yük yoğunluğu (ρ_c), polikasyon ve polianyon tarafından oluşturulan kompleksin tekrarlayan birimdeki karbon atomlarının sayısı başına iyon çiftlerinin sayısını ifade etmektedir. Deligöz ve diğ. [86] tarafından yapılan bir çalışmada, 5 çift tabakalı PAH/PVS ($\rho_c=0,2$) ve PAH/PSS ($\rho_c=0,09$) kaplanmış kompozit membranların proton iletkenlikleri karşılaştırılmış ve PVS'in yüksek yük yoğunluğu nedeniyle 2 kat daha yüksek proton iletkenliği sergilediği tespit edilmiştir.

LbL kaplama tekniği ile çoklu tabakaların oluşum mekanizması PE'lerin yapısı ile ilgili olup, LbL yöntemi ile kaplanmış Nafion membranların metanol geçirgenliği ve proton iletkenliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Jiang ve Tang, polikasyon olarak PDDA ve polianyon olarak ise PSS, PAZO, PAMPS ve PAA kullanarak LbL yöntemi ile Nafion 112 membran üzerine PE'lerin kaplanmasını UV-vis spektroskopisi ile incelemiştir [87]. Farklı PE çiftleri (PDDA-PSS, PDDA-PAZO ve PDDA-PAMPS) için yapılan çalışmada, her bir daldırma adımında aynı miktarda PE kaplanmasına ve çok tabaka oluşumunun düzenli bir şekilde gerçekleşmesine bağlı olarak kaplanan çift tabaka sayısı ile absorbans değeri arasında lineer ilişki tespit edilmiştir. Ancak, diğer PE çiftlerinden farklı olarak PDDA-PAA çift tabakası ile kaplama durumunda absorbans şiddeti doğrusal bir ilişki göstermemiş ve absorbans değeri kaplanan PDDA-PAA çift tabaka sayısı ile eksponansiyel olarak artmıştır. Diğer bir ifadeyle, lineer büyüme ile karşılaştırıldığında ardışık olarak kaplanan tabakalar daha fazla PE malzeme içermektedir. Yapılan çalışma sonucunda PDDA-PAA çift tabakalı filmlerin Nafion üzerine eksponansiyel olarak kaplanması nedeniyle diğer polianyonlar ile karşılaştırıldığında metanol geçişini engelleyen en iyi polianyon olduğu tespit edilmiştir [88, 89]. Kaplamanın lineer olarak gerçekleştiği durumda PE'ler çoklu tabakaların içerisine difüze olmadan dış tabakalar ile tamamen etkileşim halinde iken [90], kaplamanın eksponansiyel olarak gerçekleştiği durumda ise çift tabakaların kütlesi ve kalınlığı kaplanan tabakanın sayısı ile eksponansiyel olarak artmaktadır [91]. Yapılan bu çalışma, Nafion üzerine kaplanan LbL çoklu tabakalardan metanol

geçişinin PE çift tabakasının yapısına önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir. Diğer önemli bir parametre olarak da hazırlanan LbL filmin kalınlığı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

PDDA-PSS çoklu tabakalarının yanı sıra, Nafion 117 membran üzerine PAH/PSS polielektrolitlerinin kaplanması ile yapılan başka bir çalışmada kaplanan tabaka sayısı ile absorbansın lineer bir şekilde arttığı sergilenmiştir [92]. Ayrıca, farklı konsantrasyonlarda (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} monomol) PE çözeltileri kullanılarak hazırlanan kompozit membranların UV-vis absorbans değerleri incelendiğinde, daha konsantre PE çözeltisi kullanımının daha fazla elektrostatik adsorpsiyona neden olduğu ve buna bağlı olarak absorbans değerinin arttığı saptanmıştır. Diğer bir ifadeyle, artan PE konsantrasyonu ile daha kalın çift tabaka oluşumu gözlenmiştir. Ancak, kaplanan çift tabakanın kalınlığındaki artış ile yük taşıyıcıların etkili bir şekilde engellenmesi nedeniyle Nafion esaslı kompozit membranların proton iletkenliğinde düşüşe neden olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte, PAH (pH 5,5)/PSS (pH 1,8) polielektrolit çifti kullanılarak hazırlanan 5 çift tabakalı kompozit membranın proton iletkenliği, 10^{-1} ve 10^{-3} monomol konsantrasyondaki PE çözeltileri için sırasıyla $2,02 \times 10^{-2}$ ve $1,65 \times 10^{-2}$ Scm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, kompozit membran üzerinden proton transferini kolaylaştıracak PSS'in sülfonik gruplarının azalan konsantrasyonu ile ilişkilendirilmiştir [92].

2.6.1.2. pH

LbL tekniği ile kaplama sırasında kullanılan polielektrolitlerin pH değeri, pH ile iyonlaşma derecesindeki değişiklikler nedeniyle film kompozisyonunun yanı sıra morfoloji ve çapraz bağ yoğunluğunu da doğrudan etkilemektedir. pH değerinin düşmesi sonucunda PE'lerin yüklerinde meydana gelen artış, çözeltide uzun bir zincir yapısının oluşmasına ve dolayısıyla LbL filminin kompozisyonunda değişikliğe neden olmaktadır. LPEI/PAA film oluşumu ile yapılan bir çalışmada, pH artışı ile PAA iyonizasyonu artarken LPEI iyonizasyonunun düştüğü ve buna bağlı olarak çift tabakadaki LPEI oranında artış meydana gelirken PAA oranında azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun temel sebebinin düşük pH değerinde LPEI'nin tamamen iyonize olması ve kalın PAA tabakalarının kaplanması iken, yüksek pH değerinde PAA iyonizasyonunun artması ve kalın LPEI tabakasının kaplanması olduğu belirtilmiştir. Optimum pH değerinde (pH=4), LPEI ve PAA'nın kısmen iyonize olması ve adsorpsiyon ile kalın çift tabaka oluşumu gerçekleştiği tespit edilmiştir [84].

Düşük pH değeri, PAH ve LPEI'deki amino grupları gibi birçok PE'in polar gruplarının iyonizasyon derecesini artırmaktadır [93]. Düşük pH'da çözünen PAH'ın amino gruplarına proton eklendiğinden, PAH'ın adsorpsiyonu membran yüzeyinde pozitif yüklerin yüksek konsatrasyonuna neden olmaktadır [94]. Sonuç olarak, daha fazla polianyon (PSS vb.) sonraki daldırma aşamasında absorbe edilmektedir. Ayrıca PAH'ın daha yüksek bir pH değerinde kısmi protonasyonu, membran yüzeyinde daha az negatif yüklü PE'in adsorbe edilmesine ve dolayısıyla LbL ile kaplanmış çoklu tabakaların daha ince olmasına bağlı olarak kompozit membranın proton iletkenlik özelliğinin daha az olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Yapılan bir diğer çalışmada, Nafion membran üzerine 10 çift tabaka PAH (pH 1,8)/PSS (pH 1,8) polielektrolit çiftinin kaplanması ile hazırlanan çok tabakalı filmler, PAH (pH 5,5)/PSS (pH 1,8) çifti ile hazırlanan filmler ile karşılaştırıldığında, çok daha kalın film oluşumu gözlenmiştir. Daha kalın film oluşumuna bağlı olarak da proton iletkenliği 25°C'de sırasıyla $1,37 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ve $1,88 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ şeklinde saptanmıştır [92]. Benzer şekilde, düşük pH değerinde LPEI yük yoğunluğu ikincil amin protonasyonu nedeniyle artarken, daha bazik pH değerinde LPEI yük yoğunluğu azalmaktadır. Bu sebeple, güçlü bir poliasit sisteminde $\text{pH} < 2$ olduğunda, LPEI/PAMPS ve LPEI/Nafion LbL filmleri her bir çift tabaka için 1 nm'den daha ince iken, pH optimum değere ($\text{pH}=4$) çıkartıldığında ise filmlerin kalınlığı her bir çift tabaka için 5-20 nm olarak tespit edilmiştir [84].

2.6.1.3. İyonik Kuvvet

LbL filmlerin yakıt hücresi uygulamalarında iyonik kuvvet ve türü, film oluşumunu, çoklu tabakaların proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğini etkileyen temel faktörlerdendir. Polielektrolit çözeltisine tuz ilave edilmesiyle kaplanan PE filminin üzerinde yük oluşturarak daha kalın çift tabakalar ve daha yüksek oluşum hızları ile daha düşük iyonik çapraz bağlanma yoğunluklarına neden olmaktadır [95]. Literatürdeki bir çalışmada PDDA/sPPO çifti ile cam yüzeyi üzerine kaplama yapılmış ve film oluşum hızları incelenmiştir. Her bir kaplama çözeltisinde 0,2M NaCl varlığında 42,9 nm/bilayer oluşum hızı elde edilirken, tuz içermeyen çözeltiler ile oluşum hızı 6,91 nm/bilayer değerine ulaşmıştır. 0,5 M tuz varlığında ise 62,2 nm/bilayer oluşum hızının elde edilmesi kaplama çözeltilerinin iyonik kuvvetinin değiştirilmesi ile filmlerin oluşum hızının kontrol edilebileceği görülmüştür. Ayrıca, sadece sPPO kaplama çözeltisine 0,5M NaCl ilave edildiğinde PDDA/sPPO filmleri oluşum hızı 24,0 nm/bilayer olarak tespit edilmiştir. Bu değer, tuz içermeyen filmlerden daha yüksek iken, her iki kaplama çözeltisine 0,5M NaCl ilave edildiğinde elde edilen hızdan daha düşüktür [95]. Kalınlıktaki

artış, eleme-artırılmış adsorpsiyon (screening-enhanced adsorption) olarak adlandırılmakta ve genellikle PE çözeltisinin konformasyonundaki bir değişikliğe atfedilmektedir. Yük elemesinde, PE genişletilmiş bir konformasyondan daha küresel ve sarmal bir konformasyona dönüşerek daha hızlı bir şekilde kaplama gerçekleştirmektedir. Kalınlıktaki azalma ise, eleme-azaltılmış adsorpsiyon (screening-reduced adsorption) olarak adlandırılmakta ve genellikle PE adsorpsiyonunu etkili bir şekilde bloke eden yüksek konsantrasyonlu küçük iyonların neden olduğu kaplama yüzeyindeki Coulombic kalkan ve bağlanma rekabetine atfedilmektedir [84].

Proton iletkenliği, LbL kaplama işlemi sırasında tuz varlığına göre kolayca değişmektedir. Durstock ve Rubner PAH/PSS filmlerin kaplanması üzerine çalışma gerçekleştirmiş ve 21°C’de ve %90 bağıl nemde, $3,0 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ maksimum iyonik iletkenliğe ulaşmıştır [96]. Farhat ve Schlenoff yaptıkları çalışma ile kaplama işleminden sonra ilave iyonlar ile çoklu tabakaların katılanmasının iyon taşınmasını hızlandırabileceğini göstermiştir [97]. Çoklu tabakalar tuzlar ile kaplandığında, proton iletkenliği iyonik çapraz bağlanmadaki azalmadan dolayı önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca çoklu tabakaların proton iletkenliği, iyon tipi proton formundan tuz formuna dönüştüğünde azalmaktadır. Metanol moleküllerinin ve protonların Nafion benzeri perflorosülfolanmış iyonomerler üzerinden taşınma mekanizması membranların iyon tipi ve ekivalent ağırlığına bağlıdır [98, 99]. “Hopping” mekanizması ile proton iletimi, alkol içeriğinin artışı ve kullanılacak polielektrolitin (membranın) molekül ağırlığının azalması ile kolaylaştırılmıştır [100]. Proton formlarının hareketliliği, Na^+ ve Mg^{+2} gibi alkali kationların hareketliliğinden 6-9 kat daha fazladır. Deligöz ve diğ. [101] yaptığı çalışmada, $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ’de ölçülen proton iletkenliği değerlerinin 5 çift tabakalı PAH/PSS kompozit membranları için $(\text{PAH/PSS})_5\text{-Na}^+$ tuz formundan $(\text{PAH/PSS})_5\text{-H}^+$ proton formuna çevrilmesi ile önemli bir şekilde artış gösterdiği tespit edilmiştir. İletkenlik değerleri sırasıyla $2,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ve $8,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan, 1M NaCl tuzu içeren çözeltiler ile hazırlanan $(\text{PAH/PSS})_5\text{-Na}^+$ kompozit membranın proton iletkenliği $1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ iken, 0,1M NaCl tuzu ile hazırlanan $(\text{PAH/PSS})_5\text{-Na}^+$ kompozit membranın iletkenliği $2,13 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada, ayrıca artan tuz konsantrasyonu ile çok tabakalı filmlerin proton iletkenliğinde görülen bu düşüşün temel sebebinin, proton taşıyıcıların sayısı ve çevrilmiş tuz formunun hareketliliğinde meydana gelen azalma olduğu bildirilmiştir.

Film oluşumu ve proton iletkenliğinin yanı sıra metanol geçiş hızı da iyon konsantrasyonu ve tuz tipi ile değişmektedir. Nafion esaslı PEM'lerde metanol difüzyon hızı ve proton iletkenliği Nafion membran üzerinde benzer taşıma mekanizmalarına sahip olmaları nedeniyle birbirlerine benzer bir ilişkiye sahiptir [102]. Tuz iyonları öncelikle Nafion membran yüzeyindeki $-SO_3^-$ grupları ile bağlanarak metanol taşınım kanallarını bloke etmektedir. Nafion'un katyonik formlarının (Na^+ vb.) proton formuna kıyasla metanol ve su geçirgenlik değerlerini önemli ölçüde düşürdüğü raporlanmıştır [103]. Bu sebeple, PE çözeltilerine tuz iyonlarının ilavesinin metanol geçisini azaltmak için pozitif bir etki gösterdiği bulunmuştur [104]. Buna bağlı olarak, tuz içeren kompozit membranların metanol geçirgenlikleri adsorbe edilen tabaka sayısının artışı ile azalmaktadır. Ayrıca, farklı tuz iyonları da kompozit membranların metanol geçirgenliğini etkilemektedir. Buron ve diğ. iki değerlikli iyonların adsorbe edilen PE miktarın üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir [105].

2.6.2. LbL Yöntemi ile KKM Hazırlama Çalışmaları

Günümüze kadar yapılan birçok çalışma incelenerek KKM'ların hazırlanması için LbL tekniğinin kullanılması durumunda önemli parametrelerin hücre performansı üzerindeki etkilerine ait literatür bilgisi aşağıda sunulmuştur.

Farhat ve Hammond [106], LbL polimer-karbon elektrodun (LPCE) geleneksel grafit esaslı çamur ve karbon kumaş tipi elektrotlara bir alternatif oluşturabileceğini yaptıkları çalışmada bildirmiştir. Poli(dialil dimetil amonyum klorit) (PDAC) ve PAMPS/Hispec 3000 ile hazırlanan LPCE'lerin güçlü asidik ve bazik veya oksitleyici ortamlarda olağanüstü kimyasal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada, gözenekli bir destek üzerine LbL yöntemi ile PDAC/PAMPS+Hispec3000 PE'leri kaplanarak LPCE hazırlanmış ve H_2 /hava (yakıt/oksidan) şartları altında gerçekleştirilen MEY performansı sonucunda açık devre potansiyeli (OCV) ve maksimum güç yoğunluğu sırasıyla +0,9V ve 2 mW/cm^2 olarak bulunmuştur.

Michel ve diğ. [107], katyonik polielektrolit olarak polietilen imin (PEI) ve anyonik polielektrolit olarak Nafion çözeltilerini kullanarak tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNTs) ve karbon elyaflar (CFs) içeren LbL kompozit anot yapılarını hazırlamıştır. Hazırlanan LbL filmlerin anot olarak ve $0,57 \text{ mgPt/cm}^2$ katalizör yüklenmiş karbonun ise katot olarak kullanılması ile oluşturulan MEY'nın PEMYH'de gerçekleştirilen performans testi sonucunda $[PEI/(Pt/SWNT+Nafion)]_n$ ve $[PEI/(Pt/CF+Nafion)]_n$ (n: LbL film tabaka sayısı=400) LbL

fimlari için sırasıyla 195 mW/cm^2 ve 227 mW/cm^2 maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Pt kullanım oranları ise sırasıyla 408 mW/mgPt ve 580 mW/mgPt olarak bulunmuştur. Bu grubun diğer bir çalışmasında, süperkritik akışkan metodu ve selektif heterojen nükleasyon reaksiyonu ile SWNT ve CF destekleri üzerine Pt katalizörünün dispersiyonu sağlanarak yüksek aktivitede karbon destekli Pt katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu nanokompozitler Nafion, polianilin (PAni) ve PEI gibi polielektrolitler ile LbL tekniği kullanılarak katalizör ve GDL üzerine uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin performans testleri sonucunda Pt kullanım oranı konvansiyonel yöntemler ($\sim 800 \text{ mW/mgPt}$) ile hazırlanan MEY'den çok daha yüksek (3198 mW/mgPt) olarak tespit edilmiştir [108].

Yuan ve diğ. [109] tarafından yapılan başka bir çalışmada, pozitif yüklü PDAC ve Pt nanopartikülleri içeren negatif yüklü karbon nanotüplerin (Pt-CNTs) LbL yöntemi ile kaplanması sonucunda DMYH performansı için benzersiz bir potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir.

Chiu ve diğ. [110], yaptıkları bir çalışmada Pt55-Ru45 katalizörünü içeren PDAC/sPPO polielektrolit çiftini LbL tekniği ile Nafion membranının her iki yüzeyine 5, 10, 15 çift tabaka kaplayarak DMYH'de kullanılacak bir MEY hazırlamıştır. PDAC/sPPO çift tabakasının sayısındaki artış, çift tabaka kalınlığını ve katalizör yüklemesini artırırken Nafion kompozit membranın proton iletkenliğini azaltmıştır. XRD analizi ile sPPO tabakasındaki Pt ve Ru metallerinin, Pt:Ru atomik oranı 55:45 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda hazırlanan tüm MEY'lerin DMYH uygulamasında geleneksel yöntemle üretilen MEY'den daha yüksek kütle katalizör aktivitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Konvansiyonel MEY için kütle katalizör aktivitesi 80 A g^{-1} Pt-Ru olarak, 5, 10 ve 15 tabakalı MEY'ler için sırasıyla 1588, 1205 ve 350 A g^{-1} Pt-Ru olarak tespit edilmiştir. $0,017 \text{ mg Pt-Ru cm}^{-2}$ katalizörü yüklenmiş 10 çift tabakalı PDAC/sPPO numunesinin en yüksek güç yoğunlukları $\text{CH}_3\text{OH} / \text{O}_2$ ve H_2 / O_2 yakıt hücreleri için sırasıyla $3,8 \text{ mW/cm}^2$ ve $74,1 \text{ mW/cm}^2$ şeklinde bulunmuştur.

Pan ve diğ. [111], PEMYH uygulaması için MEY ve kendiliğinden oluşan Pt nanopartikül elektrotları yüklü Pt nanopartikülleri kullanarak başarılı bir şekilde hazırlamıştır. Yüklü Pt nanopartikülleri, iyonik PDDA ve diallildimetilamonyum klorür (DDA) stabilizatörlerinin varlığında alkolik indirgeme ile hazırlanmıştır. $2,8 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$ Pt yüklenmiş bir MEY, yüklü Pt nanopartiküllerin Nafion Membran yüzeyine muhtemelen sülfonik asit fonksiyonel grupları aracılığıyla kendiliğinde toplanması ile üretilmiştir. Hazırlanan MEY'in performansı, 1 g Pt

başına 821 W'lık bir Pt kullanımına karşılık gelen 2,3 mW/cm² olarak ölçülmüştür. Pt-DDA ve Pt-PDDA nanopartikülleri, O₂ indirgeme reaksiyonları için önemli elektrokimyasal katalitik aktivite göstermiştir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Tez projesi kapsamında yapılan literatür araştırmaları sonucunda kullanılması planlanan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve tedarik edilen firma bilgileri.

Kimyasal Adı	Firma Adı
Polialilamin hidroklorit (PAH) (M_w : 15000)	Sigma-Aldrich
Polistiren sülfonik asit sodyum tuzu (PSS) (M_w : 70000)	Sigma-Aldrich
Polivinil sülfat potasyum tuzu (PVS) (M_w : 170000)	Sigma-Aldrich
Poli(2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPSA) (M_w :2000000)	Aldrich
Nafion® 117 membran (Kalınlık: 175µm)	Sigma-Aldrich
Nafion® 112 membran (Kalınlık: 50 µm)	Sigma-Aldrich
Sodyum klorür (NaCl)	Fluka
Hidroklorik asit (HCl) (%37)	Riedel-de Haen
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck
Hidrojen peroksit (H_2O_2) (%35)	Merck
Sülfat asidi (H_2SO_4) (%95-97)	Riedel-de Haen
Metanol (CH_3OH) (%99,7)	Riedel-de Haen
Ultra saf su (18.2 mΩ)	Millipore
Anilin (Ani) ($\geq$ %99)	Merck
Amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)	Merck
Amonyak (%26)	Riedel-de Haen
Pirol (Py) ($\geq$ %97)	Merck
1,2-dikloro etan (DCE) ($\geq$ %99)	Sigma-Aldrich
Klorosülfonik asit ($ClSO_3H$) (CSA) (%98)	Fluka
Hekza kloroplatinik asit ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) ($\geq$ %37.5)	Sigma-Aldrich
Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) (>%98)	Sigma-Aldrich
0,4 mg.cm ⁻² Pt/C (%20) Kağıt Gaz Difüzyon Elektrot	HENATECH
0,5 mg.cm ⁻² Pt/C (%20) Kumaş Gaz Difüzyon Elektrot	E-TEK
Hidrojen (%99.9)	Linde
Kuru Hava (%99.9)	Linde

Tablo 3.1 (devam): Kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve tedarik edilen firma bilgileri.

Kimyasal Adı	Firma Adı
Azot (%99.9)	Linde
İzopropil Alkol	Riedel-de Haen
%20 Pt/C katalizörü	Fuel Cell Store
%20 Pt:Ru/C katalizörü	Fuel Cell Store
%60 Pt/C katalizörü	Johnson Matthey Fuel Cell
Karbon Kağıt Gaz Difüzyon Tabakası	Toray
Karbon Kumaş Gaz Difüzyon Tabakası	Ballard

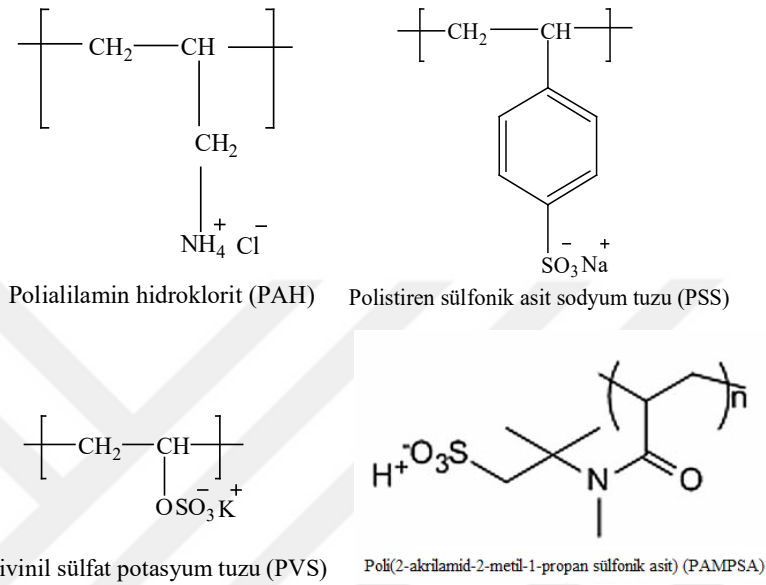
3.2. LBL TEKNİĞİ İÇİN DALDIRMA HIZI OPTİMİZASYONU

LbL tekniğinin kullanılması için literatürde bilinen birçok farklı uygulama tekniği Bölüm 2.5.3'te detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Tez kapsamında; çok tabakalı kompozit membranlar ve katalizör kaplı membranların hazırlanması için daldırma yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanacak kompozit membranların yapısal özelliklerine daldırma hızı etkisinin incelenmesi ve optimum hızın belirlenmesi yakıt hücresi uygulamaları için önemli bir adımı oluşturmaktadır. Bu sebeple, Şekil 3.1'de görülen otomatik daldırma cihazı kullanılarak kompozit membranlar hazırlanmış ve yakıt hücresi uygulamaları için karakterize edilerek optimum hız değeri belirlenmiştir.

**Şekil 3.1:** Otomatik daldırma cihazı.

3.2.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması ve Membran Hidrofilizasyonu

Daldırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması için kullanılan polielektrolitlerin kimyasal yapısı Şekil 3.2’de sunulmuştur.



Şekil 3.2: Çalışmalarda kullanılan katyonik ve anyonik polielektrolitlerin kimyasal yapısı [112].

Daldırma hızının optimize edilmesi için yürütülen çalışmalarda katyonik polielektrolit olarak 10^{-1} mol PAH, anyonik polielektrolit olarak ise 10^{-1} mol PSS ve 10^{-2} mol PVS’in sudaki çözeltileri hazırlanmıştır. Polielektrolit çözeltileri hazırlanırken literatürde mevcut çalışmalardan faydalanılarak konsantrasyon değerleri belirlenmiş ve iletkenlik direnci 25°C ’de $18,2\text{ m}\Omega$ olan ultra saf su kullanılmıştır [92]. Sudaki çözünürlükleri düşük olan anyonik PSS ve PVS polielektrolitlerinin ultrasonik banyo kullanılarak homojen çözeltileri hazırlanmıştır.

Tuz içeren polielektrolit çözeltileri ile hazırlanan kompozit membranların üstün proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği özelliği sergilemesi nedeniyle daldırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla hazırlanan polielektrolit çözeltilerinin içerisine 1M NaCl ilave edilmiştir. Takiben hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak polielektrolit çözeltilerinin pH değeri 1,8 olarak ayarlanmıştır.

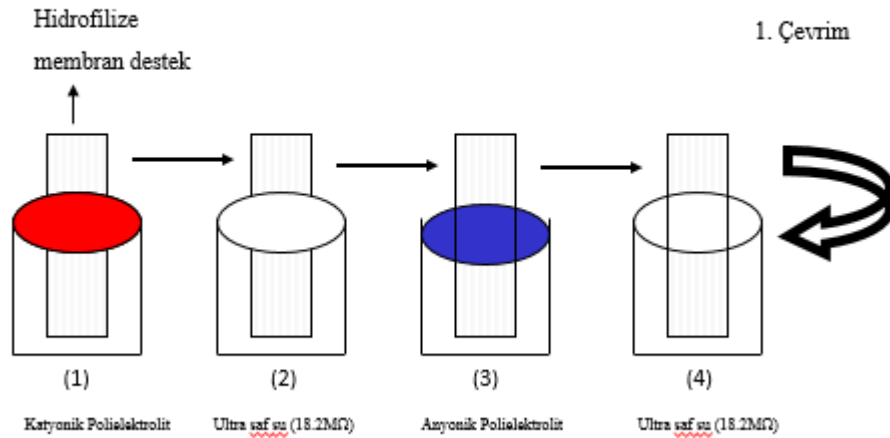
LbL yöntemi ile kompozit membranların hazırlanması için öncelikle ticari Nafion membranın yüzey hidrofilizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla; Nafion membran öncelikle $3\times 3\text{ cm}$ boyutlarında kesilmiş, takiben sırasıyla ağırlıkça %5’lik H_2O_2 içerisinde 80°C ’de 30 dakika, ultra saf su

içerisinde 80°C’de 30 dakika, ağırlıkça %8’lik H₂SO₄ içerisinde 80°C’de 30 dakika ön işleme tabi tutularak yüzey hidrofilizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Çok Tabakalı Kompozit Membranların Farklı Daldırma Hızları İle Hazırlanması

Daldırma hızının kompozit membranların proton iletkenliği ve metanol geçirgenlik özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda; yüzeyi hidrofilize edilmiş Nafion membran 25, 50 ve 75 mm/dk. gibi farklı daldırma hızları ile sırasıyla katyonik ve anyonik polielektrolit çözeltilerine kontrollü bir şekilde aşağıdaki adımlar takip edilerek daldırılmıştır. Kompozit membranların hazırlanmasında kullanılan LbL yöntemine ait şematik bir gösterim ise Şekil 3.3’de verilmiştir.

- (1) Yüzeyi hidrofilize edilmiş membranın 10 dakika süreyle katyonik polielektrolit çözeltisinde bekletilmesi,
- (2) 10 dakika süreyle ultra saf su içinde bekletilmesi,
- (3) 10 dakika süreyle anyonik polielektrolit çözeltisi içinde bekletilmesi ve
- (4) 10 dakika süreyle ultra saf su içinde bekletilmesi.



Şekil 3.3: Kompozit membranların LbL yöntemi ile hazırlanmasına ait şematik gösterim.

NaCl tuzu içeren polielektrolit çözeltileri kullanılarak hazırlanan kompozit membranlar 1N HCl içerisinde 1 saat süreyle bekletilerek Na⁺ formundan H⁺ formuna çevrilmiş ve takiben ultra saf su içerisinde 1 saat bekletilerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işleminden sonra

oda sıcaklığında kurutulan membranlar analizleri yapılana kadar inert ortamda saklanmıştır. Tez kapsamında daldırma hızı optimizasyonu için yürütülen çalışmalarda tuz içeren ve içermeyen polielektrolitlerden hazırlanmış kompozit membranlara ait kısaltmalar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Farklı LbL koşullarında hazırlanan kompozit membranlara ait kodlamalar.

Katyonik Polielektrolit	Anyonik Polielektrolit	Kaplama Sayısı	Tuz İlavesi	Yüzeydeki İyon Türü	Kısaltma
PAH	PSS	n	Yok	-	(PAH/PSS) _n
PAH	PVS	n	Yok	-	(PAH/PVS) _n
PAH	PSS	n	Var	Na ⁺	(PAH/PSS) _n -Na ⁺
PAH	PSS	n	Var	H ⁺	(PAH/PSS) _n -H ⁺
PAH	sPANi	n	Yok	H ⁺	(PAH/PSS) _n -H ⁺

3.3. LBL YÖNTEMİ İLE KATALİZÖR KAPLI MEMBRANLARIN (KKM) HAZIRLANMASI

Membran destek olarak kullanılan ticari Nafion membranın LbL yöntemi ile yüzeyinin sırasıyla katyonik ve anyonik polielektrolitlerle kaplanması için yüzey hidrofilyzasyonu ve takiben yüzeyi hidrofilyze edilmiş membran desteğin LbL yöntemi ile kaplanması işlemi, LbL yöntemi ile kompozit membran hazırlanması aşamasında (Bölüm 3.2) belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Kontrollü daldırma cihazıyla katalizör kaplı membranların (KKM) hazırlanmasında daldırma hızı olarak 50 mm/dk. hız ile kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Ekonomik ve uygulaması kolay bir yöntem olan LbL yaklaşımıyla katalizör kaplı membranların hazırlanması amacıyla aşağıda detaylı bir şekilde açıklanan dört farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler;

Yöntem 1. LbL film içerisinde Pt tuzunun indirgenmesi: Öncelikle anyonik ve katyonik polielektrolit olarak kullanılan 10^{-2} mol konsantrasyondaki PAH ve PSS’in sudaki çözeltileri hazırlanarak çözeltilerin pH’ı 1.8 olarak ayarlanmıştır. Yüzeyi kimyasal yöntem ile hidrofilyze

edilen Nafion® 117 membranının yüzeyi LbL yöntemiyle 20 veya 100 çift tabaka 10^{-2} monomol PAH/PSS polielektrolit çözeltileri ile kaplanmıştır. Takiben LbL tekniğiyle hazırlanan çok tabakalı kompozit membran, 10 mM H_2PtCl_6 çözeltisine 10 veya 30 dakika süreyle daldırılarak LbL tabakalarının arasına Pt tuzunun nüfuz etmesi sağlanmıştır. Daha sonra pH=2,5 olan saf suya 10 veya 30 dakika daldırılarak LbL ince film içerisinde kompleks oluşturmamış $PtCl_6^{2-}$ tuzları uzaklaştırılmıştır. LbL ince film içerisinde tutulmuş olan $PtCl_6^{2-}$ tuzlarının metalik formdaki Pt'a indirgenmesi için 2 mM $NaBH_4$ (pH= 4) çözeltisiyle 10 veya 30 dakika boyunca muamele edilmiş ve son olarak ise 1M HCl çözeltisine 10 veya 30 dakika daldırılmıştır.

Yöntem 2. Karbon-polielektrolit koloidal dispersiyon: %20 Pt yüklenmiş ticari karbon (Hispec 3000) içeren polielektrolit koloidal dispersiyonunun hazırlanması için öncelikle 0,1 gr toz Hispec 3000, 100 mL anyonik polielektrolit (PAMPSA) içerisinde 2-3 gün boyunca karıştırılmıştır. Koloidal dispersiyonun ve 10^{-2} mol konsantrasyondaki PAH'ın hazırlanmasından sonra, yüzeyi hidrofilize edilmiş Nafion membranının PAH/PAMPSA-Hispec 3000 polielektrolit çözeltileri ile ardışık olarak yüzey kaplama işlemi gerçekleştirilerek katalizör kaplı membran hazırlanmıştır.

Yöntem 3. PSS çözeltisine tuz olarak H_2PtCl_6 ilavesi: Bu yöntemde, anyonik polielektrolit olarak 1 mM H_2PtCl_6 tuzu içeren 10^{-2} mol PSS çözeltisi ve katyonik polielektrolit olarak 10^{-2} mol PAH çözeltisi kullanılarak LbL tabakasında katalizör içeren membranlar hazırlanmıştır. Takiben bu ürünler LbL çoklu tabakalardaki $PtCl_6^{2-}$ iyonunun metalik platine indirgenmesi için 2 mM $NaBH_4$ çözeltisi içine 30 dakika süreyle daldırılmıştır.

Yöntem 4. PSS çözeltisine Nafion çözeltisi ve tuz olarak H_2PtCl_6 ilavesi: Yukarıda açıklanan 3. yöntemden farklı olarak PSS çözeltisi içerisine Nafion çözeltisi (%5) ve ticari karbon tozu (Vulcan XC-72) ilave edilerek LbL kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş ve takiben 3. yöntemdeki prosedür takip edilmiştir.

Tez çalışmalarında hücre performansı açısından en iyi sonucu veren KKM hazırlama yönteminin belirlenmesi amacıyla kullanılan deneysel prosedüre bağlı olarak hazırlanan farklı membran-elektrot-yığınları (MEY) Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3: Farklı LbL ve Pt yükleme koşullarında hazırlanan KKM tiplerine bağlı olarak MEY kodları.

MEY Kodu	KKM Hazırlama İçin Kullanılan Yöntem	Katyonik Polielektrolit	Anyonik Polielektrolit	Kaplama Sayısı (n)	Pt Ajanı	İndirgeme Süresi (dk)
MEY-1	1	PAH	PSS	20	H ₂ PtCl ₆	10
MEY-2	1	PAH	PSS	100	H ₂ PtCl ₆	10
MEY-3	1	PAH	PSS	100	H ₂ PtCl ₆	30
MEY-4	2	PAH	PAMPSA	20	Hispec3000	-
MEY-5	3	PAH	PSS	100	H ₂ PtCl ₆	30
MEY-6	4	PAH	PSS	20	H ₂ PtCl ₆	30

3.4. POLİELEKTROLİT SENTEZİ ÇALIŞMALARI

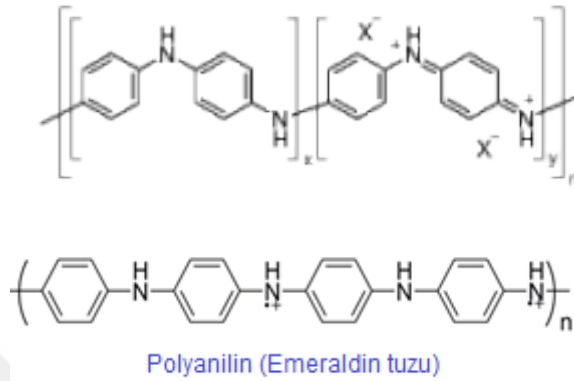
Tez kapsamında KKM'ların ve bu membranlar ile hazırlanacak MEY'lerinin hazırlanması için ticari polielektrolitlerin yanı sıra elektronik iletkenlik özelliğine ve konjuge bağlara sahip yeni tip polielektrolitlerin de sentezlenmesi ve yakıt hücresi uygulamalarındaki performans özelliklerine etkisinin incelenmesi planlanmıştır. Bu sebeple, iletken polimerler alanında önemli bir yere sahip olan polianilin (PANi) ve polipirol (PPy)'ün modifikasyon reaksiyonlarının ardından alternatif polielektrolit olarak tez çalışmalarında kullanılmasına karar verilmiştir. Bu doğrultuda öncelikle PANi ve PPy polimerleri sentezlenmiş ve takiben sülfolama ile PANi ve PPy'nin suda çözünür özellik kazanması sağlanmıştır.

3.4.1. Sülfone Polianilin (PANi) Çalışmaları

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde PANi sentezi için kimyasal ve elektrokimyasal sentez olmak üzere 2 farklı yöntem kullanıldığı görülmüştür. Tez çalışmaları kapsamında kullanılacak PANi sentezi için daha sonra kendisinden polielektrolit çözeltisi hazırlanacağından kimyasal yöntem tercih edilmiştir.

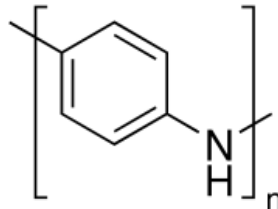
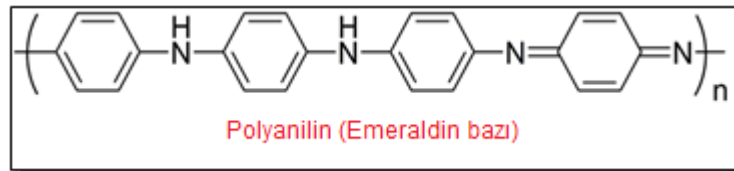
Kimyasal yöntemle PANi sentezinde öncelikle 1M HCl (50 mL) ve 0,02 mol anilin içeren 250 mL'lik cam reaktör içerisine karıştırma altında 0,02 mol (NH₄)₂S₂O₈ ve 1M HCl (50 mL) karışımı damla damla ilave edilerek anilin (Ani) kimyasal oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortam sıcaklığı buz banyosu kullanılarak 0-5°C aralığında

tutulmuş ve ilave işlemi tamamlandıktan sonra da 2 saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen yeşil renkli çökelti önce HCl, ardından saf su ile yıkanmış ve reaksiyona girmemiş monomerler uzaklaştırılmıştır. Elde edilen polianilin emeraldin tuzuna (PANi-ES) ait kimyasal yapı Şekil 3.4’de sunulmuştur.



Şekil 3.4: Polianilin emeraldin tuzunun kimyasal yapısı.

Kurutulan PANi-ES, oda sıcaklığında ve 2 saat boyunca 50 mL amonyak çözeltisi içerisinde karıştırılmış ve gerçekleşen indirgenme reaksiyonu sonucunda Şekil 3.5’de kimyasal yapısı görülen kıvırmor renkli çökelti olarak polianilin emeraldin baz (PANi-EB) yapısı elde edilmiştir.

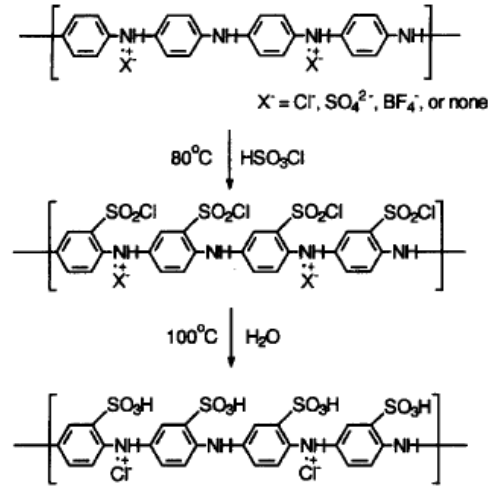


Şekil 3.5: PANi-EB kimyasal yapısı.

PANi-EB’nın sülfonasyon işlemi %98’lik H₂SO₄ (10 mL) içerisinde 0,5 gr numunenin 80°C’de 3-4 saat karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Sülfolama işleminden sonra süzme, yıkama ve

kurutma adımları takip edilmiş ve elde edilen malzemelerin sudaki çözünürlük ve TG analizleri ile sülfolama dereceleri incelenmiştir.

Yukarıda detayları verilen yöntem ile yapılan sülfolama işlemi sonrasında elde edilen sPANi'nin yeterli çözünürlük oranına sahip olmaması nedeniyle yapılan literatür araştırması sonucunda ITO ve diğ. [113] tarafından tercih edilen başka bir yöntem kullanılarak sülfolama yapılmıştır. Bu yöntemde, öncelikle PANi-ES (0,5 gr) 15,5 mL 1,2-dikloro etan (DCE) içerisinde disperse edilmiş ve reflüks altında 80°C'ye kadar ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşan karışım içerisine 1,25 gr klorosülfonik asit ve 1 mL DCE damla damla ilave edilmesinin ardından 5 saat süreyle 80°C'de karıştırma yapılarak sülfolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Takiben filtrasyon ile ayrılan klorosülfolanmış PANi, 20 mL saf su içinde 100°C'de 4 saat boyunca karıştırılarak hidroliz işlemi uygulanmıştır. Hidroliz sonrası filtrasyon ile ayrılan yeşil renkli çökelti aseton ile yıkanmış ve 4 saat süreyle 60°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Belirtilen yönteme ait sentez aşamaları ve elde edilen HCl-doplanmış (katkılanmış) sülfone polianilin (sPANi-H⁺) yapısına ait kimyasal gösterim Şekil 3.6'da sunulmuştur. Sülfonasyon derecesinin S/N cinsinden belirlenmesi amacıyla sPANi'ye elementel analiz yapılmıştır.



Şekil 3.6: sPANi-H⁺ sentezi [113].

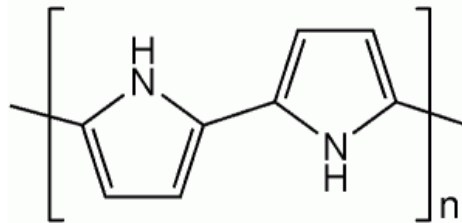
Alternatif polielektrolit sentezi kapsamında hazırlanan ve suda çözünür yapıdaki sPANi-H⁺ kullanılarak LbL kompozit membranların hazırlanması için 10⁻² mol konsantrasyondaki sPANi çözeltisi hazırlanmış ve pH değeri 1,8 olarak ayarlanmıştır. Aynı konsantrasyon ve pH değerine sahip PAH çözeltisi ile negatif yüklü sPANi-H⁺ kullanılarak 50 mm/dk. daldırma hızı ile

PAH/sPANi-H⁺ polielektrolit çiftinin Nafion®117 membran yüzeyine kaplanması gerçekleştirilmiş ve LbL kompozit membranlar hazırlanmıştır.

Tez kapsamında kompozit membranların yanı sıra alternatif polielektrolit olarak sentezlenen sPANi ile KKM yapısında ürünler hazırlanmıştır. Bu kapsamda, KKM hazırlanmasında yöntem 4, optimum yöntemin belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda en üstün performansı sergilediği için tercih edilmiştir. Katyonik polielektrolit olarak 10⁻² mol PAH çözeltisi ve anyonik polielektrolit olarak ise 1 mM H₂PtCl₆, Nafion çözeltisi (%5) ve ticari karbon tozu (VulcanXC-72) içeren 10⁻² mol sPANi-H⁺ çözeltisi kullanılarak KKM yapısında ürünler hazırlanmıştır. Takiben PtCl₆²⁻ iyonunun metalik platine indirgenmesi için 2 mM NaBH₄ çözeltisi içine 30 dakika süreyle daldırılmıştır.

3.4.2. Sülfone Polipirol (sPPy) Çalışmaları

Alternatif polielektrolit sentezi kapsamında diğer bir önemli iletken polimer olan polipirol (PPy) da kullanılmıştır. KKM membran hazırlanması amacıyla kullanılacak PPy'nin suda çözünür olması gerekliliği nedeniyle literatürdeki çalışmalardan yola çıkılarak yapılan sülfonasyon işlemine ait detaylar ve karşılaşılan problemler aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir [114]. Sıcaklığın 0-5°C aralığında olması için buz banyosu içine yerleştirilen 250 mL'lik cam reaktöre, öncelikle manyetik karıştırma eşliğinde 1M HCl (50 mL) ve 0,02 mol (1.34 g) pirol (Py) yüklenmiştir. Takiben bu karışıma 0,02 mol (4.56 g) (NH₄)₂S₂O₈ ve 1M HCl (50 mL) damla damla ilave edilmiştir. Ekleme işleminden sonra oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırmaya devam edilerek polimerizasyonun tamamlanması sağlanmış ve bu süre sonunda elde edilen çökelti filtrasyon ve yıkama işlemlerine tabi tutulmuştur. 60°C sıcaklıktaki vakum etüvünde 4 saat kurutma sonucunda elde edilen PPy'e ait kimyasal yapı Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Polipirol (PPy) kimyasal yapısı.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda PPy'nin sülfonasyonu için Jang ve diğ. [114] tarafından belirtilen yöntem tercih edilmiştir. Öncelikle 30 ml dikloroetan (DCE) içerisinde 0,5 gr PPy 80°C'ye ısıtılmış, takiben 1,31 gr klorosülfonik asit (CSA) ve 2 ml DCE karışımı damla damla PPy üzerine ilave edilmiştir. Manyetik karıştırma altında yaklaşık 5 saat süreyle sülfonasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon sonucu elde edilen çökelti 40 ml ultra saf su içerisinde disperse edildikten sonra 4 saat boyunca 100°C'de hidrolize tabi tutulmuş ve bu süre sonunda filtre ile ayrılan sPPy vakum etüvünde kurutulmuştur.

sPPy'ün hidroliz aşamasında çözelti sıcaklığının 100°C'ye ulaşmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple, sPPy çökeltisi içinde kalmış olması muhtemel DCE'nin su ile azeotrop oluşturması nedeniyle bu durum olduğu düşünülerek tekrar sentezlenen sPPy'ün hidroliz öncesi toluen ile yıkanması sonucu bu problem giderilmiştir. 100°C'de hidroliz işlemi gerçekleştirilen sPPy öncelikle filtrasyon ile ayrılmış, takiben aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu adımlar sonucunda polielektrolit çözeltisi hazırlanması adımına geçildiğinde sPPy'ün suda çözünmediği görülmüştür. Sülfonasyon derecesinin yetersiz kalma ihtimali düşünülerek tekrar sülfolama yapılmasına rağmen yeterli oranda sülfolama sağlanamamasına bağlı olarak ilgili kaynakta rapor edilenin aksine hazırlanan birkaç örneğin hiçbirinde suda çözünür polielektrolit sentezi gerçekleştirilememiştir.

3.5. LBL ÇOK TABAKALI FİLMLERİN QCMD SİSTEMİ İLE HAZIRLANMASI

Çok tabakalı kompozit film yapısının proton iletken membran destek üzerine kaplanması ile elde edilen yenilikçi kompozit yapıların gelişiminin ve destek üzerine kaplanan polielektrolit kompleks miktarının tespiti amacıyla son yıllarda yaygın olarak kullanılan Kuartz Kristal Mikrobals-Dissipasyon (QCM-D) sistemi ile analizler gerçekleştirilmiştir. QCM-D sisteminin çok küçük kütle değişimlerine dahi hassasiyete sahip olması, adsorban ve adsorbent arasındaki etkileşimleri hassas bir şekilde inceleme fırsatı sunmaktadır [115]. Bu sebeple, polielektrolit çiftlerinin QCM-D sensörü üzerinde oluşturulması ile LbL ince filmlerin tabaka kontrolleri ve herhangi bir destek üzerine kaplanan filmlerin viskoelastik özelliklerinin tespiti de dissipasyon analizleri ile yapılabilmektedir.

3.5.1. QCM-D Analizleri İçin Polielektrolitlerin Hazırlanması

QCM-D sistemi ile destek üzerine kaplanan çok tabakalı filmlerin gelişimi ve kaplanan tabaka miktarının belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda katyonik polielektrolit olarak polialilaminhidroklorit (PAH), anyonik polielektrolitler olarak ise farklı polielektrolit tiplerinin etkisini incelemek amacıyla PSS, PVS ve sPANi kullanılmıştır. Ayrıca, QCM-D sistemi ile yürütülen çalışmaların yakıt hücresi (DMYH ve PEMYH) uygulamaları ile ilişkilendirilmesi amacıyla katalizör içeren polielektrolit çözeltileri ile de denemeler yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, anyonik polielektrolit çözeltilerine yakıt hücresinde yüzeye kaplamadan sonra indirgeme yapılarak Pt katalizör haline getirdiğimiz heksakloroplatinik (H_2PtCl_6) asit ilave edilmiş ve takiben QCM-D analizi ile Pt asit tuzu içeren kompozit çoklu tabakaların destek üzerinde gelişimi ve kaplanan tabakaların viskoelastik özellikleri frekans/dissipasyon ölçümleri ile takip edilmiştir. 10^{-2} monomol konsantrasyonda ve ultra saf su ($18,2 \text{ M}\Omega$) içerisinde polielektrolit çözeltileri hazırlanmış ve pH değerleri 1,8 olarak ayarlanmıştır. Çözelti hazırlamak için takip edilen adımlara ait detaylar Bölüm 3.2.1.'de verilmiştir.

3.5.2. QCM-D Sistemi İle Çok Tabakalı Filmlerin Hazırlanması

QCM-D analizi yapılırken her deneme öncesinde sensörler hem temizlik hem de yüzeyinin hidrofilize edilmesi amacıyla sırasıyla önce kimyasal ortamda ardından da UV/Ozon ortamında bekletilmiştir. Kuartz kristal sensörlerin kimyasal ön işlem yapılırken, bu sensörler hacimce 5:1:1 oranında ultra saf su, %25'lik amonyak çözeltisi ve %35'lik hidrojen peroksit çözeltisi karışımında 80°C 'de 20 dakika bekletildikten sonra ultra saf su ile iyice yıkanmıştır. Takiben sensörler azot gazı akımında kurutulmuştur. Kimyasal ön işlemi yapılan sensörler QCM-D analizinden önce 10 dakika boyunca UV/Ozon sisteminde bekletilerek yüzeyi hidrofilize edilmiş ve sensörün yüzeyindeki tüm organik maddeler uzaklaştırılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kimyasal ön işlem ve yüzey hidrofilizasyonuna ait görseller sırasıyla Şekil 3.8'de sunulmuştur.



Şekil 3.8: Kuartz sensöre uygulanan kimyasal ön işlem ve kullanılan uv/ozon sistemine ait gösterim.

Gerekli ön işlemin tamamlanmasının ardından altın (Au) kaplı kuartz sensör üzerinden 10 dk boyunca polikasyon çözeltisi geçirilmiş, ardından yüzeyde zayıf bağlanmış ya da bağlanmamış iyonların giderilmesi amacıyla sensör 5 dk boyunca ultra saf su ile yıkanmıştır. Takiben pozitif yüklü hale gelen sensör yüzeyinin üzerinden polianyon çözeltisi geçirilerek yüzey üzerinde negatif yüklü iyonların elektrostatik etkileşim ile tutturulması gerçekleştirilmiştir. 10 dk boyunca yüzeyden anyonik çözelti geçirilen destek, son olarak 5 dk boyunca saf su ile yıkanarak 1 çift tabaka elde edilmiştir. Tüm QCM-D denemelerinde bu şekilde 10 çift tabaka elde edilmiştir.

3.6. PEM YAKIT HÜCRESİ MEY HAZIRLAMA KOŞULLARI

Ticari ve el yapımı elektrotlar ile ön işlem görmüş polimer elektrolit membranın sıcak baskı yöntemi kullanılarak birleştirilmesi için farklı sıcaklık, basınç ve baskı süresi parametrelerinin incelendiği literatürdeki bir çalışmada belirlenen optimum koşullar (140°C, 550 psi ve 5 dakika) kullanılmıştır [17]. Ayrıca, C elyaf ve C kağıt esaslı gaz difüzyon elektrotlar (GDE) kullanılarak yapılan ön denemeler sonucunda C kağıt esaslı GDE ile üstün hücre performansı elde edilmesi nedeniyle tez kapsamında MEY hazırlanması için C kağıt kullanımına karar verilmiştir.

3.6.1. LbL Membran-Ticari GDE ile MEY Hazırlanması

Katalizör içermeyen (PAH/sPANi)_n polielektrolit çifti ile hazırlanan LbL çok tabakalı polielektrolit membranlar ve ticari GDE kullanılarak MEY hazırlanması için ilk denemelerde pres sıcaklığı 140°C olarak kullanılmış, ancak elektrotların membran yüzeyinden delaminasyonu nedeniyle sıcaklık 160°C'ye kadar çıkartılarak hazırlanan MEY'lerinin hücre performansları incelenmiştir. Sonraki çalışmalarda elektrolit-elektrot etkileşimini artırmak için Nafion (%5) çözeltisi kullanımına ait literatürdeki çalışmalar esas alınarak pres sıcaklığı optimum değere düşürülmüştür.

3.6.2. KKM Membran-Ticari GDE ile MEY Hazırlanması

Katalizör içeren anyonik polielektrolitler (PSS, PVS, sPANi) kullanılarak yöntem 4'e göre hazırlanan çok tabakalı katalizör kaplı membranlar ve ticari GDE'ler ile MEY hazırlanmasında optimum sıcak baskı parametreleri ve Nafion (%5) çözeltisi kullanılmıştır.

3.6.3. Elektrot içermeyen KKM'nın MEY Olarak Hazırlanması

Tez kapsamında ticari veya el yapımı GDE'ler kullanılmadan hazırlanan KKM'ların da hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, karbon içeren (VulcanXC72) PAH ve anyonik polielektrolit olarak ise PVS ve Nafion çözeltisi kullanılarak 10 tabakalı KKM'lar yöntem 4'e göre hazırlanmış ve herhangi bir GDE kullanılmadan tek hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.4. Hücre Performans Testleri

4cmx4cm boyutundaki KKM'lar ve LbL kompozit membranlar ile her iki yüzeyine de bir püskürtme tabancası yardımıyla Nafion (%5) çözeltisi uygulanmış 2,5cmx2,5cm boyutundaki ticari GDE'ler yukarıda belirtilen optimum sıcak baskı parametreleri kullanılarak birleştirilmiş ve MEY'ları hazırlanmıştır. Gaz besleme debileri, hücre sıcaklığı, reaktan gazların anot ve katot nemlilikleri gibi hücre işletim koşullarının optimize değerleri için literatürdeki çalışmalar incelenmiş ve tez çalışmalarında gerçekleştirilen PEM yakıt hücresindeki performans testleri için kullanılan hücre işletim koşulları Bölüm 3.9.9.'da açıklanmıştır.

3.7. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMALARI

Literatürdeki mevcut GDE hazırlama teknikleri Bölüm 2.3.3'de detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Buna göre, öncelikle katalizörün yüzeye yüklenmesi şeklinde ilerleyen membran esaslı yöntem ile ön denemeler yapılmış ancak hazırlanan GDE'lerin boyutsal kararlılığını koruyamadığı gözlenmiştir. Bu sebeple, DMYH çalışmaları için hazırlanacak anot GDE'ler için GDE esaslı yöntemin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.7.1. GDE Esaslı Yöntem ile El Yapımı Anot GDE Hazırlanması

El yapımı anot GDE hazırlanması için gaz difüzyon tabakalarının hidrofobik yapılarını ve gaz dağıtım özelliğini geliştirmek amacıyla öncelikle yüzeylerine mikro gözenekli tabaka uygulanmıştır. Bu amaçla, 0,5-2 mg.cm⁻² karbon ve %15-35 teflon içeriklerine sahip olacak gaz difüzyon tabakalarının hazırlanması için Vulcan XC72, teflon çözeltisi ve izopropil alkol kullanılarak bir mürekkep hazırlanmıştır. Hazırlanan mürekkep homojen bir dispersiyon sağlanması için 30 dakika ultrases banyoda ve 30 dakika manyetik karıştırıcı üzerinde bekletilmiştir. Bir ısıtıcı üzerine yerleştirilen gaz difüzyon tabakasına mikro gözenekli tabaka

bir fırça yardımıyla uygulanmış, takiben 350°C’de 30 dakika süreyle sinterleme işlemi yapılmıştır.

Katalizör mürekkebi hazırlanması için öncelikle C destek üzerine Pt yüklenmiş katalizör (Pt/C) ve Nafion çözeltisi 1 saat süreyle ultrasound banyoda homojen dispersiyon sağlanması amacıyla karıştırılmış, daha sonra izopropil alkol bu karışıma ilave edilerek 1 saat boyunca manyetik karıştırma ile dispersiyona devam edilmiştir. Tez kapsamında yürütülen farklı çalışmalar için %20 ve %60 katalizör içeriğine sahip Pt/C katalizörleri, %30 ve %40 oranında Nafion çözeltisi içeren katalizör mürekkepleri hazırlanmıştır. Takiben mikro gözenekli tabaka yüklenmiş gaz difüzyon tabakalarının üzerine katalizör mürekkebi ısıtıcı üzerinde sürekli kurutma yapılarak fırça veya sprey ile yüklenmiştir.

3.7.2. DMYH için Membran-Elektrot-Yığını (MEY) Hazırlanması

DMYH uygulamaları için MEY hazırlamak amacıyla, öncelikle Bölüm 3.7.1’de detaylı bir şekilde açıklanan el yapımı anot elektrot hazırlanmıştır. Takiben el yapımı anot ve ticari katot GDE, Nafion®112 membran, LbL çok tabakalı kompozit membranlar ve 30 µm kalınlığındaki filminden (Bölüm 3.8.1’de açıklanan yöntem) hazırlanan KKM ile optimize sıcak baskı şartlarında birleştirilmiştir. Hazırlanan MEY’lerin DMYH’de performans testleri gerçekleştirilmiştir.

3.8. İNCE FİLM ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI

Hücre performans değeri üzerinde polimer elektrolit kalınlığının etkisini incelemek amacıyla 175µm kalınlığındaki Nafion®117 ve 50 µm kalınlığındaki Nafion®112 membranlar referans alınarak 30 µm kalınlığında perflorine sülfonik asit kopolimer yapısındaki ince film elektrolitler hazırlanmıştır. Takiben hazırlanan film elektrolitler ile yöntem 4’e göre KKM’lar hazırlanmış ve hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir.

3.8.1. Nafion Esaslı Film Elektrolit Hazırlanması

30 µm kalınlıkta ince film elektrolitler, yüzeyi temizlenmiş 5x5 boyutundaki cam destek üzerine izopropil alkol (IPA) içerisinde belirli oranda çözünmüş Nafion çözeltisinin (%5) sprey tabancası ile püskürtülmesi yoluyla hazırlanmıştır. Püskürtme ile uygulama sırasında IPA’nın kontrollü bir şekilde uzaklaştırılması için ısıtıcı üzerinde uygulama yapılmış ve homojen

yapıdaki ince film elde edilmiştir. Cam destek üzerinden ince filmin ayrılması için ise ultra saf su içerisine daldırılmış ve belirli bir süre sonra ise bir pens ile yüzeyden alınmıştır.

3.8.2. Film Elektrolitler ile KKM Hazırlanması

Yukarıda açıklanan şekilde hazırlanan 30 μm kalınlığındaki ince film elektrolit kullanılarak yöntem 4 ile KKM hazırlanmış ve hem PEMYH hem de DMYH sistemlerinde performans testleri gerçekleştirilmiştir.

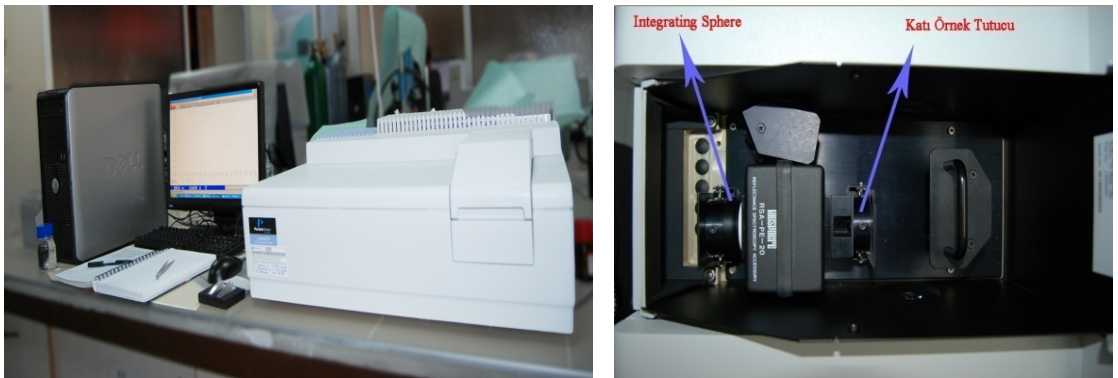
3.9. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı kompozit membranlar ve KKM'ların karakterizasyonu amacıyla aşağıda detayları verilen testler ve analizler gerçekleştirilmiştir.

3.9.1. UV-visible Spektroskopi Analizi

LbL yöntemi ile çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması için yürütülen çalışmalarda polielektrolit tabakaların polimer elektrolit membran yüzeyine kaplanmasını ve kaplama gelişiminin takibi UV-visible spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan Perkin Elmer Lambda 35 marka UV-visible spektroskopisi ve doğrudan katıdan ölçüm yapılmasını sağlayan “integrating sphere” parçası Şekil 3.9’de gösterilmiştir.

190-1100 nm dalga boyu aralığında yapılan tarama ile kaplanan tabakaların gösterdikleri absorban değerleri takip edilerek yüzeye adsorplanan tabakadaki artış gözlenmiştir.



Şekil 3.9: UV-vis spektrofotometresi ve “integrating sphere” parçası.

3.9.2. QCM-D (KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS DİSSİPASYON)

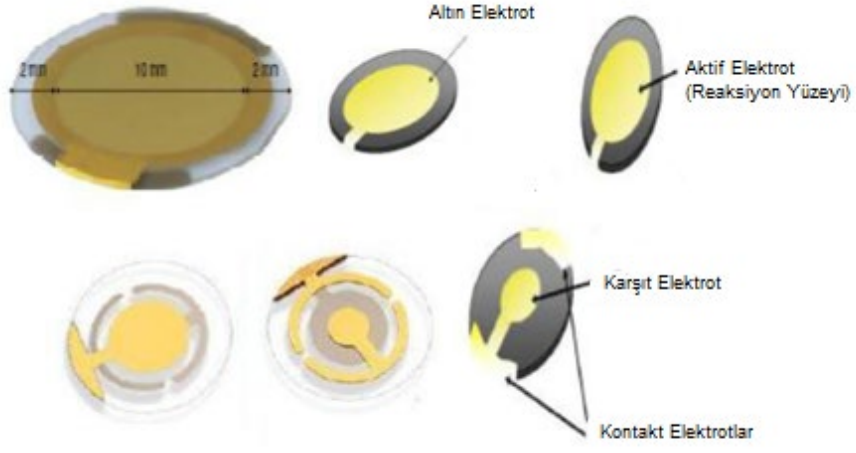
Kuartz Kristal Mikrobals (QCM), ilk olarak Sauerbrey tarafından 1960'lı yıllarda vakum ve gaz fazındaki yüzeylerde kütle değışikliklerini algılamak için keşfedilmiş, 1980'li yıllarda ise tekniğin aynı zamanda sıvı fazlarda da çalışacağı tespit edilmiştir. Tabakaların viskoelastik özelliklerinin incelenmesini sağlayan Kuartz Kristal Mikrobals-Dissipasyon (QCM-D) sistemi ise 1990'lı yıllarda Chalmers Teknoloji Üniversitesinin Uygulamalı Fizik Bölümünde keşfedilmiş ve böylece polimer tabakaları, protein etkileşimleri, DNA hibritleşmesi ve lipid çift katmanlar üzerine çalışmalar başlamıştır. QCM-D cihazını QCM'den ayıran en önemli parametreler ise filmin kalınlığının yeni bir alanda gözlenmesi, sıvı fazda biyoölçüm olanağı ve eş zamanlı frekans ve dissipasyon ölçümleridir.

QCM-D, kullanım alanlarına bağılı olarak farklı piezoelektrik sensörlerin (altın, kuartz vb. kaplanmış) yüzeyinde meydana gelen ağırlık değışimlerini nanogram seviyesinde tespit edebilen bir sistemdir. Yine QCM-D sisteminde Q-Soft 401 yazılım programıyla adsorplanan tabakalardaki yapısal değışiklikler dissipasyon faktörünün okunması doğrultusunda eş zamanlı olarak takip edilebilmektedir. Bu sistem, ayrıca adsorplanan polielektrolit çok tabakaların oluşumunun izlenmesi, faz geçişlerinin izlenmesi ve nanomalzeme-lipid membran etkileşimleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

QCM-D cihazı temel olarak salınımlı kuartz kristalin frekans ve dissipasyonundaki değışimi ölçmektedir. Bunun yanı sıra kristal yüzeyi üzerindeki malzemenin sertliğinde kütle birikimi ya da değışimi de ölçülebilmektedir. Negatif frekans (Δf) değışimi pozitif dissipasyon değışimi varken kütle birikimini göstermektedir. QCM-D cihazı 5MHz rezonans frekans değerine sahip olup, 1'den 13'e, 7 farklı harmonikteki değışimleri ve bu değışimlere karşılık gelen dissipasyon değerlerinin değışimini ölçmektedir [116]. Bu cihaz ile gerçekleştirilen çalışmalarda, piezoelektrik kristal sensörün rezonans frekans değışimi, sensör yüzeyinde adsorplanan ve desorplanan kütle miktarı ile ilişkili olup, frekans ve dissipasyon değışimleri (Δf ve ΔD) olarak ölçülmektedir.

Piezoelektrik malzemedan yapılan ve disk şeklindeki kuartz kristal sensörün her iki tarafı metalik elektrotlarla kaplanmışır. Destek olarak 100 nm kalınlığında altın kaplı elektrot kullanılan QCM-D sensöre ait gösterimler Şekil 3.10'da sunulmuştur. Tek hücre içerisine yerleştirilen sensöre ait görüntü ise Şekil 3.11'de verilmiştir. Tez çalışmalarda

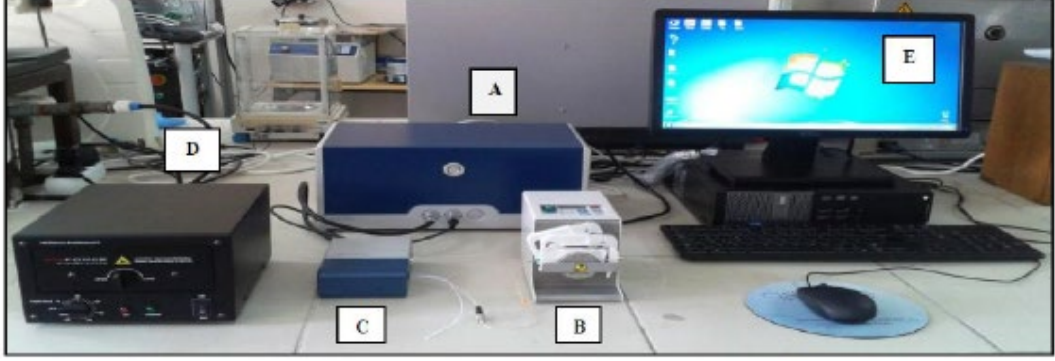
gerçekleştirilen QCM-D analizi için kullanılan sisteme ait görüntü ise Şekil 3.12’de görülmektedir.



Şekil 3.10: Yüzeyi altın kaplı kuartz sensörün ön ve arka yüzeylerinin görüntüsü [115].



Şekil 3.11: Tek hücre içerisindeki sensörün görüntüsü.



Şekil 3.12: QCM-D Sistemi (A) Elektronik Ünite (B) Peristaltik Pompa (C) Hücre Platformu (D) UV Ozon Ünitesi (E) QSoft401 yazılımı.

QCM-D denemeleri sonucunda elde edilen frekans değişimlerinden (3.1) no'lu *Sauerbrey denklemini* kullanılarak sensör üzerinde film oluşumu sırasında meydana gelen kütle değişimleri hesaplanabilmektedir [117].

$$\Delta m = -c \frac{1}{n} \Delta f \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

c: kütle hassasiyeti (5 MHz'lık bir kristal için $c = 17,7 \text{ ng}/(\text{cm}^2\text{Hz})$)

Δf : frekans değişimi

n: QCM-D ölçümlerinde kullanılan harmoniktir.

QCM-D grafiklerinden Sauerbrey denklemini ile hesaplanan kütle değişimleri, literatürde verilen çalışmalarla uyum göstermesi ve karşılaştırma kolaylığı sağlaması açısından birim alan başına hesaplanmış ve tüm grafikler bu şekilde hazırlanmıştır. Bu bağlamda, adsorpsiyonun gerçekleştiği altın kaplı kısmın çapı 1 cm olduğu için QCM-D sensörünün alanı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$A = \pi r^2 \text{ (Daire Alanı); } r = 5 \text{ mm} = 0,5 \text{ cm}$$

$$A = 3,14 * (0,5 \text{ cm})^2 = 0,785 \text{ cm}^2$$

3.9.3. Proton İletkenlik (Empedans) Analizi

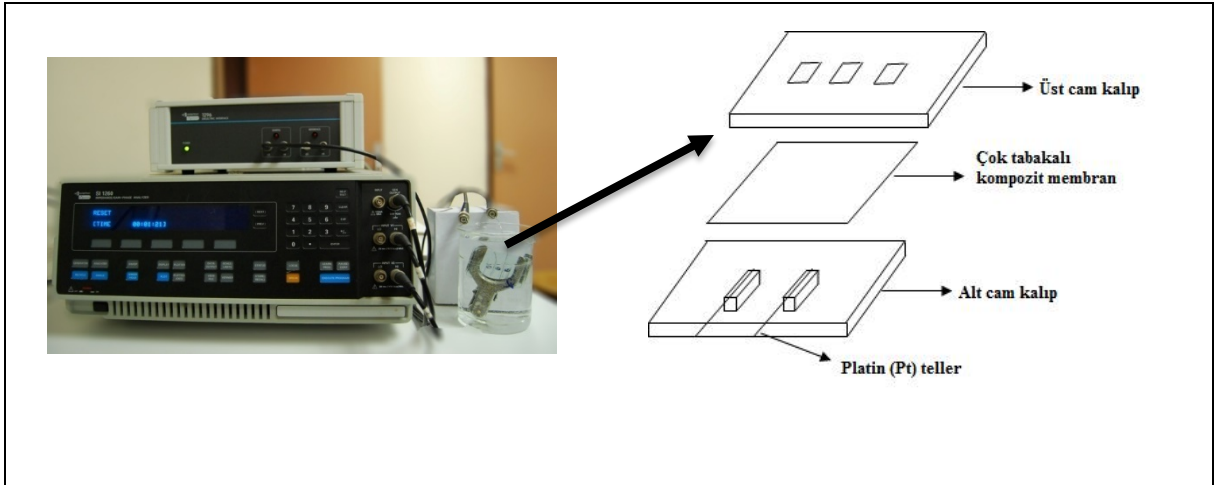
Yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan membranların sahip olması gereken en önemli özelliğin yüksek proton iletkenliği olması nedeniyle tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı kompozit membranların proton iletkenliği ölçümleri Şekil 3.13’de görülen Solartron 1260 Frekans Yanıtı Analizörü (Frequency Response Analyzer-FRA) ve Solartron 1296 Dielektrik Arayüz (Dielectric Interface) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri 20 MHz-1 Hz frekans aralığında, oda sıcaklığında ($22^{\circ}\text{C} \pm 1$) ve ultra saf su içerisinde yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda da belirtildiği üzere iletkenlik ölçümleri, AC Empedans Spektroskopisi ile membranın kalınlığı yönünde iki nokta (two probe) veya dört nokta (four probe) ölçüm tekniği ile yapılabilmektedir. İki nokta ölçümleri, daha kolay uygulanması ve daha kararlı sonuçlar vermesi nedeniyle yaygın olarak tercih edilmesi nedeniyle tez çalışmalarında da bu yöntem kullanılarak ölçümler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Z-view 2 programında işlenmiştir. Nyquist eğrileri aracılığıyla tespit edilen direnç değerleri ve aşağıda verilen eşitlikten faydalanılarak proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

Hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların proton iletkenlik değerleri 3.2 numaralı denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{R \times A \times d} \quad (3.2)$$

Bu denklemde;

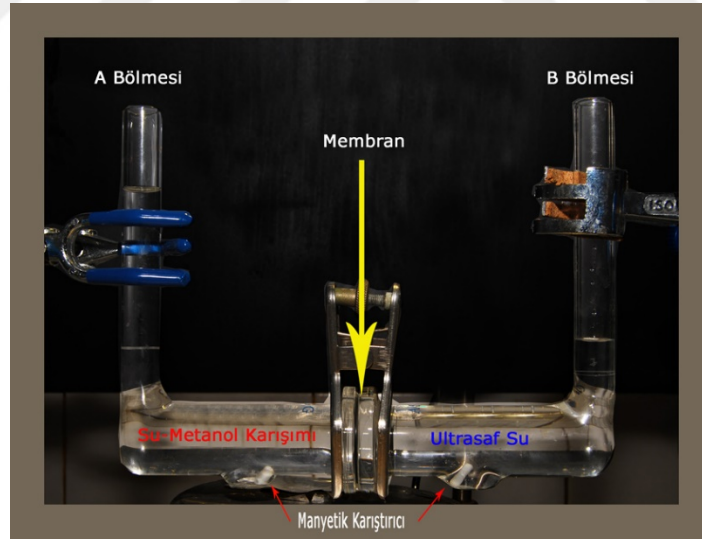
- σ : Proton iletkenliği (S.cm^{-1}),
- L : Pt elektrotlar arasındaki mesafe (cm),
- d : Membran kalınlığı (cm),
- A : Membran yüzey alanı (cm^2),
- R : Kütle Direnci ($\Omega.\text{cm}^{-1}$).



Şekil 3.13: Proton İletkenlik Ölçüm Sistemi (Two-probe tekniği).

3.9.4. Metanol Geçirgenlik Testleri

DMYH uygulamaları için hazırlanan LbL çok tabakalı kompozit membranların metanol geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi amacıyla Şekil 3.14’de görülen ve kendi tasarımı olan sistem kullanılmıştır.



Şekil 3.14: Metanol geçirgenlik test sistemi.

Tasarladığımız U-şeklindeki camdan difüzyon hücresinin B bölümü ultra saf su (70 mL) ve A bölümü 10 M metanol çözeltisinden (70 mL) oluşmaktadır. Test çalışmasında aktif alanı 2 cm^2 olan membran kullanılmış olup sızdırmazlık amacıyla cam bölümler arasına o-ring konularak sistem sıkıca birleştirilmiştir. Her iki bölmedeki sıvılar olası bir konsantrasyon polarizasyonunun engellenmesi amacıyla 48 saatlik deneme süresi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Zamana bağlı olarak A bölümünden B bölümüne difüze olan metanol

miktarı Zeissler marka kırılma indisi cihazıyla takip edilmiş ve 3.3 numaralı denklem kullanılarak metanol geçirgenliği hesaplanmıştır.

$$C_{B(t)} = A \times P \times C_{A_0} \frac{(t - t_0)}{V_B \times L} \quad (3.3)$$

Bu denklemde;

- C_{A_0} : Metanol başlangıç konsantrasyonu (M),
- $C_{B(t)}$: Zamana bağlı olarak B bölmesindeki metanol konsantrasyonu (M),
- V_B : B bölmesindeki sıvının hacmi (mL),
- A : Membran alanı (cm^2),
- L : Membran kalınlığı (cm),
- P : Geçirgenlik hızı ($\text{cm}^2 \cdot \text{sn}^{-1}$)
- t : Süre (sn).

3.9.5. Termal Analizler

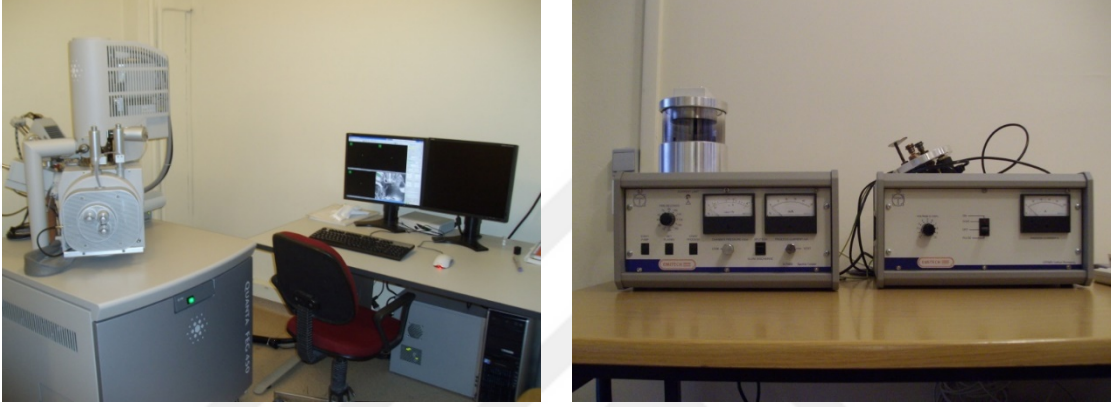
Tez kapsamında sentezlenen alternatif polielektrolitler, LbL çok tabakalı kompozit membranlar ve orijinal Nafion membranın ısı kararlılıkları Şekil 3.15’de görülen, Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazı ile tayin edilmiştir. TG/DTA analizleri öncesinde numuneler 4 saat süreyle ve 65°C ’de vakum etüvünde kurutulmuş, takiben azot akımı altında, 25°C - 800°C sıcaklık aralığında, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı ile ısı kararlılıkları incelenmiştir.



Şekil 3.15: Termal analizlerin gerçekleştirildiği TG/DTA cihazı.

3.9.6. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FE-SEM) Analizleri

Tez kapsamında hazırlanan kompozit membranların yüzey morfolojisi, membran yüzeyinde oluşan tabakaların kalınlığı ve yüzeye kaplanan tabakalardaki birim alan başına yüklenen Pt miktarı incelenmesi için öncelikle Şekil 3.16’da görülen EMITECH marka Kaplama Cihazı ile membran yüzeyleri altın kaplanmıştır. Takiben Philips FEI Quanta FEG 450 marka Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) cihazıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 3.16: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve kaplama cihazı.

3.9.7. İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi (Inductively coupled plasma mass spectrometry-ICP-MS)

LbL yöntemi ile hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların yüzeyinde birim alan başına yüklenen Pt miktarının tespit edilmesi için öncelikle FE-SEM cihazı ile EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir. Ancak analiz sırasında membran yapısında bozulmalar görülmesi nedeniyle Thermo Elemental X-series ICP-MS cihazı ile yüklenen Pt miktarı tespit edilmiştir.

3.9.8. Elementel Analiz

Tez kapsamında sentezlenen alternatif polielektrolitlerin sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi için elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katı numunelerin 900°C’de yakılması ile C, H, N, S elementlerinin analiz edilmesi sonucu % ağırlık cinsinden miktarları tespit edilmiştir.

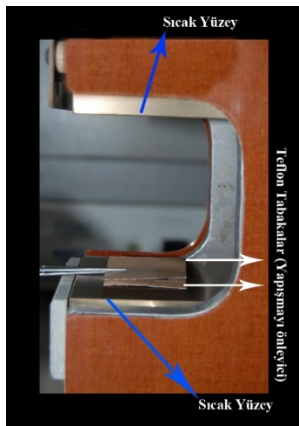
3.9.9. Yakıt Hücresi Performans Testleri

Şekil 3.17’de görülen HENATECH marka PEM Yakıt Hücresi Test İstasyonu ile tez kapsamında hazırlanan katalizör kaplı membranların ve çok tabakalı kompozit membranların

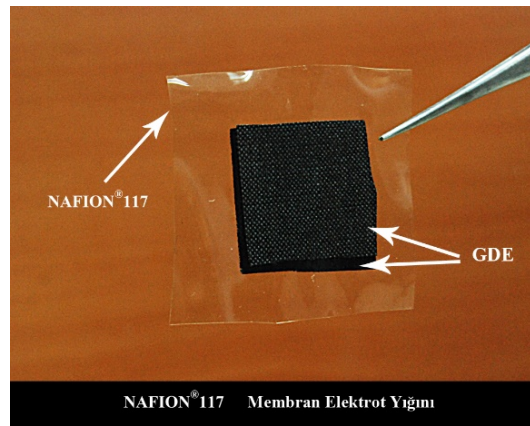
yakıt hücresindeki performansları incelenmiştir. Bölüm 3.5’de verildiği gibi farklı membran tipleri için uygulanan MEY hazırlama yöntemi değişmekle birlikte, literatürdeki çalışmaların incelenmesi ve bazı ön denemeler ile belirlenen optimum sıcak pres koşullarına göre MEY hazırlanmıştır. Buna göre, tez kapsamında hazırlanan KKM ve kompozit membranlar, 0.5 mg/cm^2 Pt yüklenmiş ticari gaz difüzyon elektrotlar (GDE-E-TEK) ile 140°C ’de, 550 psi basınç altında, 5 dakika süreyle preslenerek Şekil 3.18’de görülen membran-elektrot yığınları (MEY) elde edilmiştir.



Şekil 3.17: PEM yakıt hücresi test istasyonu.



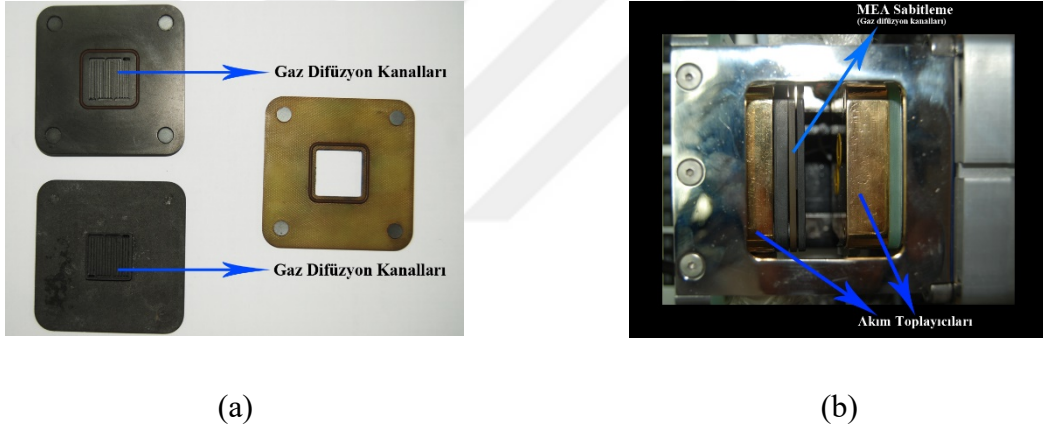
(a)



(b)

Şekil 3.18: (a) Membran-elektrot-yığınlarının hazırlanması için kullanılan sıcak pres, (b) Ticari GDE tabakalar ile Nafion® 117 membranının preslenmesi sonucu elde edilen MEY yapısı.

Yakıt hücresi performanslarının incelenmesi için hazırlanan MEY'lar öncelikle Şekil 3.19 (a)'da görülen iki bipolar tabaka arasına yerleştirilmiş, takiben Şekil 3.19 (b)'de görülen otomatik 'test fixture' sistemi ile 5 bar basınç altında sıkıştırılmıştır. Test istasyonuna yerleştirilen tek hücre sisteminde 100 ml/dk. hidrojen anot tarafına ve 300 ml/dk. kuru hava ise katot tarafına beslenerek performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testinin başlatılmasından önce sistem azot gazı ile temizlenmiştir. Literatürdeki veriler doğrultusunda en iyi performans değerinin elde edilmesi için %100 nemlilik altında çalışmaya karar verilmiş ve bu seviyedeki nemlilik şartında 6 saat boyunca 75°C'de reaktan ve oksidan beslenerek hücre şartlandırılmıştır [32, 118, 119,120]. Şartlandırma sonrası hücrenin açık devre gerilimi (OCV) değerinden başlanarak 0,1V değere kadar, 2,5 mV/sn ile tarama yapılarak polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Hücre performans ölçümleri sonuçların kararlı bir hale geldiği ana kadar devam ettirilmiş ve benzer şartlarda birkaç kez tekrarlanmıştır.



Şekil 3.19: (a) MEY yapılarının test edilmesi amacıyla kullanılan tek hücre sistemi. (b) MEY'nın hücre içine sabit basınçta tutturulması için kullanılan test fixture sistemi.

Doğrudan metanol yakıt hücresi performans testleri için metanol çözeltisi konsantrasyonu ve hücre sıcaklığının performans üzerine etkilerinin incelendiği literatürdeki çalışmalar incelenmiştir [17]. Buna göre 1M metanol konsantrasyonu, 85°C hücre sıcaklığı, 55°C anot sıcaklığı ve 25°C katot sıcaklığı olacak şekilde optimize hücre koşulları kullanılarak performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans ölçümünden önce yaklaşık 3 saat şartlandırma yapılarak PEM yakıt hücresinde kullanılan prensibe göre ölçüm alınmıştır.

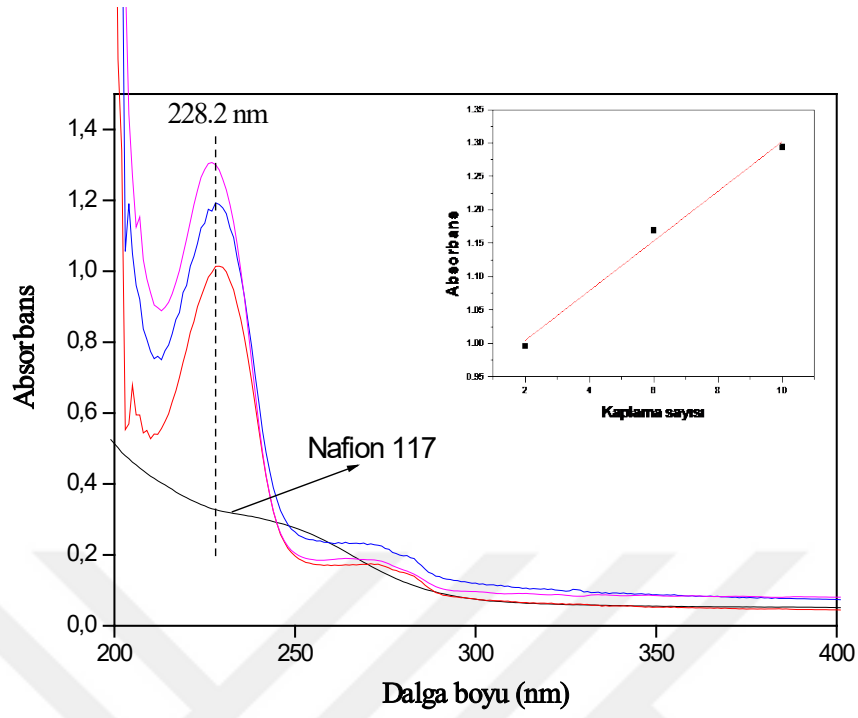
4. BULGULAR

4.1. DALDIRMA HIZI OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

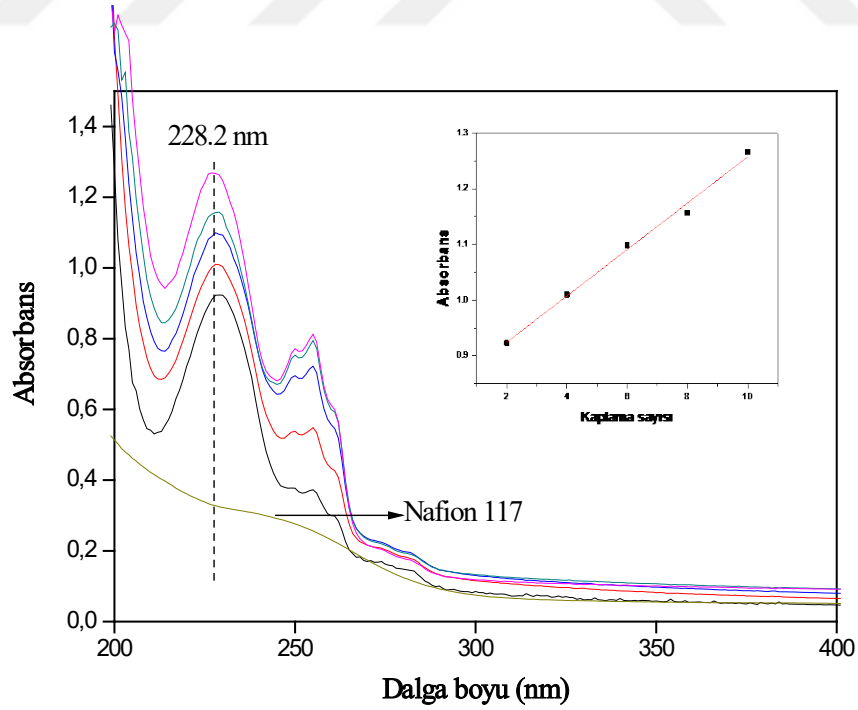
LbL yöntemi ile kompozit membranların hazırlanması için kullanılan daldırma cihazı hızının, hazırlanan membranın yapısal özellikleri üzerinde etkili olması nedeniyle, öncelikle çalışmalarda kullanılacak hızın optimize edilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple, farklı daldırma hızları (25, 50 ve 75 mm/dk.) ile kompozit membranlar hazırlanarak membran yüzeyindeki tabakanın gelişimi, kompozit membranların proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği gibi özellikleri incelenmiştir.

4.1.1. UV-vis Analiz Sonuçları

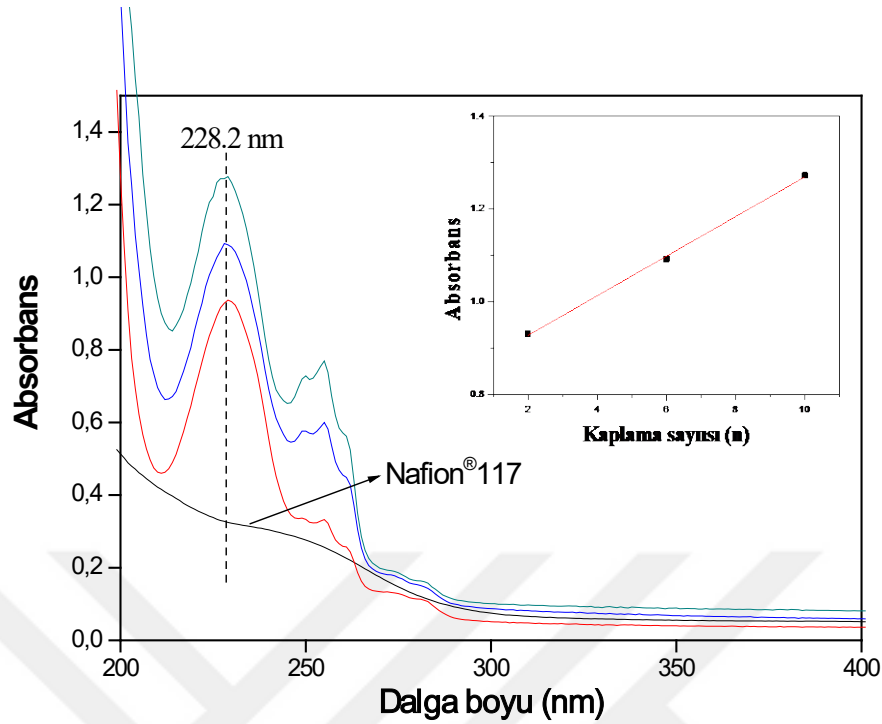
UV-vis spektroskopisi 25, 50 ve 75 mm/dk. gibi farklı daldırma hızları Nafion membranın polielektrolit çözeltileri içerisine daldırılması ile membran yüzeyinde oluşan LbL tabakaların gelişimini takip etmek için kullanılmıştır. Bu amaçla, yüzeyi hidrofilize edilmiş Nafion membran 1M NaCl içeren 10^{-1} mol ve pH=1,8 olan PAH/PSS çözeltilerine farklı hızlar ile daldırılmış ve yüzeye kaplanan tabakaların gelişimi UV analizi ile takip edilmiştir. Farklı daldırma hızları ile hazırlanan çok tabakalı LbL kompozit membranların UV-vis spektraları sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1: 25 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağılı olarak absorbans değeri lerinin değ iş imi.



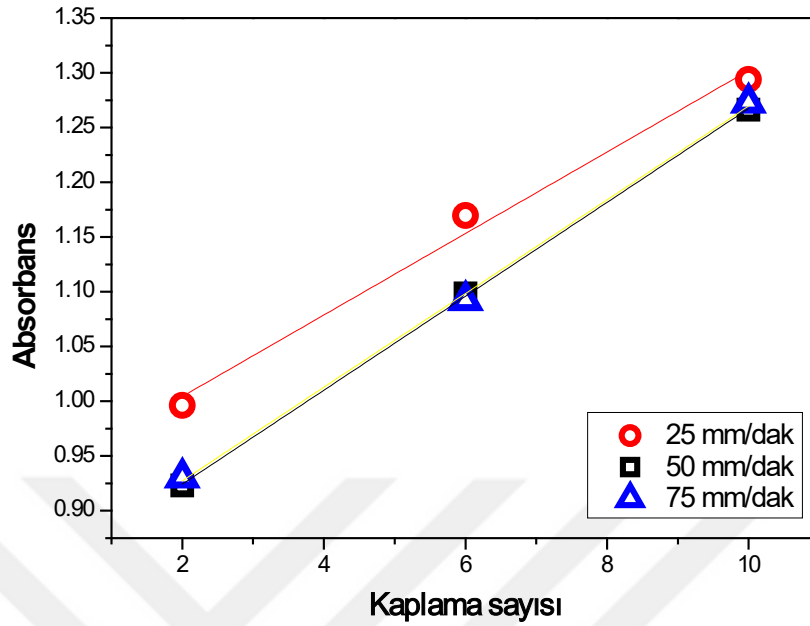
Şekil 4.2: 50 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağılı olarak absorbans değeri lerinin değ iş imi.



Şekil 4.3: 75 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin değişimi.

Katyonik polielektrolit olarak kullanılan PAH'ın UV bölgede şeffaf olması ve herhangi bir absorbans vermemesi ve 228 nm'de görülen absorbansın PSS için karakteristik bir dalga boyu olması sebebiyle bu pikte gözlenen artış doğrudan artan PSS miktarına atfedilmektedir [96]. Yukarıda verilen UV-vis spektraları incelendiğinde, artan tabaka sayısı ile birlikte 228 nm'de görülen absorbans pikinin lineer şekilde arttığı ve dolayısıyla polielektrolit tabakaların membran yüzeyine düzenli bir şekilde kaplandığı sonucuna ulaşılmıştır. Literatürde benzer polielektrolit çiftlerinden hazırlanan kendi kendine biraraya gelen çok tabakalı filmlerin UV absorbans değerleri incelenmiş ve kontrollü bir daldırma cihazı kullanmadan hazırlanan kompozit membranlarda yüzeye kaplanan tabakaların absorbans değerinin, otomatik ve sabit bir hızla yüzeye kaplanan tabakalardan elde edilen değere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuca göre kontrollü yani sabit bir hızla yapılan daldırma işlemi ile daha ince LbL tabakaların elde edildiği görülmüştür.

Farklı daldırma hızlarını karşılaştırma amacıyla kaplama sayısı ve absorbans değeri arasındaki ilişkinin görüldüğü grafik Şekil 4.4'de verilmiştir.

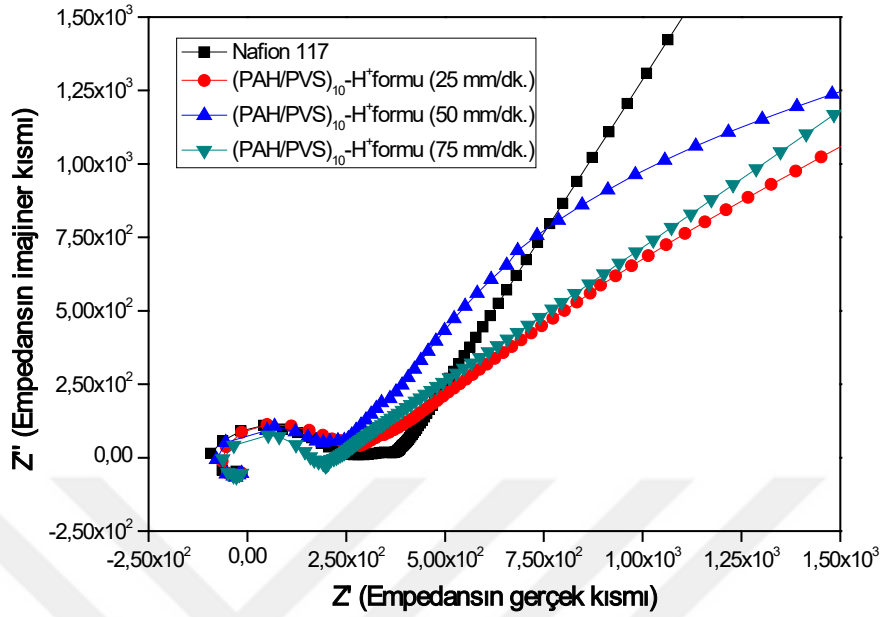


Şekil 4.4: 25, 50 ve 75 mm/dk. daldırma hızlarıyla hazırlanan kompozit membranların kaplama sayısı-absorbans değeri ilişki grafiği.

Şekil 4.4’de verilen grafik incelendiğinde, düşük daldırma hızı ile yüzeye kaplanan PSS miktarında artışa bağlı olarak, 25 mm/dk. daldırma hızı ile hazırlanan LbL kompozit membranın farklı tabaka sayıları için 228 nm’deki absorbans değerinin 50 ve 75 mm/dk. daldırma hızı ile hazırlanan örneklerle göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.1.2. Proton İletkenlik Analiz Sonuçları

Daldırma hızının proton iletkenliği üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla literatürdeki çalışmalar doğrultusunda üstün proton iletkenlik özelliği nedeniyle PAH/PVS polielektrolit çifti tercih edilmiştir. 1M NaCl içeren PAH/PVS (10^{-1} / 10^{-2} monomol, pH= 1,8) polielektrolit çözeltileri kullanılarak 10 tabakalı LbL kompozit membranlar hazırlanmış ve H^{+} formuna çevrilen membranların proton iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. 25, 50 ve 75 mm/dk. daldırma hızları ile hazırlanan kompozit membranlar ve Nafion 117 membrana ait empedans analizleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5’de verilmiş, hesaplanan proton iletkenlik değerleri ise Tablo 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.5: 25, 50 ve 75 mm/dk. daldırma hızlarıyla hazırlanan kompozit membranlar ve orijinal Nafion membranının Nyquist eğrileri.

Tablo 4.1'deki proton iletkenlik değerleri incelendiğinde artan daldırma hızı ile birlikte yüzeye kaplanan polielektrolit tabakaların kalınlığının azalmasına bağlı olarak proton iletimine karşı oluşan direncin düşmesi nedeniyle proton iletkenlik değerinin arttığı görülmektedir. Farklı daldırma hızları kullanılarak LbL yöntemi ile hazırlanan proton yapısındaki kompozit membranların Nafion 117 membrana göre proton iletkenlik değerlerinin yaklaşık 2 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; 75 mm/dk. daldırma hızı PH/PVS'ten hazırlanan protonik yapıdaki kompozit membranın iletkenlik değeri, 25°C'de 144 mS/cm olarak hesaplanmış olup, bu değer orijinal Nafion 117 membranın iletkenlik değerinin (62,3 mS/cm) yaklaşık 2 kat üzerindedir. Farklı daldırma hızları kullanılarak daldırma cihazı ile hazırlanan proton formundaki PAH/PVS esaslı LbL kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin, kontrollü bir daldırma cihazı kullanılmadan hazırlanan benzer yapıdaki membranlar için literatürde rapor edilen proton iletkenlik değerlerinden daha üstün olduğu saptanmıştır [90]. Sabit bir daldırma hızı kullanılarak hazırlanan kompozit membranların yüzeyinde oluşan tabakaların daha ince ve homojen olmasının proton iletkenlik değerinde artışa neden olduğu düşünülmektedir. Literatürde mevcut çalışmalar içerisinde LbL yöntemi ile kompozit membranların hazırlanmasında kullanılan daldırma hızının proton iletkenliği, metanol geçirgenliği gibi özelliklere etkisinin incelendiği bir çalışmanın bilginiz dahilinde

bulunmaması nedeniyle, yapılan bu çalışmalar neticesinde proton iletkenliği üzerinde daldırma hızının oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır.

Tablo 4.1: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çifti ile farklı daldırma hızları kullanılarak hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion®117 membranın proton iletkenlik değerleri.

Polimer Elektrolit Membran	Daldırma Hızı	Proton iletkenliği
		(mS/cm) (25 °C)
LbL Kompozit (PAH/PVS) ₁₀ -H ⁺	25 mm/dk.	100
LbL Kompozit (PAH/PVS) ₁₀ -H ⁺	50 mm/dk.	117
LbL Kompozit (PAH/PVS) ₁₀ -H ⁺	75 mm/dk.	144
Nafion®117	-	62,3

4.1.3. Metanol Geçirgenlik Analiz Sonuçları

Tez projesi kapsamında hazırlanan kompozit membranların DMYH uygulamaları için üstün proton iletkenliğinin yanı sıra geliştirilmiş metanol bariyer özelliğine de sahip olması gerekmektedir. Bu sebeple, 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çifti ile hazırlanan ve H⁺ formuna çevrilen 10 tabakalı kompozit membranların metanol geçirgenlik testi sonucu elde edilen değerler Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: 1M NaCl içeren PAH/PVS polielektrolit çifti ile farklı daldırma hızları kullanılarak hazırlanan kompozit membranların ve orijinal Nafion®117 membranın metanol geçirgenlik değerleri.

Polimer Elektrolit Membran	Daldırma Hızı	Metanol Geçirgenliği
		$\times 10^7$ (cm ² /s)
LbL Kompozit (PAH/PVS) ₁₀ -H ⁺	25 mm/dk.	3.57
LbL Kompozit (PAH/PVS) ₁₀ -H ⁺	50 mm/dk.	3,82
LbL Kompozit (PAH/PVS) ₁₀ -H ⁺	75 mm/dk.	3,95
Nafion®117	-	6,04

Tablo 4.2'deki veriler incelendiğinde, farklı daldırma hızları ile hazırlanan tüm kompozit membranların metanol bariyer özelliğinin, membran yüzeyindeki kanalların kompleks yapılı polielektrolit tabakası ile kaplanarak metanol geçişini engellemesi nedeniyle orijinal Nafion®117 membrana göre geliştiği görülmektedir. Farklı daldırma hızları için elde edilen geçirgenlik değeri incelendiğinde ise artan daldırma hızı ile metanol geçirgenliğinde artış tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek daldırma hızı ile membran yüzeyine kaplanan tabakanın daha ince olması ve dolayısıyla metanol bariyer özelliğinin kısmen olumsuz yönde etkilenmesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. 25 mm/dk. daldırma hızı ile hazırlanan kompozit membranın metanol bariyer özelliğinde Nafion 117 membrana göre %41 oranında artış sağlanmış ve metanol geçirgenlik değeri $6,04 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sn}$ 'den $3,57 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sn}$ 'ye düşmüştür.

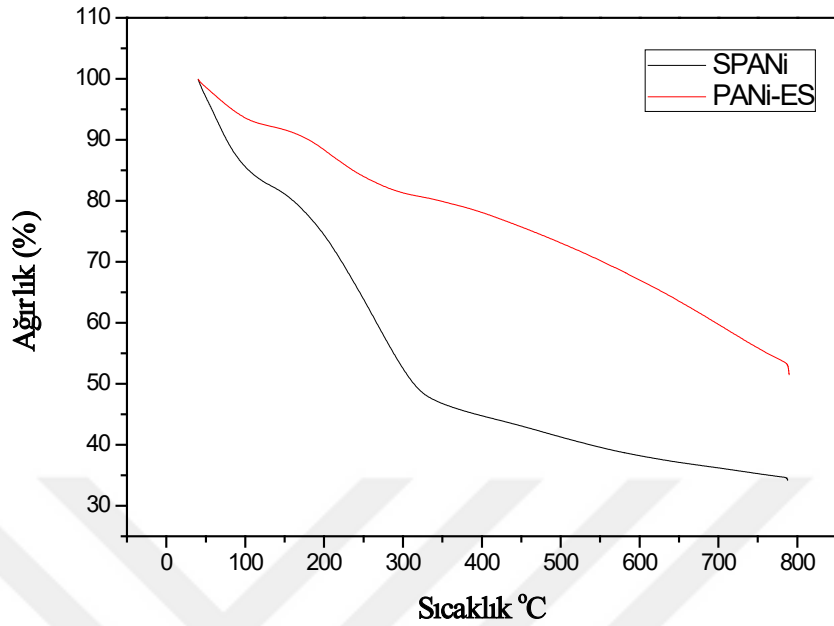
Tez kapsamında yürütülen çalışmalarda hem DMYH hem de PEMYH sistemleri için hücre performans değerlerinin artırılması amacı ile LbL yöntemi kullanılarak membran ve MEY yapıları hazırlanmıştır. Bu sebeple, geliştirilen ürünlerin metanol geçirgenliklerinin yanı sıra proton iletkenlik özelliklerinin de önemli bir parametre olması nedeniyle daldırma hızı optimizasyonu için yapılan çalışmalar sonucunda kompozit membranların ve KKM'ların hazırlanması için en ideal daldırma hızının 50 mm/dk. olduğunu karar verilmiş ve proje tez çalışmalarının tümü için bu hız kullanılmıştır.

4.2. POLİELEKTROLİT SENTEZİ ÇALIŞMALARI

4.2.1. Sülfone Polianilin (sPANi) Çalışmaları

4.2.1.1. sPANi Karakterizasyonu

%98'lik H_2SO_4 ile yapılan sülfonasyon işlemi öncesi ve sonrasında elde edilen yapının ısıtılma özelliklerinin karşılaştırılması ve sülfolama derecesinin incelenmesi amacıyla PANi-ES ve sPANi'ye uygulanan TG analizleri sonucunda elde edilen bozunma eğrisi Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6: PANi-ES ve sPANi'ye ait TGA eğrileri.

Tez kapsamında hazırlanan sPANi ve PANi-ES'nin ısıl bozunma davranışının 3 kademeli olarak gerçekleştiği Şekil 4.6'da verilen TG eğrisinden görülmektedir. Buna göre yaklaşık 100°C civarına kadar gözlenen ağırlık kaybının örneklerin nem çekici yapıda olması nedeniyle, adsorplamış olduğu suyu kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık 200°C'de başlayan 2. bozunma kademesinde özellikle sPANi'nin yapısındaki sülfonik asit gruplarının ısı ve kompozisyonuna bağlı olarak yaklaşık %40 ağırlık kaybı gözlenmektedir. Örneklerde yaklaşık 300°C'den sonra başlayan 3. ısıl bozunma kademesinin ise PANi yapısının termal degradasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Isıl analizin yanı sıra sPANi'nin suda çözünürlüğü incelenmiş ancak sülfonasyon derecesinin yeterli olmaması nedeniyle suda çözünmenin çok düşük olduğu görülmüştür. Bu sebeple, literatürdeki başka bir kimyasal yöntem ile sülfolama yapılarak elde edilen sPANi polielektrolitin sülfonasyon derecesi elementel analiz ile incelenmiş ve mol cinsinden kükürt/azot (S/N) oranı tespit edilmiştir. Aynı yöntem kullanılarak sentezlenen iki farklı numuneye ait elementel analiz sonuçları ise Tablo 4.3'de sunulmuştur.

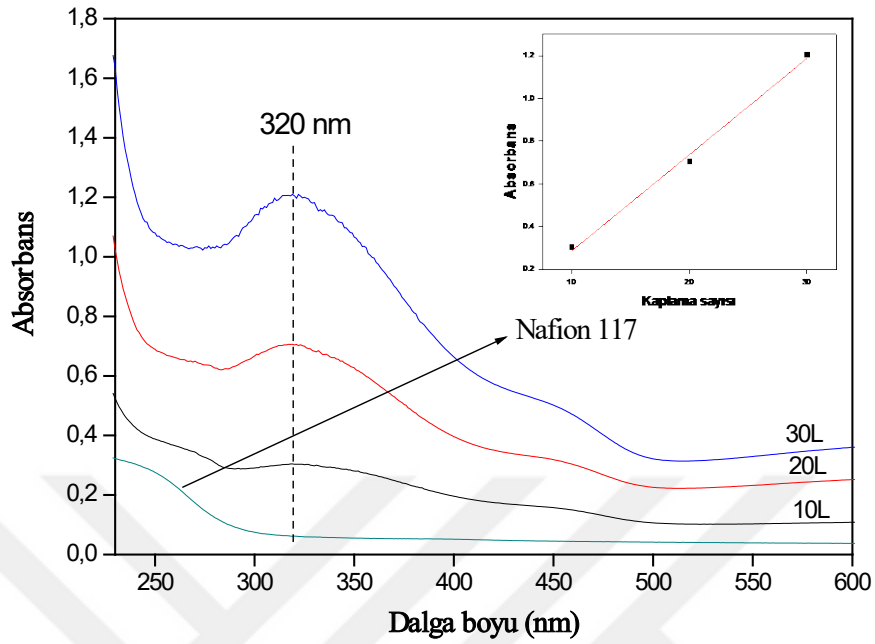
Tablo 4.3: sPANi için elementel analiz sonuçları

Numune Adı	Elementel Analiz Sonuçları				
	%C	%H	%N	%S	S/N oranı
sPANi-1	33,19	4,14	6,9	15,74	1
sPANi-2	39,70	4,05	7,70	15,04	0,85

Yapılan analiz sonucunda hazırlanan 2 farklı numune için Tablo 4.3'deki veriler incelendiğinde S/N oranı 0,85 ve 1 olarak tespit edilmiştir. Literatürde ITO ve diğ. [118] tarafından yapılan çalışmada sentezlenen sPANi için S/N oranı 0,8 ve sudaki çözünürlüğü 51 g/L olarak rapor edilmesi nedeniyle tez kapsamında sentezlenen polielektrolitlerin de benzer veya daha yüksek S/N oranına bağlı olarak sudaki çözünürlüklerin de benzer olacağı değerlendirilmiştir.

4.2.1.2. sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın UV Analizi Sonuçları

Konvensiyonel polielektrolitlere alternatif olarak tez projesi kapsamında sentezlenen sPANi ile hazırlanan kompozit membranların karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 10^{-2} mol ve pH:1,8 olan PAH/sPANi-H⁺ polielektrolit çifti ile LbL yöntemi kullanılarak Nafion®117 membranın yüzeyi kontrollü daldırma sistemiyle 50 mm/dk. daldırma hızı ile kaplanmış ve polielektrolitlerin membran yüzeyindeki gelişimi UV-vis analizi ile takip edilmiştir. 10-30 çift tabaka kaplaması ile elde edilen kompozit yapıya ait UV-vis spektrumları Şekil 4.7'de sunulmuştur.



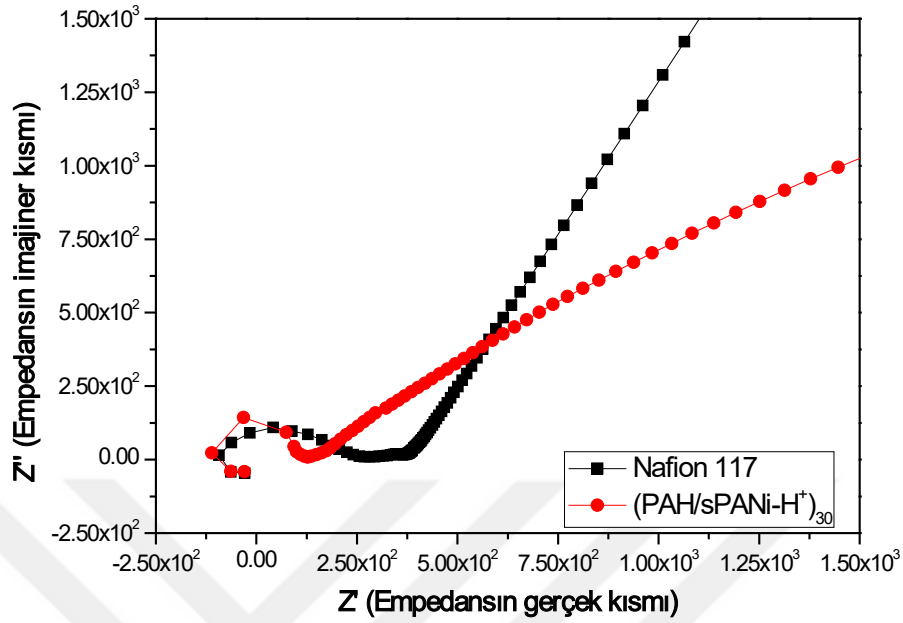
Şekil 4.7: 10-30 çift tabaka PAH/sPANi-H⁺ çözeltilerinden hazırlanan kompozit membranın UV-vis spektroskopisi ve kaplama sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin değişimi.

UV-vis spektrasında 320 nm’de görülen absorbans piki PANi’nin HCl ile doplanması sonucunda oluşan $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilmektedir [121]. Absorbans pikinin artan tabaka sayısı ile lineer bir artış göstermesi, yüzeye kaplanan sPANi-H⁺ miktarındaki artışın bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

4.2.1.3. sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın Proton İletkenlik Analizi

Sonuçları

10⁻² mol konsantrasyon ve pH= 1,8 olan PAH/sPANi-H⁺ polielektrolit çiftleri ile hazırlanan 30 tabakalı kompozit membrana ait proton iletkenlik analizi sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.8’de ve bu eğrilerden hesaplanan proton iletkenlik değeri ise Tablo 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.8: (PAH/sPANi)₃₀-H⁺ kompozit membranın ve orijinal Nafion membranının Nyquist eğrileri.

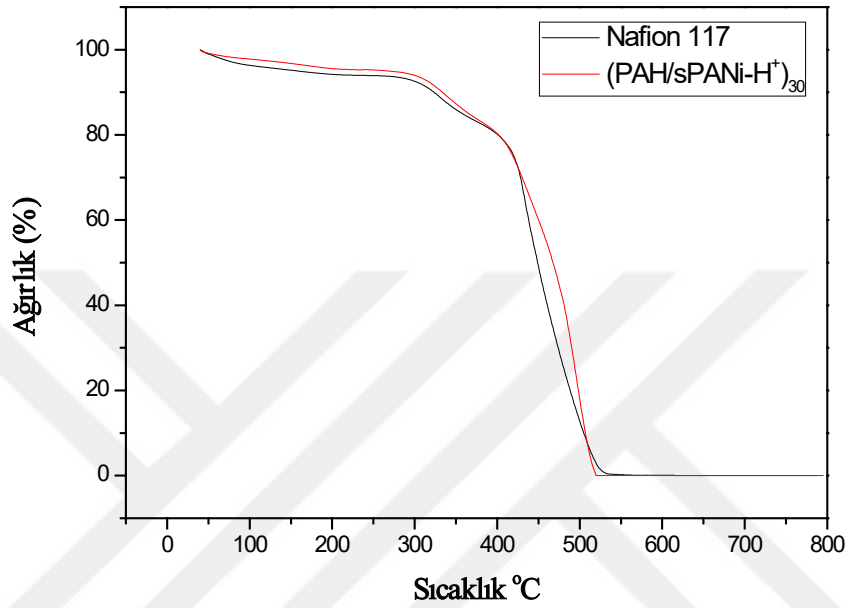
Şekil 4.8’da verilen orijinal Nafion®117 ve (PAH/sPANi-H⁺)₃₀ LbL çok tabakalı kompozit membranın Nyquist eğrileri incelendiğinde, kompozit membranın direnç değerinde Nafion membrana göre gözle görülür bir düşme olduğu saptanmıştır. Ayrıca, Tablo 4.4’de verilen proton iletkenlik değerleri incelendiğinde de çok tabakalı kompozit membranın (200 mS/cm) Nafion 117 membrana (62,3 mS/cm) göre 3 kat daha yüksek iletkenlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Proton iletkenlik değerinde görülen bu artış, anyonik polielektrolit olarak kullanılan sPANi’nin hem yapısındaki sülfonik asit gruplarının yük yoğunluğunda artışa neden olması hem de konjuge yapının neden olduğu elektronik iletkenlikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.4: (PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membran ve orijinal Nafion®117 membranın AC proton iletkenliği değerleri.

Polielektrolit	Tabaka sayısı (n)	Proton iletkenliği (mS/cm) (25 °C)
PAH/sPANi-H ⁺	30	200
Orijinal Nafion®117	-	62,3

4.2.1.4. sPANi-H⁺ ile Hazırlanan Kompozit Membranın TG Analizi Sonuçları

(PAH/sPANi)₃₀-H⁺ kompozit membranın ve orijinal Nafion®117 membranın TGA eğrileri Şekil 4.9’da gösterilmiştir.

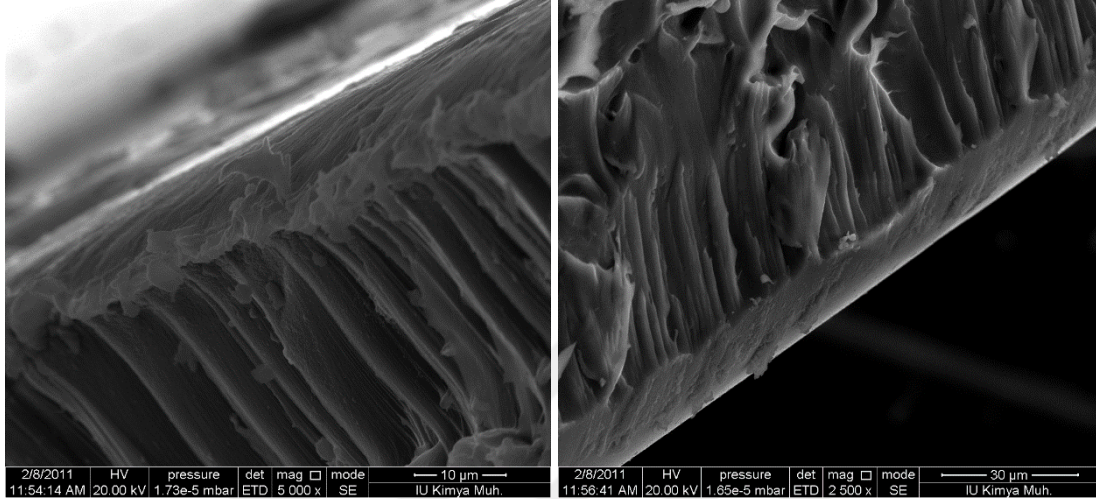


Şekil 4.9: (PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membranın ve orijinal Nafion®117’nin sıcaklığa bağlı olarak %ağırlık değişimleri.

S/N oranı: 0,85 olan sPANi ile hazırlanan (PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membranın ve Nafion membranın Şekil 4.9’da verilen TG eğrileri incelendiğinde başlıca 3 basamakta ısıl bozunmanın meydana geldiği görülmektedir. Üç basamaklı bu ısıl bozunmada, öncelikle membran üzerindeki hidrofil gruplar nedeniyle adsorplanan suyun 40-150°C aralığında uzaklaşması, takiben Nafion yapısındaki sülfonik asit gruplarının 290-370°C aralığında tamamen bozunması ve son olarak da 400°C üzerinde polimer ana zincirinin ısıl bozunması meydana gelmektedir. Her iki membrana ait ısıl bozunma birbirine çok yakın olmakla birlikte, membran yüzeyinde iyonik çapraz bağ ile oluşan kompleks yapının ısıl dayanımda da çok az da olsa gelişme meydana getirdiği görülmüştür. Çok tabakalı kompozit membranın yaklaşık 290°C civarına kadar herhangi bir ısıl bozunmaya uğramaması nedeniyle hem PEMYH hem de DMYH uygulamalarında kullanımı için yeterli ısıl dayanıma sahip olduğu sonucunda varılmıştır.

4.2.1.5. *sPANi-H⁺* ile Hazırlanan Kompozit Membranın SEM Analizi Sonuçları

PAH/sPANi-H⁺ polielektrolit çifti ile hazırlanan kompozit membranlarda tabaka gelişimini takip etmek amacıyla UV-vis analizinin yanı sıra SEM analizi de gerçekleştirilmiş ve (PAH/sPANi-H⁺)₁₀ kompozit membranına ait SEM görüntüsü Şekil 4.10'da verilmiştir.

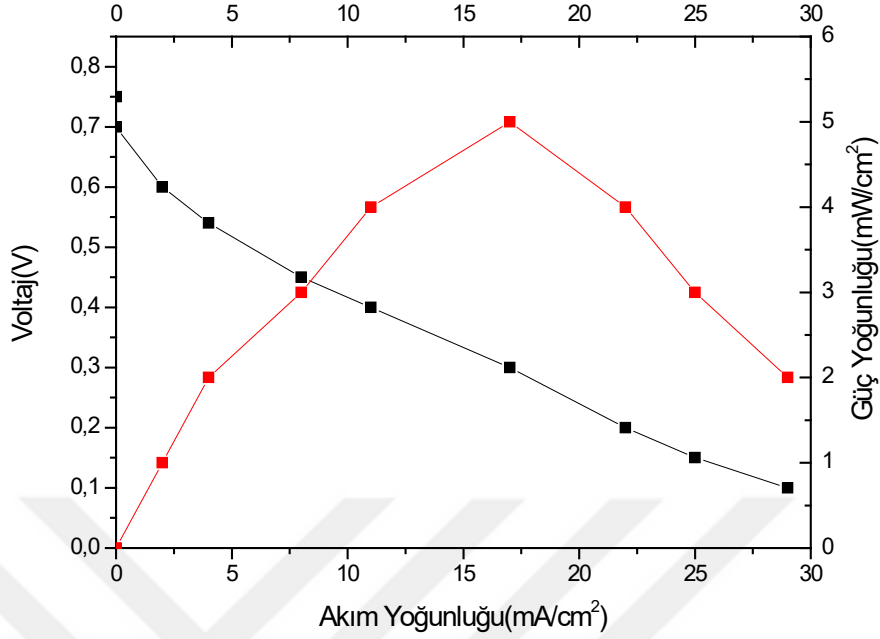


Şekil 4.10: (PAH/sPANi-H⁺)₁₀ kompozit membrana ait SEM görüntüleri.

Kompozit membrana ait SEM görüntüsü incelendiğinde, Nafion desteğin her iki yüzeyinde de çok tabakalı polielektrolit kompleks yapıların oluştuğu görülmektedir.

4.2.1.6. *sPANi-H⁺* ile Hazırlanan Kompozit Membranın PEM Yakıt Hücresi Performans Testi Sonuçları

(PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membranın ticari C kumaş esaslı GDE ile 110°C sıcaklık ve 1500 psi basınç altında 2 dk süreyle preslenmesi ile hazırlanan MEY'nın, 100 ml.min⁻¹ hidrojen ve 300 ml.min⁻¹ hava besleme hızı, %100 bağıl nem ve 80°C'deki hücre sıcaklığında gerçekleştirilen hücre performans testi sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11: (PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membran ve C kumaş esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

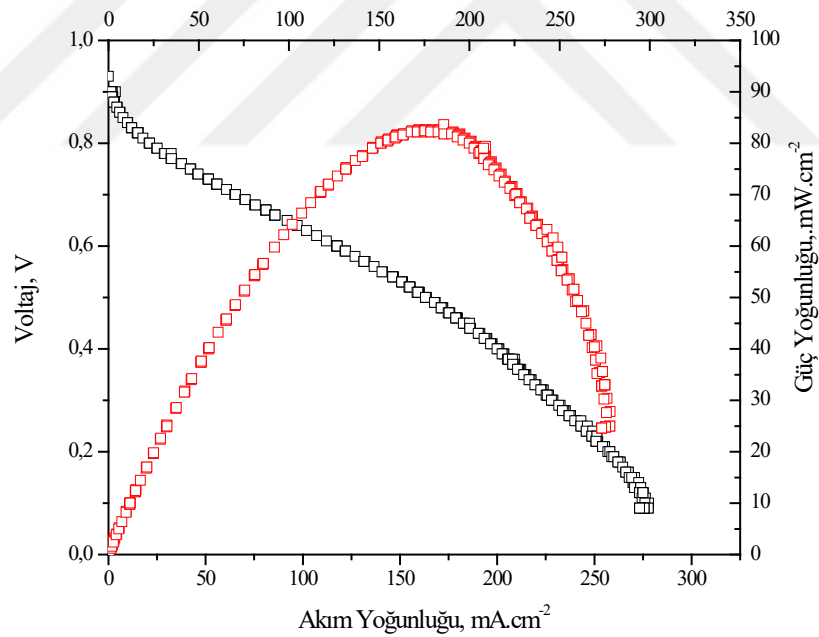
Şekil 4.11'de verilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerinden görüleceği üzere, 0,3 Volt değerinde yaklaşık olarak 5 mW/cm² gibi oldukça düşük güç yoğunluğu elde edilmiştir. Elde edilen bu düşük güç yoğunluğunun temel olarak iki nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bunlar;

- Hücre performans testlerinin yapıldığı ilk numune olması nedeniyle tercih edilen sıcak pres koşullarının uygun olmayabileceği düşünülmektedir. Kullanılan sıcak pres şartlarının hazırlanan MEY'in performansı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu literatürdeki birçok çalışmada belirtilmesinin yanı sıra laboratuarda mevcut PEM yakıt hücresi çalışma koşullarının optimizasyon çalışmalarının yürütüldüğü tamamlanan bir diğer lisansüstü tezinde de açık bir şekilde görülmüştür [17]. Söz konusu tez çalışmasında artan sıcak pres baskısının GDE olarak kullanılan C elyaf yapısında kırılmaya neden olduğu ve elektronik iletkenliğe zarar vermesi ile performansı önemli derecede düşürdüğü tespit edilmiştir.
- Diğer bir neden ise, 3 faz sınırını (three phase boundary) geliştiren Nafion spreyleme uygulamasının bu MEY performansının ölçümünde kullanılmamış olmasıdır.

(PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membran ile hazırlanan MEY'nın oldukça düşük güç yoğunluğuna sahip olduğunun görülmesi üzerine, tez projesi kapsamında kullanılan PEMYH için oluşturulan optimize hücre şartlarının kullanılması ile hücre performansının artırılması için çeşitli faktörler revize edilerek performans testleri tekrar edilmiştir. Tekrar edilen performans testlerinde C kumaş yerine C kağıt, elektrot-elektrolit etkileşimini artıran Nafion spreyleme, kaplama sonrası asitle muamele, tabaka sayısı ve daldırma süresi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

(PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membran, C kağıt ve Nafion spreyleme yöntemi kullanılarak hazırlanan MEY'in, hidrojen ve hava besleme hızları sırasıyla 100 ve 300 ml.min⁻¹, %100 bağıl nem ve 75°C hücre sıcaklığındaki performans testleri sonucunda elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.12'de verilmiştir. Performans değerinin artırılması amacıyla yapılan diğer tüm testlerde de bu hücre şartları kullanılmıştır.



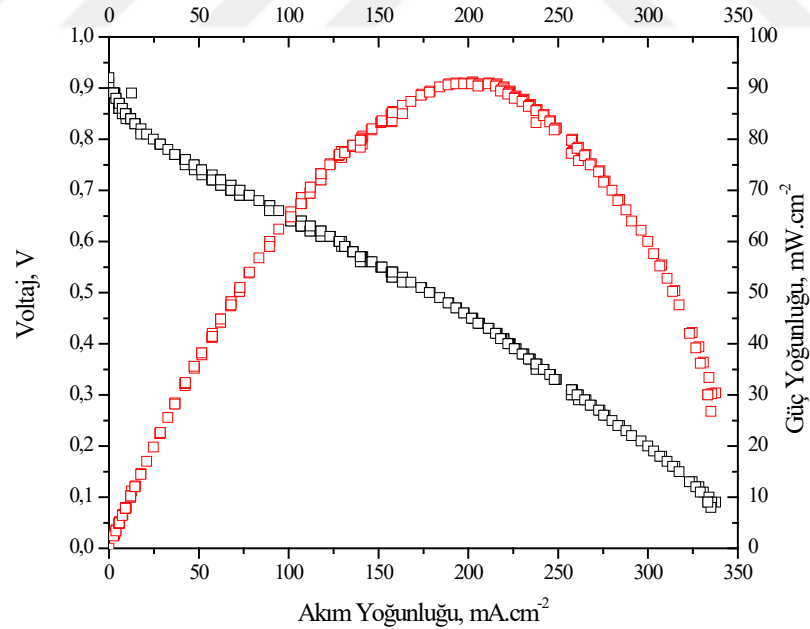
Şekil 4.12: (PAH/sPANi-H⁺)₃₀ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

Şekil 4.11 ve 4.12'de verilen güç yoğunluğu eğrileri incelendiğinde aynı kompozit membran için C elyaf yerine C kağıt esaslı GDE kullanılması ve Nafion spreyleme işlemi ile elektrot-elektrolit etkileşiminin artırılması sonucunda PEMYH tek hücre performansı 5 mW/cm²'den 82 mW/cm²'ye artış göstermiştir. Revize edilen MEY hazırlama koşullarının PEMYH'de

belirgin oranda daha üstün performansa neden olduğu tespit edilmiş olup bu gelişmeye aşağıdaki hususların neden olabileceği değerlendirilmiştir.

- Elektrot yapısında C elyaf yerine C kumaş kullanılmasının PEMYH'de yakıt olarak kullanılan hidrojenin elektrokatalizör yüzeyine daha etkin bir şekilde difüzyonuna ve/veya yakıt hücresi ürünlerinin (su ve reaksiyona girmemiş gazlar) elektrokatalizör yüzeyinden daha kolay uzaklaşması nedenleriyle aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu temelli kayıpların minimize edilerek hücre performansının gelişmesi ve
- Elektrot yüzeyine ticari Nafion çözeltisinin spreyleneceği ile elektrolit-elektrolit arasındaki arayüzey etkileşiminin artması ve bunun arayüzeyde proton geçişine bariyer etki gösterecek hususların bertaraf edilmesi şeklinde yorumlanmıştır.

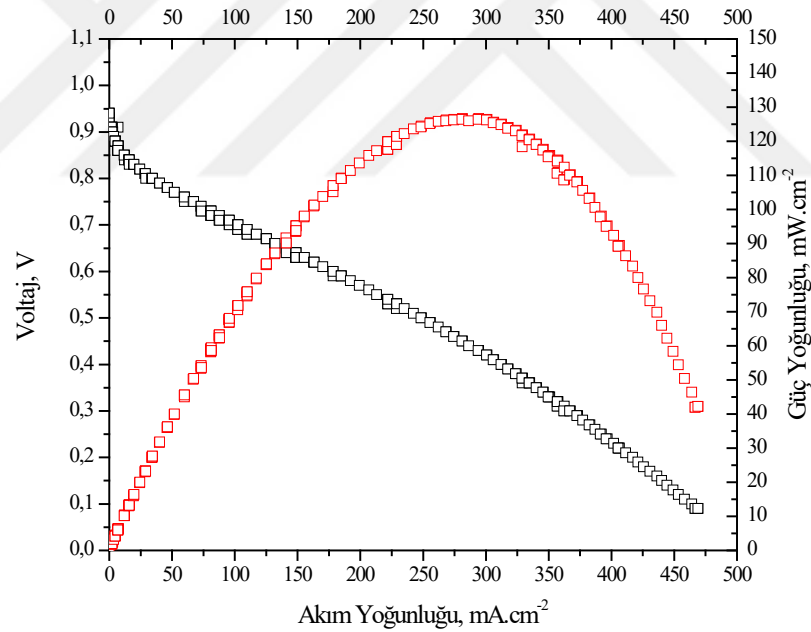
Bir diğer seri çalışmada kendi kendine biraraya gelen kompozit yapılı çok tabakalı filmin tabaka sayısı 30'dan 10'a düşürülerek (PAH/SPANi-H⁺)₁₀ kompozit membran hazırlanmış ve C kağıt GDE kullanılarak hazırlanan MEY'nin hücre performans testleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuç Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13: (PAH/SPANi-H⁺)₁₀ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

Tabaka sayısının düşüşü ile birlikte hücre performansı 82 mW/cm²'den 91 mW/cm²'ye yükseldiği saptanmıştır. Bu durumun başlıca nedeninin hedeflendiği üzere LbL çok tabaka

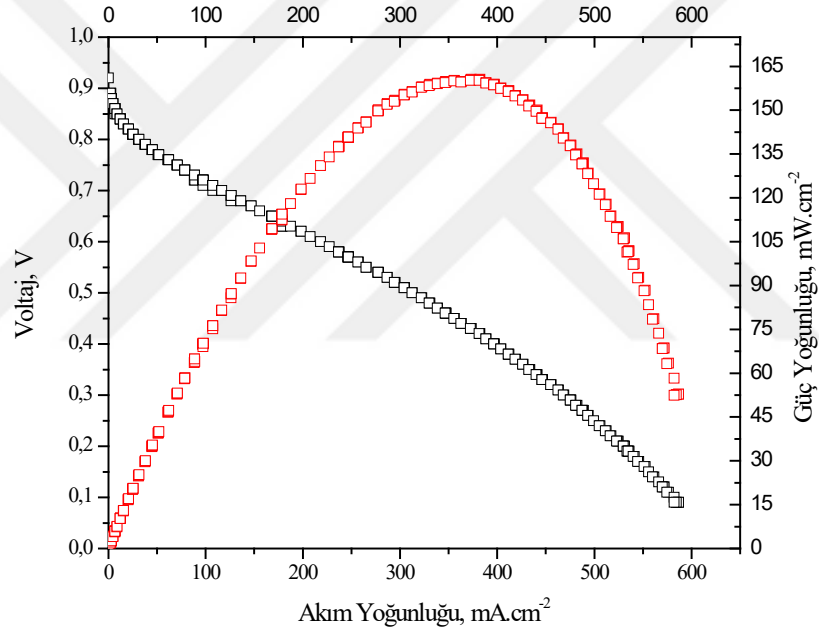
sayısının düşüşüne bağlı olarak tabaka kalınlığının düşmesi ve elektrolitteki proton iletimine karşı gösterilen direncin neden olduğu ohmik polarizasyonun azaltılması olduğu düşünülmektedir. Böylece nihai hücrenin güç çıktısının yaklaşık %10 civarında artmasına neden olmuştur. Bir başka çalışmada ise kaplama sonrası asit ile ekstra muamele edilerek PANi yapısının katkılanma derecesinin artırılması ve bunun söz konusu membrandan hazırlanacak hücrenin performansı üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda elde edilen (PAH/sPANi-H⁺)₁₀ kompozit membranın güç yoğunluğu değerleri ölçülerek Şekil 4.14’de gösterilmiştir. İlgili şekilden görüleceği üzere asitle ekstra katkılanmış membrandan hazırlanan hücrenin güç yoğunluğunun 126 mW/cm² değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Asitle muamele işleminin PANi’yi katkılayarak daha iyi elektronik iletken hale getirmesi ve elektrolitteki proton konsantrasyonunu artırması nedeniyle güç yoğunluğunda artışa neden olduğu düşünülmektedir.



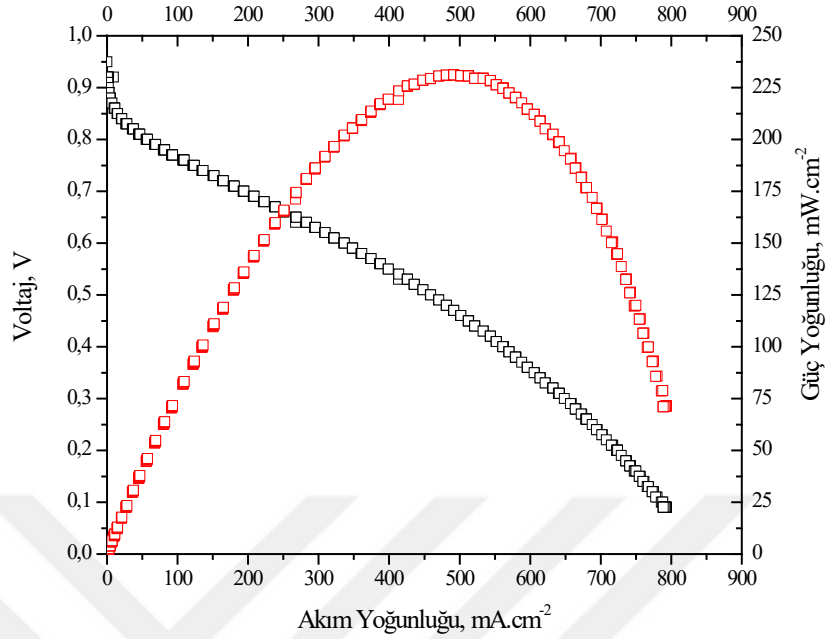
Şekil 4.14: Asitle muamele edilmiş (PAH/sPANi-H⁺)₁₀ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY’nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

Hücre performansının artırılması amacıyla yürütülen bu çalışmalar sonucunda kaplanan tabaka sayısının düşürülmesi ve kaplama işlemi sonrası asitle muamele edilmesine karar verilmiştir. Buna bağlı olarak (PAH/sPANi-H⁺)₅ kompozit membran esaslı MEY’nin hücre performans testi sonrası elde edilen I-V eğrisi Şekil 4.15’de sunulmuştur. Güç yoğunluğu değeri

incelendiğinde tabaka sayısının 10'dan 5'e düşürülmesi ile hücre performansı %27 oranında artarak 126 mW/cm^2 'den 160 mW/cm^2 'ye yükselmiştir. Elde edilen bu artış, polimer elektrolit membran kalınlığının yanı sıra destek yüzeyine kaplanan tabaka kalınlığının da hücre performansı üzerinde oldukça önemli etkiye sahip olduğunu açık bir şekilde göstermiştir. Bu sebeple, daha ince tabakaların elde edilmesi amacıyla daldırma süresi 2 dakikaya düşürülerek $(\text{PAH/sPANi-H}^+)_5$ kompozit membran hazırlanmıştır. Takiben hazırlanan kompozit membran ve C kağıt GDE ile oluşturulan MEY'in tek hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'dan görüleceği üzere hücre performans değerinde %45 artış elde edilerek güç yoğunluğu 231 mW/cm^2 'ye ulaşmıştır.



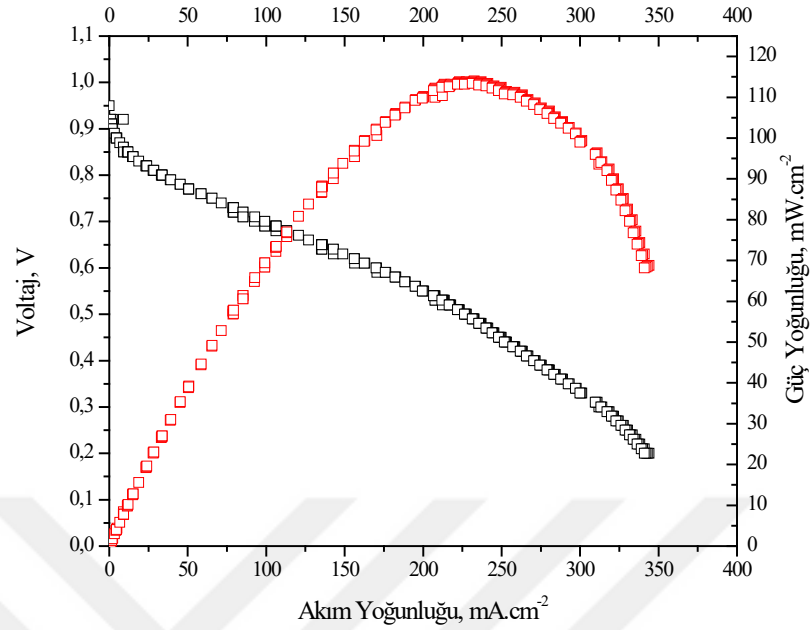
Şekil 4.15: Asitle muamele edilmiş $(\text{PAH/sPANi-H}^+)_5$ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.16: Asitle muamele edilmiş ve 2 dakika daldırma süresiyle hazırlanmış (PAH/sPANi-H⁺)₅ kompozit membran ve C kağıt esaslı GDE ile oluşturulmuş MEY'nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

Asitle muamele edilmiş ve 2 dakika daldırma süresiyle hazırlanmış (PAH/sPANi-H⁺)₅ kompozit membranın Nafion 117 membrana göre hücre performansının (198 mW/cm²) %17 oranında artış göstermesi membran yüzeyine kaplanan çok tabakaların hücre performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

Alternatif polielektrolit olarak sentezlenen sPANi ile hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların hücre performans testlerinin yanı sıra PAH/sPANi polielektrolit çifti ile Bölüm 3.3'de detayları verilen yöntem 4'e göre hazırlanmış KKM membranının da aynı hücre koşullarında performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17'de verilen hücre performans testi sonucunda (PAH/sPANi-H⁺)₁₀ KKM ve C kağıt GDE esaslı MEY ile 113 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Şekil 4.13'de verilen (PAH/sPANi-H⁺)₁₀ kompozit membrana ait 91 mW/cm² değerinden yaklaşık %20 daha yüksek güç yoğunluğu elde edilmesinin, LbL tabakası içerisindeki katalizörün elektrottaki katalizöre katkı sağlaması ve 3 faz sınırını daha etkin biçimde sağlamasının neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17: Yöntem 4'e göre hazırlanmış (PAH/sPANi-H⁺)₁₀ KKM ve C kağıt esaslı GDE ile oluşturulmuş MEY'nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

4.2.2. Sülfone Polipirol (sPPy) Çalışmaları

Konvansiyonel polielektrolitlere alternatif olarak tez projesi kapsamında sentezlenen sPPy'nin karakterizasyonu amacıyla elementel analiz gerçekleştirilmiş ve sülfolanma derecesi % ağırlık cinsinden tayin edilmiştir. Elementel analiz sonucunda mol cinsinden S/N oranı Tablo 4.5'de sunulmuştur. Teorik olarak hesaplanan değerler ise %C: 37,73; %H: 3,14; %N: 8,8; %S: 20,12 şeklindedir.

Tablo 4.5: sPPy için elementel analiz sonuçları.

Ürün	Elementel Analiz Sonuçları				
	%C	%H	%N	%S	S/N oranı
sPPy-1	42.61	3.86	11.63	6.89	0.25
sPPy-2	40.03	3.39	11.42	8.5	0.32
sPPy-3	40.97	3.63	10.62	6.88	0.27

Tablo 4.5'deki elementel analiz sonuçları incelendiğinde S/N oranlarının 3 farklı örnek için 0,25-0,32 aralığında değiştiği görülmektedir. Literatürde benzer yöntem ile hazırlanan sPPy için S/N oranları 0,57-0,99 arasında değişmekte ve S/N oranının 0,57 olması durumunda dahi suda çözünürlüğün olmadığı bildirilmiştir [114]. Tez kapsamında sentezlenen sülfone ürünlerin literatürdeki çalışmaya benzer şekilde saf su içerisinde çözünmediği tespit edilmiştir. Bu sebeple LbL çok tabakalı kompozit membran üretiminde kullanılması mümkün olmayan sülfone PPy esaslı kompozit membran ve MEY'nın hazırlanamaması nedeniyle hücre performans testleri gerçekleştirilememiştir.

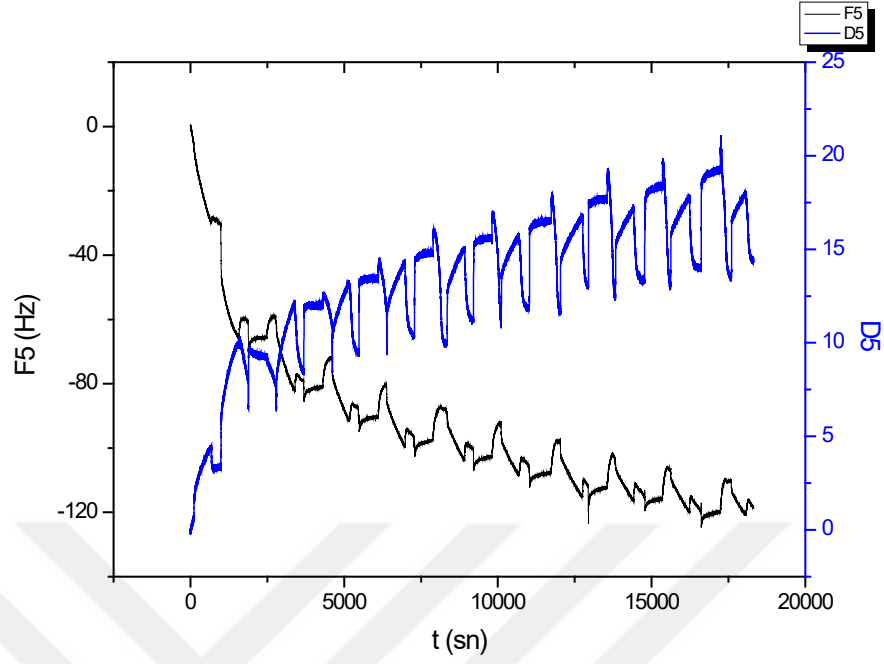
4.3. QCM-D SİSTEMİ ÇALIŞMALARI

Proton iletken membran destekleri üzerine kaplanan aktif polielektrolit tabakanın karakterizasyonu ve yüzeye adsorplanan polielektrolit kompleks yapının kantitatif miktarının belirlenmesi amacıyla QCM-D sistemi ile analizleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

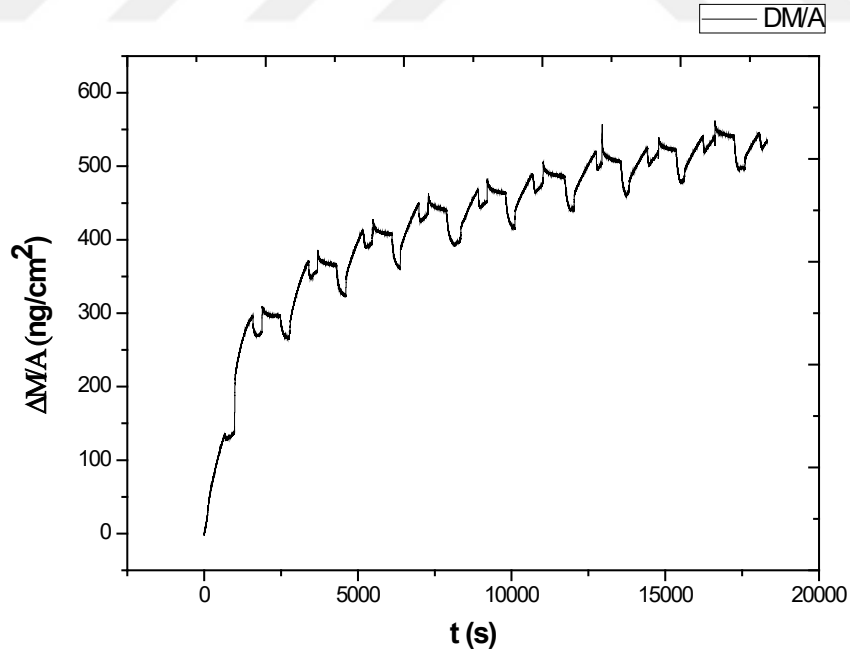
4.3.1. Çok Tabakalı Filmlerin QCM-D Sistemi ile İncelenmesi

QCM-D çalışmalarında katyonik polielektrolit olarak PAH ve anyonik olarak PSS, PVS ve sPANi olmak üzere 3 farklı tip polielektrolit kullanılmıştır. QCM-D analizleri frekans (ΔF) ve dissipasyon (D) değerlerinin süreye ve kaplama sayısına bağlı olarak gösterilmesinin yanı sıra Sauerbrey denklemi kullanılarak birim alan başına adsorplanan polielektrolit miktarı da nanogram cinsinden hesaplanarak grafik halinde sunulmuştur.

PAH ve PVS 'ten hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın QCM-D cihazında elde edilen frekans/dissipasyonun süreye bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 4.18'de Sauerbrey denkleminden hesaplanan birim cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.18: (PAH/PVS)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.

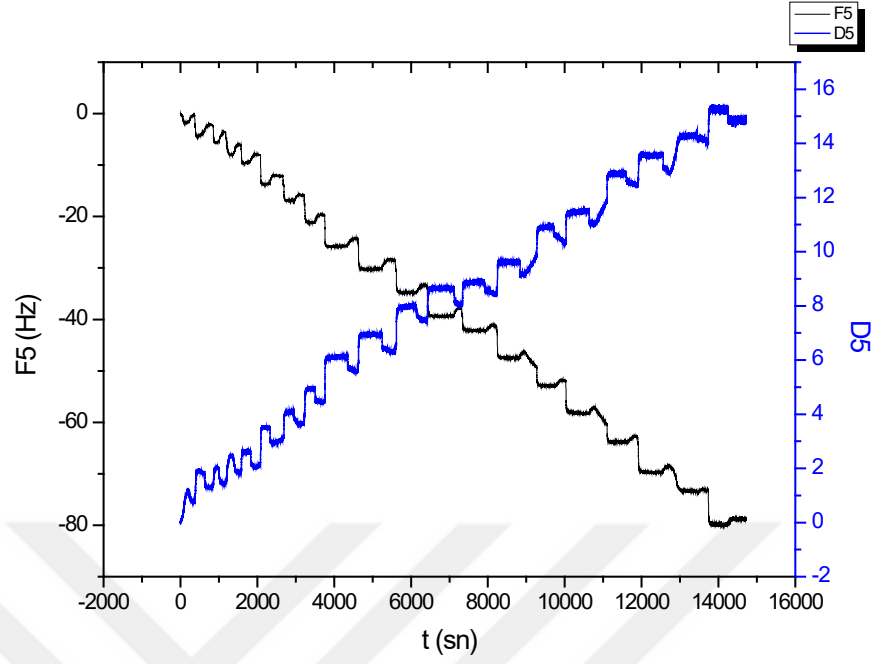


Şekil 4.19: (PAH/PVS)₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı.

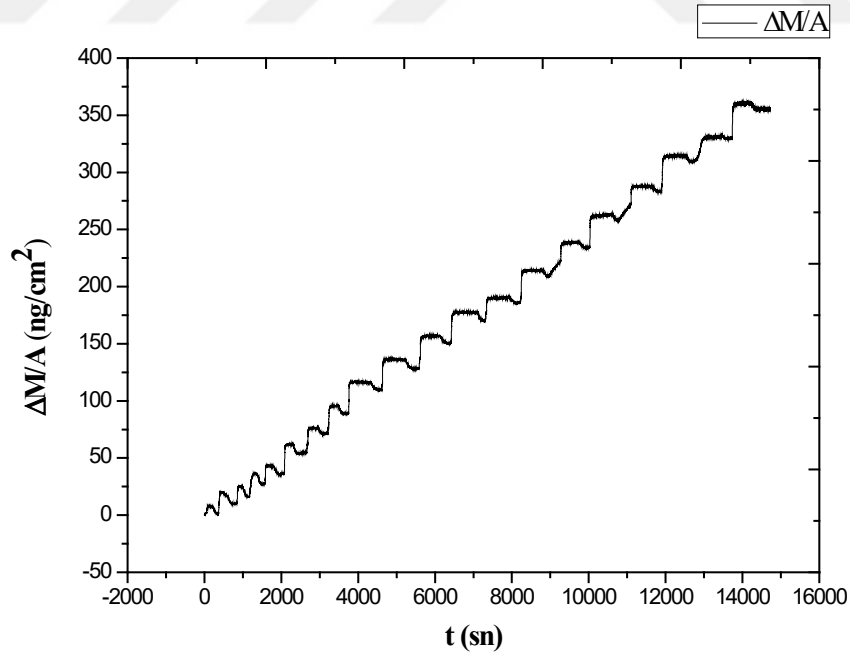
PAH/PVS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı aktif polielektrolit katmanın Şekil 4.18'de verilen QCM-D grafiğinde frekans değişiminin -120 Hz civarında olduğu tespit edilmiştir. Grafikten görüleceği üzere ilk birkaç çift tabakada frekans düşüşü şiddetli olup daha sonra şiddeti azalarak lineer biçimde frekanstaki düşüş devam etmiştir. Aslında QCM-D analizlerinde ilk birkaç çoklu tabakada frekans değişiminin görece düşük olması ve ardından ΔF 'in daha şiddetli bir şekilde azalması beklenmektedir. Ancak, deneme sonucunda elde edilen grafikte özellikle ilk birkaç tabaka için farklı bir şekilde geliştiği gözlenmiştir. Bu durumun üzerine kaplama yapılan altın sensör ile polielektrolit türünün etkileşimi veya kullanılan sensörün temizliğine bağlı olarak gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.

QCM-D tekniği ile viskoelastik özelliklerin tespitine yönelik çalışma ve raporlar bulunmakla birlikte genel yaklaşım elde edilen dissipasyon değeri 0 ile 10×10^{-6} değerleri arasında ise film rijit iken, 10×10^{-6} üzerindeki değerlerde ise hazırlanan filmin görece olarak daha esnek ve yumuşak olduğu düşünülmektedir. (PAH/PVS)₁₀ filminin dissipasyon değerinin 14×10^{-6} olarak bulunması sebebiyle hazırlanan filmin görece olarak esnek olduğu düşünülmektedir. Bu durumun başlıca nedeni PVS'in yüksek yük yoğunluğu nedeniyle daha sert ürünler vermesinin beklenmesine karşın katyonik polielektrolit olarak kullanılan PAH'ın düşük yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sauerbrey denklemi kullanılarak yüzeyin birim alanının başına adsorplanan kütle miktarı hesaplanmış ve yaklaşık 527 ng/cm^2 olarak saptanmıştır.

PAH ve PSS 'ten hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın QCM-D cihazındanda elde edilen frekans/dissipasyonun süreye bağlı değişimini gösteren grafik ise Şekil 4.20'de, Sauerbrey denkleminden hesaplanan birim cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı Şekil 4.21'de verilmiştir.



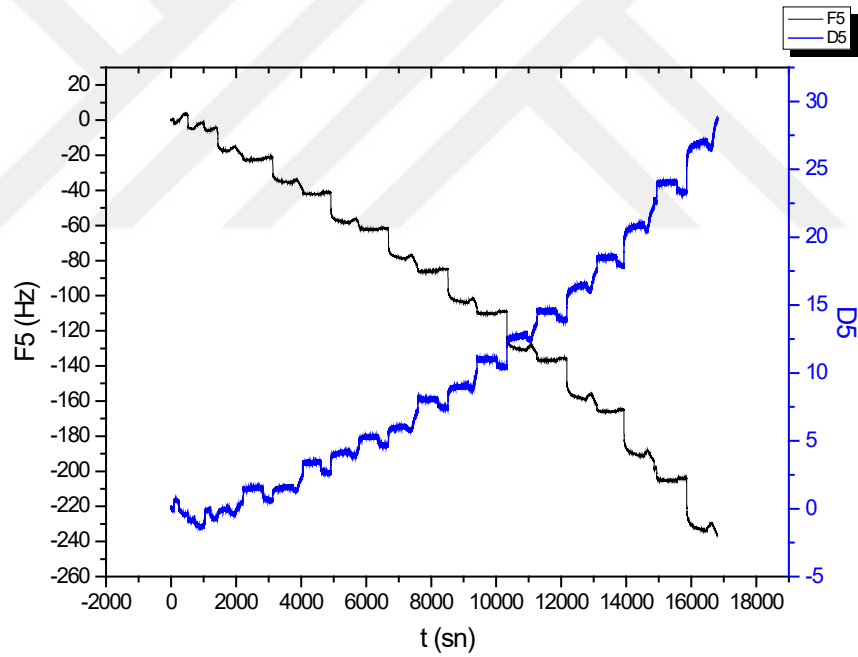
Şekil 4.20: (PAH/PSS)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.



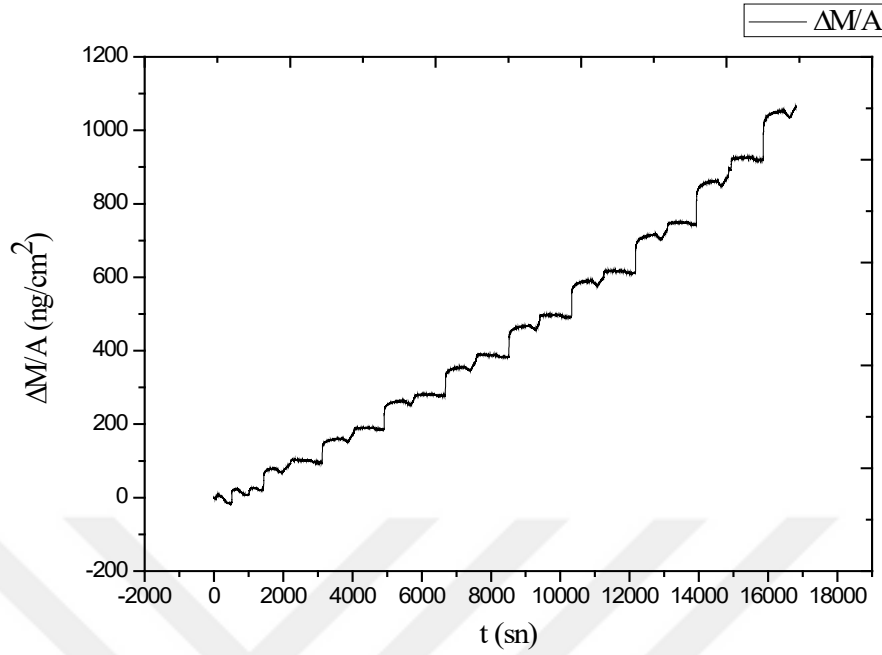
Şekil 4.21: (PAH/PSS)₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı.

Şekil 4.20’de verilen QCM-D grafiğinde (PAH/PSS)₁₀ filminin frekans değişiminin -80 Hz civarında olduğu ve frekans değişiminin artan tabaka sayısına bağlı olarak lineer bir şekilde düştüğü görülmektedir. Ayrıca, aynı grafikten görüleceği üzere (PAH/PSS)₁₀ filminin dissipasyon değerinin 15×10^{-6} olarak tespit edilmesi nedeniyle hazırlanan filmin esnek olduğu söylenebilmektedir. Bu durumun başlıca nedeni PAH ve PSS’in yük yoğunluklarının düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Sauerbrey denkleminde elde edilen birim alan başına adsorplanan kütle miktarı yaklaşık 356 ng/cm^2 olarak bulunmuştur.

PAH ve sPANi ’ten hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın QCM-D cihazında elde edilen frekans/dissipasyonun süreye bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 4.22’de Sauerbrey denkleminde hesaplanan birim cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.22: (PAH/sPANi)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.

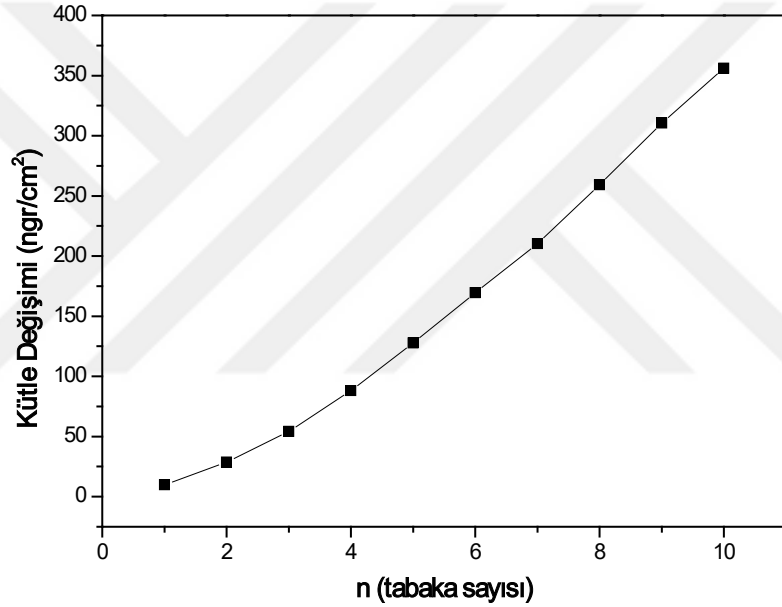


Şekil 4.23: (PAH/sPANi)₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı.

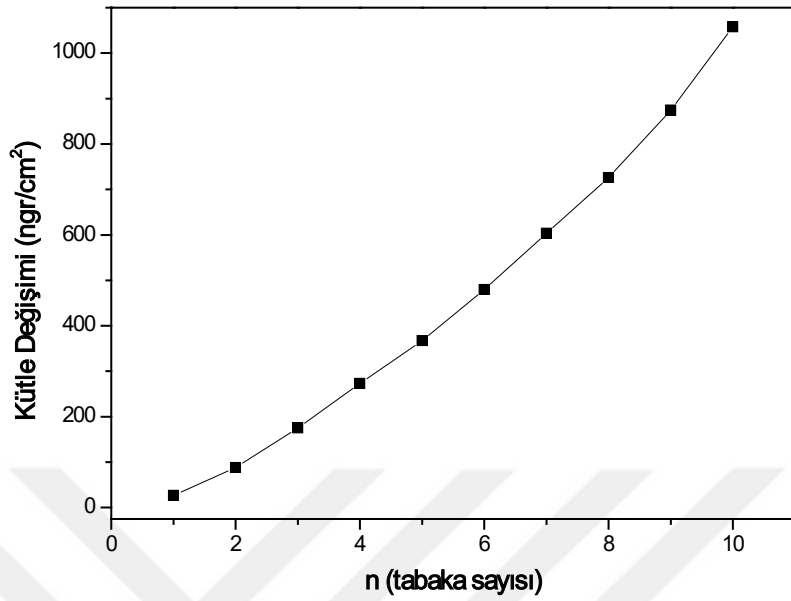
(PAH/sPANi)₁₀ filminin Şekil 4.22’de verilen QCM-D grafiğinde frekans değişiminin -236 Hz civarında olduğu ve frekans değişiminin (PAH/PSS)₁₀ filmine benzer şekilde artan tabaka sayısına bağlı olarak lineer bir şekilde düştüğü görülmüştür. Diğer bir ifadeyle PAH/sPANi polielektrolit çiftinin doğrusal olarak QCM-D sensörü üzerinde geliştiği tespit edilmiştir. (PAH/sPANi)₁₀ filminin dissipasyon değeri diğer polielektrolit çiftleri ile hazırlanan filmlerden daha yüksek olup 28×10^{-6} olarak bulunmuştur. Elde edilen bu yüksek dissipasyon değeri, alternatif polielektrolit olarak sentezlenen sPANi’nin tekrarlayan birim ünitelerdeki iyonize olabilen grup sayısının, bu ünitelerdeki C sayısına oranı esas alınarak hesaplanan yük yoğunluğunun ticari polielektrolitlere göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük yük yoğunluğunun yüksek dissipasyon değerine neden olması ile daha esnek bir film yapısı elde edildiği değerlendirilmiştir. Sauerbrey denkleminde elde edilen birim alan başına adsorplanan kütle miktarı ise Şekil 4.23’den görüleceği üzere yaklaşık 1057,9 ng/cm² olarak bulunmuştur.

Farklı anyonik polielektrolit tipleri ile gerçekleştirilen QCM-D analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.6’da verilmiştir. Tablodaki veriler karşılaştırıldığında, ticari olarak kullanılan PSS ve PVS polielektrolitlerin elektrostatik etkileşimine bağlı olarak yüzeye başarılı

bir şekilde kaplandığı ve yüzeyde oluşan polielektrolit kompleks kaplamanın polielektrolitlerin yapısına bağlı olarak kontrol edilebildiği tespit edilmiştir. Ticari bu ürünlerin yanı sıra sentezlenen sPANi ile gerçekleştirilen QCM-D analizlerinde de film oluşumunun lineer bir şekilde ilerlediği ve sPANi'nin diğer polielektrolitlere göre daha düşük yük yoğunluğu nedeniyle hem yüzeye daha fazla miktarda adsorbe olduğu hem de oluşan filmlerin diğer filmlere göre daha esnek yapıda olduğu tespit edilmiştir. PAH/PSS ve PAH/sPANi'den hazırlanan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi Şekil 4.24 ve 4.25 'de verilmiştir.



Şekil 4.24: (PAH/PSS)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.



Şekil 4.25: (PAH/sPANi)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.

Elde edilen QCM-D analiz sonuçlarından LbL çok tabakalı kompozit membranların nihai film kompozisyonlarının belirlenmesi için her bir çift tabakadaki pozitif ve negatif yüklü poliyonların adsorpsiyon miktarları belirlenerek toplam film kütlesindeki bileşimleri saptanmış ve Tablo 4.6’da sunulmuştur.

Tablo 4.6: Çok tabakalı filmlere ait frekans değişimi, dissipasyon değeri, adsorplanan madde miktarı ve oluşan filmin kompozisyonu.

Polielektrolit Çifti	Frekans Değişimi (Hz)	Dissipasyon $\times 10^6$	Adsorplanan Madde Miktarı (ng/cm ²)	Nihai filmin kompozisyonu (%)
PAH/PVS	-120	14	527	-----
PAH/PSS	-80	15	356	%45,3 PAH %54,7 PSS
PAH/sPANi	-236	28	1057,9	%27,1 PAH %72,9 sPANİ

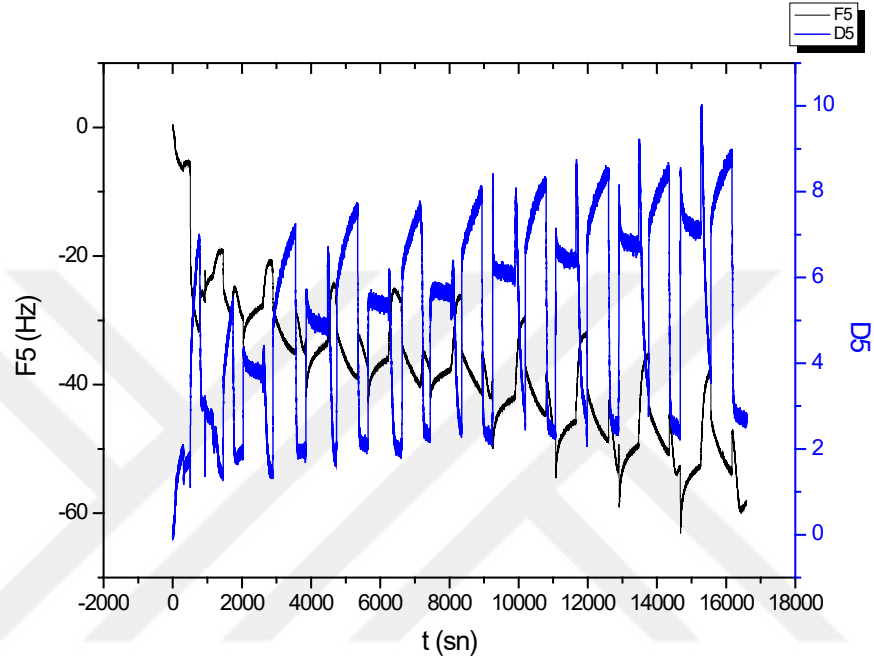
Buna göre tablodan görüleceği üzere anyonik polielektrolit olarak görece düşük yük yoğunluğuna sahip tez kapsamında sentezlenen sPANi kullanılması durumunda oluşan 10 çift tabakalı LbL kompozit filmin ağırlıkça %27,1 PAH ve %72,9 sPANi içerdiği belirlenmiştir. Oluşan filmin yaklaşık $\frac{3}{4}$ 'ünün sPANi içermesi yukardaki açıklamalarda da ifade edildiği üzere sPANi'nin düşük yük yoğunluğuna bağlı olarak PAH'ın iyonize olan pozitif yüklerini dengelemek için daha fazla miktarda sPANi'nin yüzeye adsorbe olmasıyla açıklanabilmektedir. Bu açıklamalarımızı destekler şekilde PAH/PSS'ten hazırlanan diğer bir LbL kompozit filmin birbirlerine yakın sayılabilecek yük yoğunlukları nedeniyle oluşan nihai filmin ağırlıkça bileşiminde de kısmen benzer oranlarda yer aldığı hesaplanmıştır. Buna göre PAH/PSS'ten hazırlanan ilgili filmin %45,3 oranında PAH ve %54,7 oranında PSS içerdiği saptanmıştır. Diğer taraftan bir başka çalışmada PAH/PVS'den hazırlanan çok tabakalı filmin QCM-D analizi ile kütle değişimi incelenmesine karşın kütle birikimlerinin birbirine oldukça yakın ve belirlenemeyecek şekilde içiçe geçmesi nedeniyle ilgili bu polielektrolit çiftlerinden hazırlanan nihai filmin kompozisyonunun hesaplanması uygun bulunmamıştır.

4.3.2. Katalizör İçeren Çok Tabakalı Filmlerin QCM-D Sistemi ile İncelenmesi

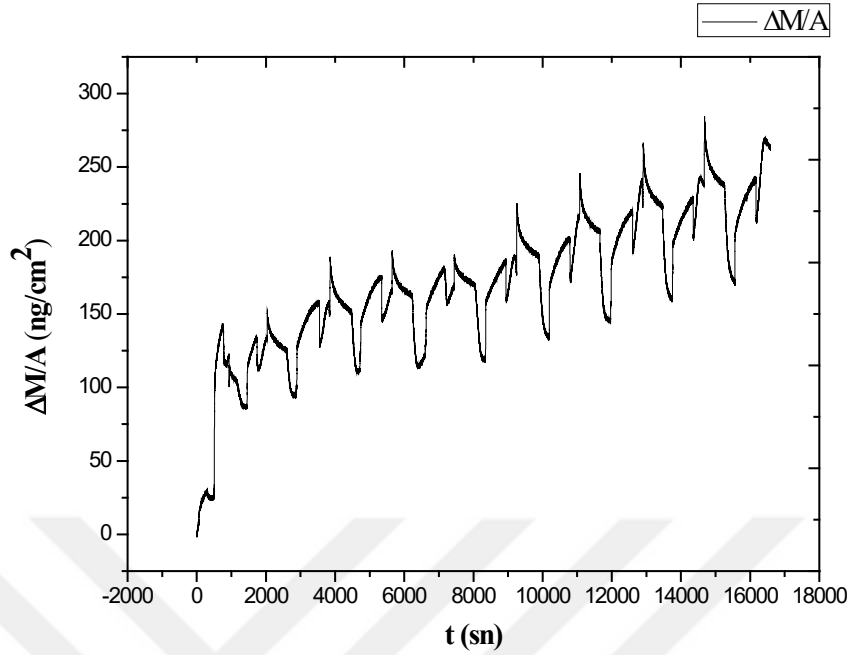
Tez kapsamında hazırlanan KKM'larda LbL tabakalar içerisine yüklenen katalizör miktarının farklı bir yaklaşım ile tespit edilmesi için QCM-D sistemi ile ölçümler yapılmıştır. Bu çalışmaların temel amacı, katalizör içeren anyonik polielektrolitlerin QCM-D sistemi ile incelenmesi ve bu sistem ile elde edilen sonuçların yakıt hücresi (DMYH ve PEMYH) uygulamaları ile ilişkilendirilmesidir. Bu amaç doğrultusunda, hücre performans testleri için hazırlanan KKM'da yüzeye kaplamadan sonra indirgeme yapılarak Pt katalizör haline getirdiğimiz hekzakloroplatinik (H_2PtCl_6) asit anyonik polielektrolit çözeltilerine ilave edilerek QCM-D analizi ile Pt asit tuzu içeren kompozit çoklu tabakaların destek üzerinde gelişimi ve kaplanan tabakaların viskoelastik özellikleri frekans/dissipasyon ölçümleri ile takip edilmiştir. Ayrıca, Sauerbrey denklemi kullanılarak birim cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarları da hesaplanmıştır.

Katalizör içermeyen çoklu tabakalar için yapılan QCM-D analizleri ile karşılaştırma yapmak amacıyla katyonik polielektrolit olarak PAH, anyonik polielektrolit olarak H_2PtCl_6 içeren PSS, PVS ve sPANi olmak üzere 3 farklı polielektrolit kullanılmıştır.

PAH ve PVS+H₂PtCl₆'ten hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın QCM-D cihazından elde edilen frekans/dissipasyonun süreye bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 4.26'de, Sauerbrey denkleminde hesaplanan birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı Şekil 4.27'de verilmiştir.



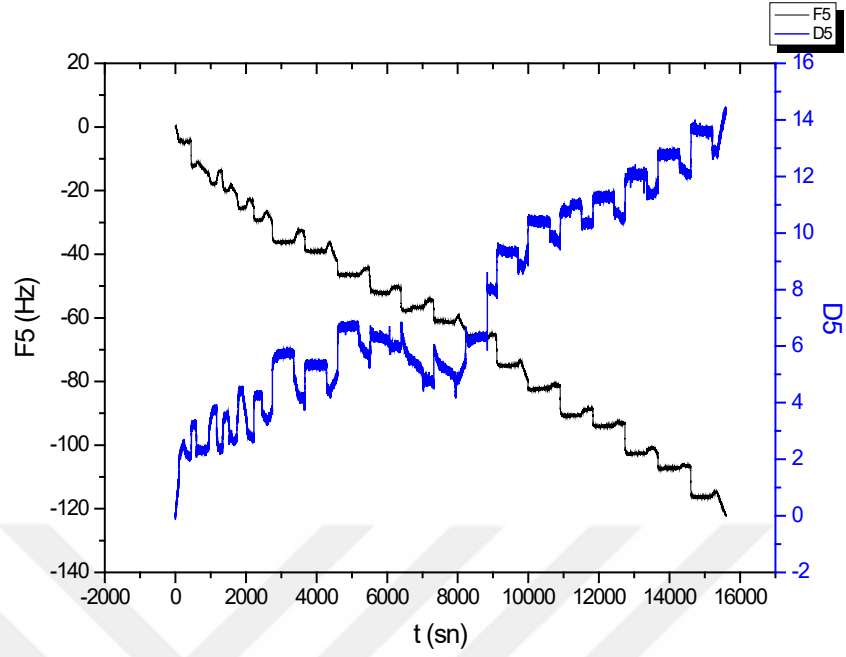
Şekil 4.26: (PAH/PVS+H₂PtCl₆)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.



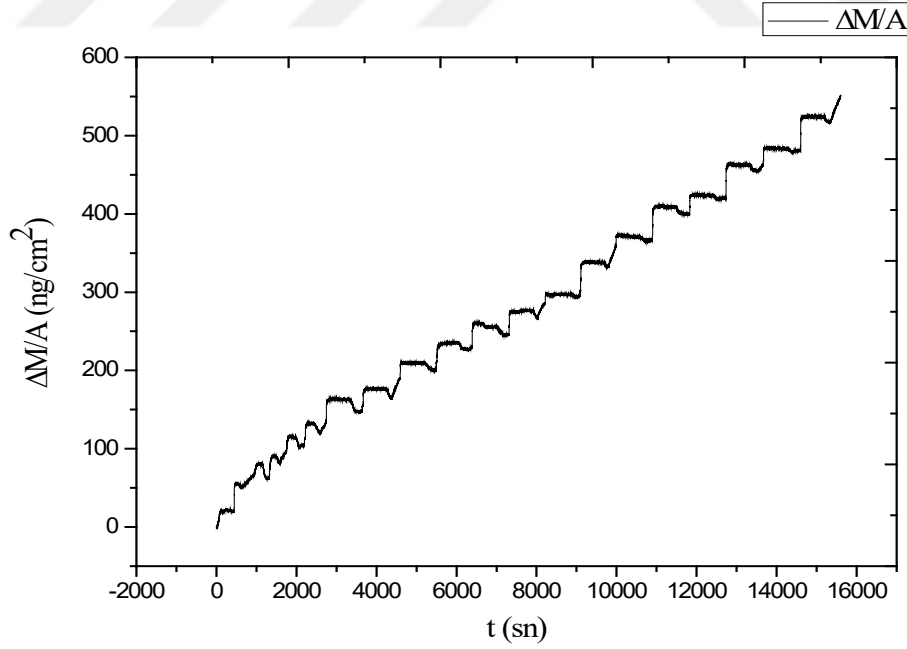
Şekil 4.27: (PAH/PVS+H₂PtCl₆)₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı.

(PAH/PVS+H₂PtCl₆)₁₀ filminin Şekil 4.26’da verilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği incelendiğinde frekans değişimi -60 Hz civarında ve heksakloroplatinik asit içeren filmin dissipasyon değeri ise 6×10^{-6} olarak tespit edilmiştir. Literatürdeki genel yaklaşıma göre $0-10 \times 10^{-6}$ değerleri arasındaki dissipasyon değerlerine sahip filmler rijit yapıda kabul edildikleri için hazırlanan filmin sert yapıda olduğu düşünülmektedir. PVS’in yüksek yük yoğunluğu nedeniyle oluşacak LbL çok tabakalı ürünlerin daha sert olması beklenen bir durumdur. Ancak, heksakloroplatinik asit içermeyen PVS ve düşük yük yoğunluklu PAH ile birlikte hazırlanan filmlerin daha esnek bir yapıya sahip olmasına rağmen, H₂PtCl₆ katalizörünün varlığında daha sert film yapısı elde edilmiştir. Grafikten görüleceği üzere diğer polielektrolitler ile kıyaslandığında artan tabaka sayısına bağlı olarak frekans değişimi ilk birkaç tabaka dışında lineer bir şekilde gerçekleşmiştir. Sauerbrey denkleminde elde edilen birim alan başına adsorplanan kütle miktarı yaklaşık 260 ng/cm² olarak bulunmuştur.

PAH ve PSS+H₂PtCl₆’ten hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın QCM-D cihazında elde edilen frekans/dissipasyonun süreye bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 4.28’de, Sauerbrey denkleminde hesaplanan birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı ise Şekil 4.29’da verilmiştir.



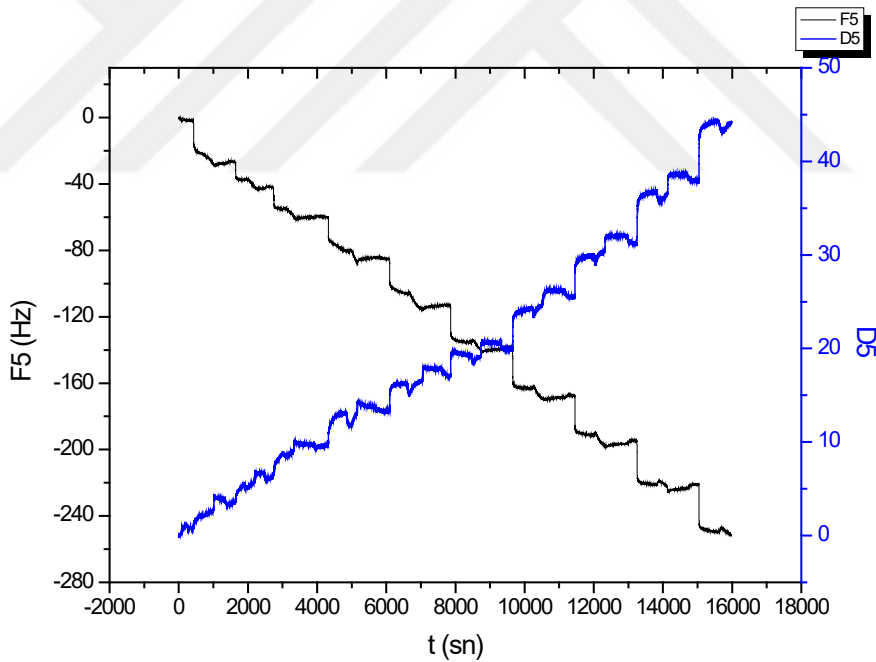
Şekil 4.28: (PAH/PSS+H₂PtCl₆)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.



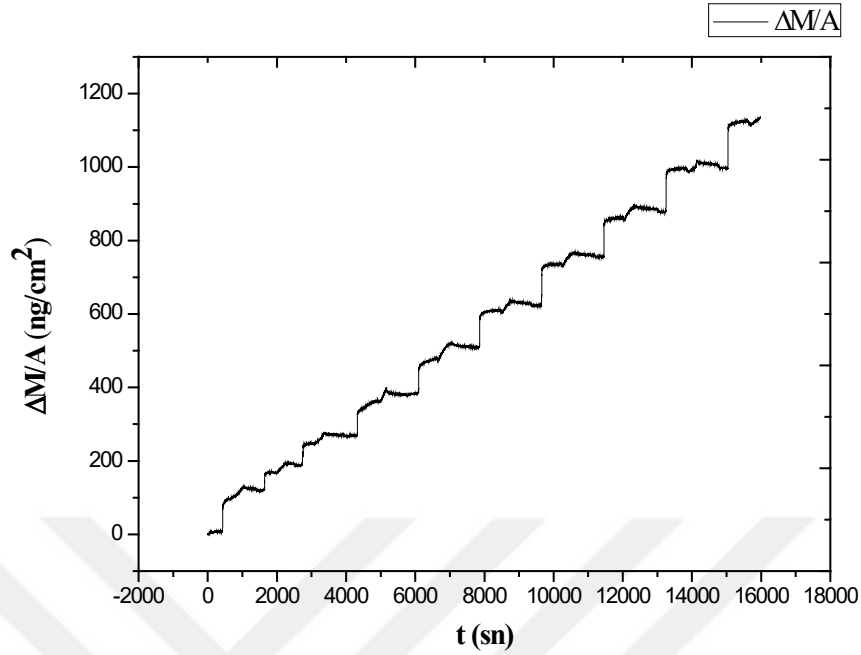
Şekil 4.29: (PAH/PSS+H₂PtCl₆)₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı

(PAH/PSS+H₂PtCl₆)₁₀ filminin Şekil 4.28’de verilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği incelendiğinde frekans değişiminin -120 Hz civarında olduğu, frekans değişiminin artan tabaka sayısına bağlı olarak lineer bir şekilde düştüğü görülmektedir. 15×10^{-6} olarak tespit edilen dissipasyon değeri nedeniyle (PAH/PSS+H₂PtCl₆)₁₀ filminin (PAH/PVS+H₂PtCl₆)₁₀ filmine göre daha esnek yapıda olduğu söylenebilir. Bu durumun başlıca nedeninin, PSS’in yük yoğunluğunun PVS’e göre daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sauerbrey denkleminde elde edilen birim alan başına adsorplanan kütle miktarı yaklaşık 522 ng/cm² olarak bulunmuştur (PVS’in yük yoğunluğu: 1/2, PSS’in yük yoğunluğu: 1/8).

PAH ve sPANi+H₂PtCl₆’ten hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın QCM-D cihazından elde edilen frekans/dissipasyonun süreye bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 4.30’da, Sauerbrey denkleminde hesaplanan birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı ise Şekil 4.31’de gösterilmiştir.



Şekil 4.30: (PAH/sPANi+H₂PtCl₆)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği.



Şekil 4.31: (PAH/sPANi+H₂PtCl₆)₁₀ ile oluşturulan aktif tabakada zamana karşı birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı.

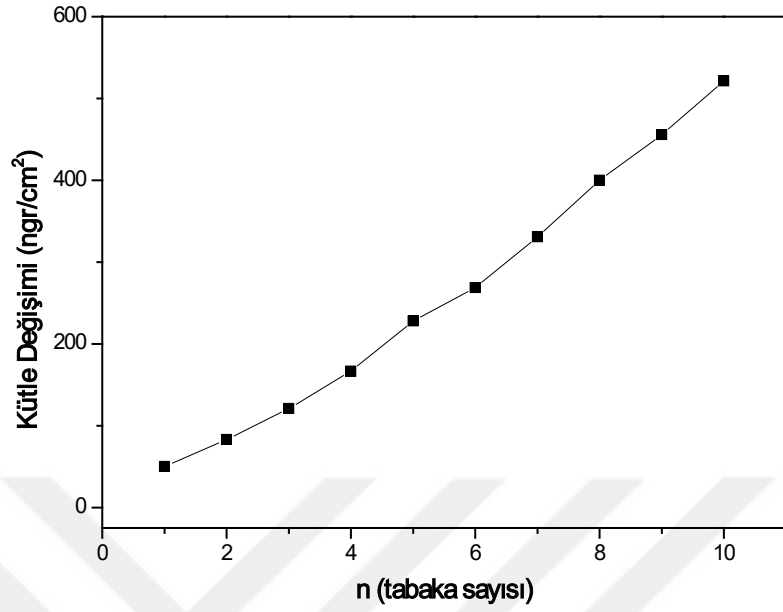
PAH/PSS çifti ile hazırlanan LbL çok tabakalı filme benzer şekilde (PAH/sPANi+H₂PtCl₆)₁₀ filminin frekans değişiminin artan tabaka sayısına bağlı olarak lineer bir şekilde düştüğü ve frekans değişiminin -250 Hz civarında olduğu tespit edilmiştir. Filme ait dissipasyon değerinin ise 45×10^{-6} olarak bulunması nedeniyle hazırlanan filmin oldukça esnek yapıda olduğu söylenebilmektedir. Esnek yapıda film elde edilmesinin temel nedeninin, özellikle sPANi'nin kullanılan anyonik polielektrolit türleri arasında daha düşük yük yoğunluğuna sahip olması şeklinde değerlendirilmiştir. Sauerbrey denkleminde elde edilen birim alan başına adsorplanan kütle miktarı ise yaklaşık 1117 ng/cm² olarak bulunmuştur.

Hekzakloroplatinik asit katalizörü içeren farklı anyonik polielektrolit tipleri ile gerçekleştirilen QCM-D analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir.

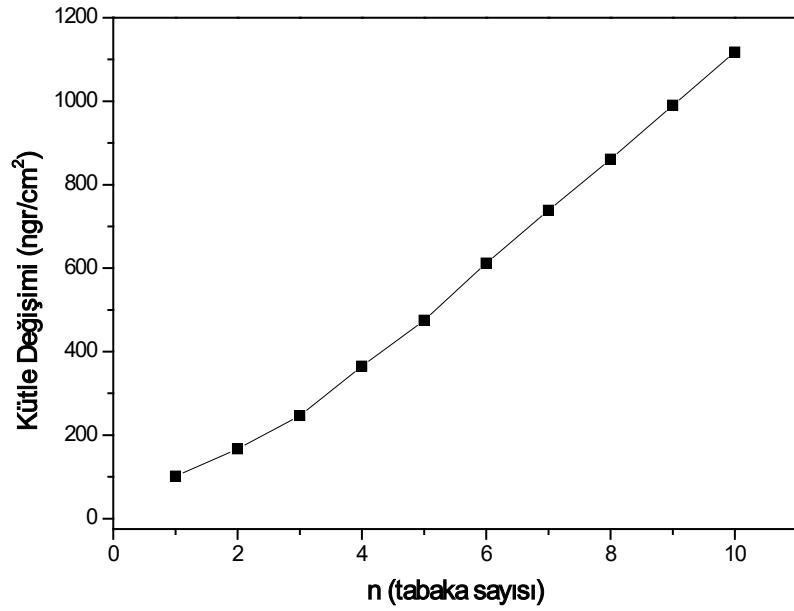
Tablo 4.7: Katalizör içeren çok tabakalı filmlere ait frekans değişimi, dissipasyon değeri ve adsorplanan madde miktarları.

Polielektrolit Çifti	Frekans Değişimi (Hz)	Dissipasyon $\times 10^6$	Adsorplanan Madde Miktarı (ng/cm ²)	Nihai filmin kompozisyonu (%)
PAH/PVS+H ₂ PtCl ₆	-60	6	260	-----
PAH/PSS+H ₂ PtCl ₆	-120	15	522	% 44 PAH %56 PSS+ H ₂ PtCl ₆
PAH/sPANi+H ₂ PtCl ₆	-250	45	1117	%16 PAH %84 sPANi+H ₂ PtCl ₆

QCM-D çalışmalarında katalizör içermeyen polielektrolitlerden hazırlanan LbL çok tabakalı filmlerin gelişimi ve QCM-D sensör üzerine adsorpsiyonunun incelenmesinin yanı sıra katalizör kaynağı olarak hekzakloroplatinik asit içeren anyonik polielektrolitten hazırlanan çok tabakalı filmlerin de tabaka gelişimleri artan kaplama sayısına bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.32 ve 4.33’de verilmiştir. Buna göre; 10 çift tabakalı PAH/PSS+H₂PtCl₆ ve PAH/sPANi+H₂PtCl₆ filmlerin tabaka gelişimlerinin lineer olarak geliştiği ve bu durumun katalizör içermeyen polielektrolitlerden hazırlanan filmlerinkine benzer olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, LbL çok tabakalı filmlerde tabaka gelişiminin artan kaplama sayısına bağlı olarak lineer değişimi literatürle de uyumludur.



Şekil 4.32: (PAH/PSS+H₂PtCl₆)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.



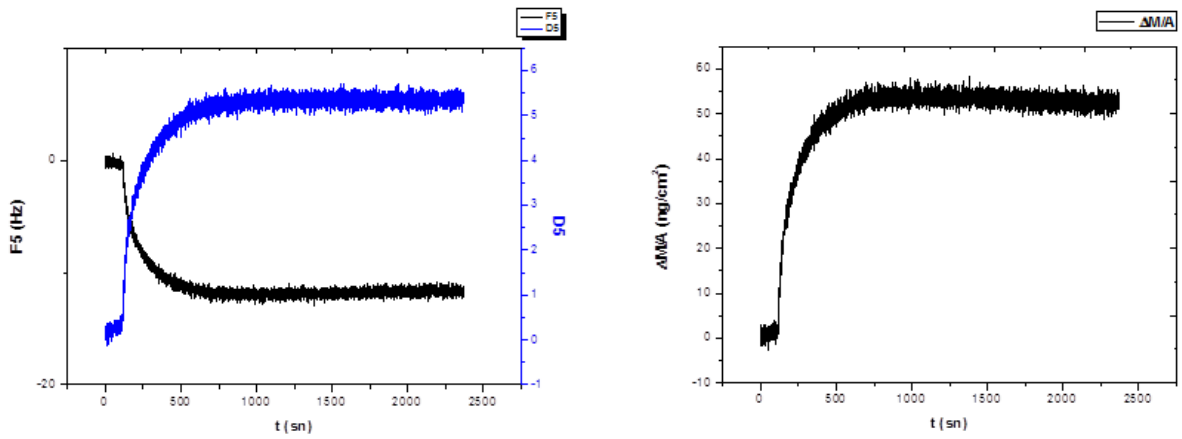
Şekil 4.33: (PAH/sPANi+H₂PtCl₆)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan LbL filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde kütle birikiminin değişimi.

Hekzakloroplatinik asit içeren anyonik polielektrolitlerden hazırlanan LbL çok tabakalı filmin lineer gelişiminin yanı sıra bu filmlerin nihai kompozisyonları elde edilen QCM-D analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Bu kapsamda, negatif yüklü polielektrolit olarak hekzakloroplatinik asit içeren PSS'in PAH ile elektrostatik etkileşimi ile oluşan LbL filmin toplam kütesinin 522 ng/cm^2 olduğu ve söz konusu toplam kütenin %56'sının (yaklaşık 290 ng/cm^2) PSS+ H_2PtCl_6 geri kalan %44'lük kısmı ise PAH'tan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Birim kütle başına değerlendirme yapmanın QCM-D analizinde kullanılan sensörlerin hassasiyet ve tipine bağlı olarak değişiklik gösterebileceği düşünüldüğünden karşılaştırmaların oluşan nihai LbL filmlerin kompozisyonları üzerinden yapılmasının daha uygun ve sağlıklı olacağı değerlendirilmiştir. Bu sebeple, QCM-D analizlerinde elde edilen sonuçlardan hesaplanan final film kompozisyonları polielektrolit içerisindeki hekzakloroplatinik asit varlığına bağlı olarak ayrıca tartışılmıştır. Bu bağlamda hekzakloroplatinik asit içermeyen PAH/PSS'ten hazırlanan ve sonuçları yukarıda sunulan yaklaşık %45,3 PAH ve %54,7 PSS içeriği, anyonik polielektrolit çözeltisi olarak PSS+ H_2PtCl_6 kullanılması durumunda ağırlıkça yaklaşık %44 PAH ve %56 PSS+ H_2PtCl_6 'den oluşacak şekilde değişmektedir. Katalizör kaynağı olarak platin tuzu kullanılarak hazırlanan LbL filmin gerek toplam kütesindeki gerekse adsorplanan anyonik polielektrolit kütesindeki kısmi artışın nedeninin LbL film oluşumu sırasında hekzakloroplatinik asitin de PAH ile elektrostatik bağ yaparak yapıya katılması şeklinde yorumlanmıştır. Diğer bir çalışmada tez kapsamında sentezlenen sPANi ile aynı miktarda hekzakloroplatinik asit içeren negatif yüklü poliiyonun kullanılması ile hazırlanan LbL filmin kompozisyonu belirlenmiştir. Buna göre, toplam kütesi 1118 ng/cm^2 olan (PAH/sPANi+ H_2PtCl_6)₁₀ filminin ağırlıkça %84'ü (940 ng/cm^2) sPANi'den, geri kalan %16'lık kısmı ise (178 ng/cm^2) PAH'tan oluşmaktadır. Söz konusu bu sonuç, yukarıda açıklanan hekzakloroplatinik asit içeren anyonik polielektrolitten hazırlanan LbL filmde hekzakloroplatinik asidin yapıda yer aldığını ve yüzeye adsorbe olduğu şeklinde açıklanabilmektedir. Ayrıca, hekzakloroplatinik asit içermeyen PAH/sPANi'den hazırlanan LbL 10 tabakalı filme göre platin tuzunun da anyonik polielektrolit çözeltisinde yer alması durumunda nihai filmdeki sPANi miktarının ağırlıkça yaklaşık %73'ten %84'e yükseldiği tespit edilmiştir.

4.3.3. DMYH Uygulamaları için QCM-D Sistemi Çalışmaları

DMYH uygulamalarında yakıt olarak kullanılan metanolün aktif tabakaya etkilerinin incelenmesi amacıyla, öncelikle QCM-D altın sensörü üzerinde PAH ve PSS

polielektrolitlerinden 10 tabakanın oluşumu sağlanmış, ardından 1M metanol çözeltisi sürekli olarak hazırlanan bu aktif tabaka üzerinden geçirilerek frekans ve dissipasyon değişimleri gözlenmiştir. Ayrıca, frekans değişimine bağlı olarak hazırlanan aktif tabakanın metanol çözeltisi geçirilmesiyle birlikte bozunup bozunmadığı hakkında bilgi edinilmiştir. Bu amaçla, literatürde herhangi bir standart olmamakla birlikte kaplanan aktif tabakanın metanol ile muamele sonrasında kütlece %10'un üzerinde kayba uğradığı durumlarda tabaka degradasyonu olduğu sonucuna ulaşılabileceği yaklaşımı kabul edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen 10 çift tabakalı PAH/PSS ile hazırlanan ince filmin metanol ile muamelesi sonrası alan başına kütle değişim-süre ve frekans-dissipasyon değişim grafikleri Şekil 4.34'de verilerek oluşan tabakanın metanol yüklemesine karşı direnci gösterilmiştir.



Şekil 4.34: (PAH/PSS)₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın (a) metanol yüklemesi için zamana karşı frekans ve dissipasyon grafiği ve (b) birim cm² alan başına adsorplanan madde miktarı.

Şekil 4.34'den görüleceği üzere 1M metanol çözeltisinin (PAH/PSS)₁₀ film tabakasının üzerinden geçirilmesiyle öncelikle kütlenin çok az miktarda arttığı ve herhangi bir tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği, ayrıca zamana bağlı olarak belirli bir süre sonunda adsorplanan madde miktarının sabitlendiği ve herhangi bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan bu deneme ile LbL yöntemi ile modifikasyon sonucu hazırlanan KKM'lar, DMYH uygulamalarında kullanıldığı durumda metanolün polielektrolit tabakalar üzerinde herhangi bir yıkım etkisi yaratmayacağı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, yukarıdaki şekilden LbL filmin dissipasyon değerinin metanol geçirilmesi ile birlikte artış gösterdiği ve belli bir süre sonunda dengeye ulaşarak yaklaşık $5,5 \times 10^{-6}$ değerine geldiği gözlenmiştir. Bu durum, metanolün oluşan

LbL çok tabakalı filmi şişirici yönde etki yaptığı ancak çok tabaka bütünlüğünü bozacak herhangi bir etki yaratmadığı şeklinde değerlendirilmiştir.

4.4. KKM İLE YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMALARI

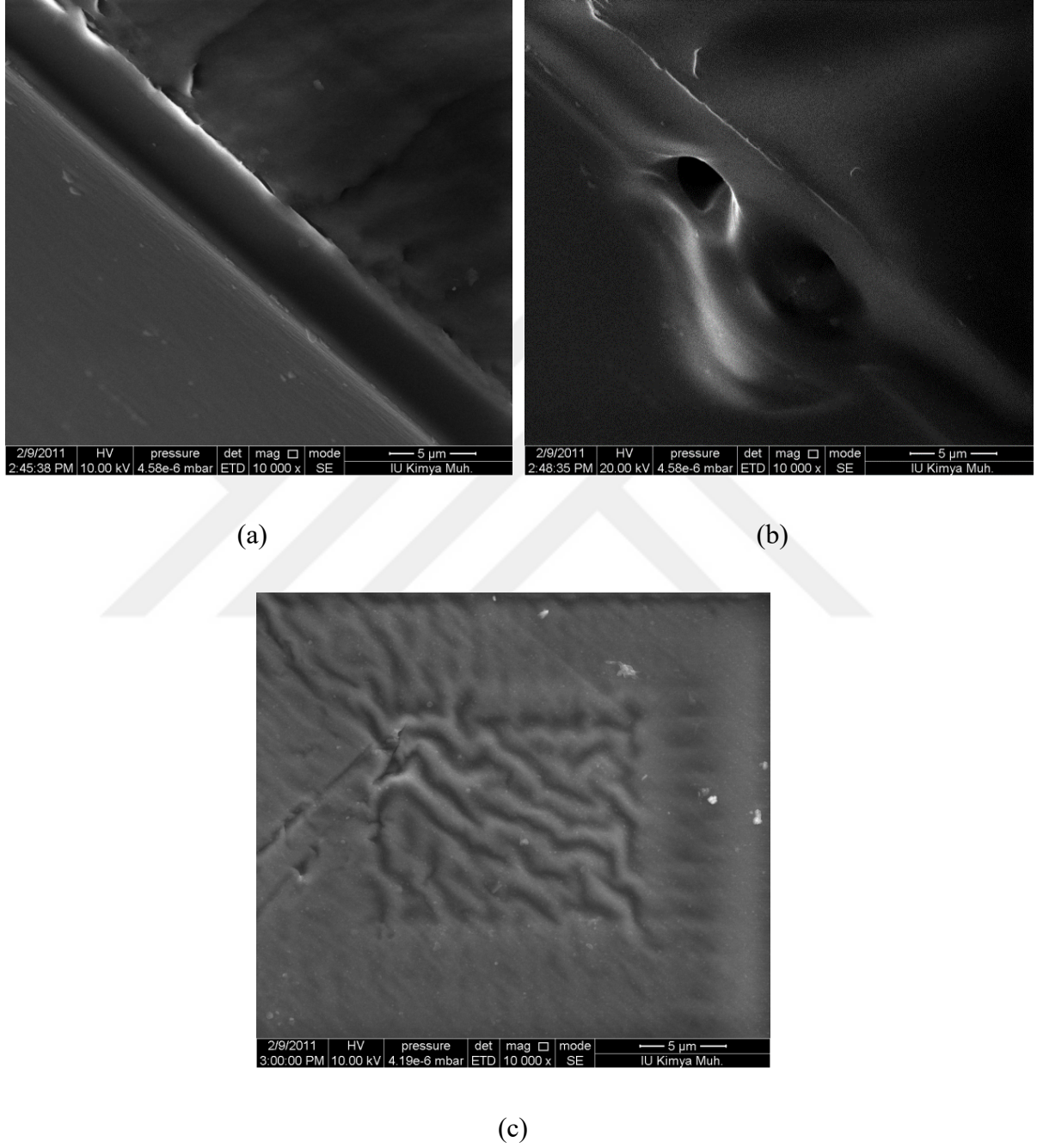
Tez kapsamında PEMYH performans kriterlerini önemli ölçüde etkileyen KKM ve MEY hazırlama tekniklerinin geliştirilmesi ve yeni bir yöntem ile hazırlanacak MEY yapıları ile oluşturulan tek hücrelerin performans özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, öncelikle literatürde bilinen farklı yöntemlerin modifiye edilmesi ile türetilen dört farklı yöntem kullanılarak LbL tekniği ile KKM'ların hazırlanması ve hücre performans kriterine bağlı olarak bu metotlardan en uygun olanın seçilmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bölüm 3.3.'de detayları verilen yöntemler kullanılarak farklı polielektrolit, farklı katalizör ajanı ve farklı tabaka sayısında KKM'lar hazırlanmış ve performans kriterine bağlı olarak KKM hazırlanması için en uygun yöntem, optimize tabaka sayısı ve polielektrolit türünün belirlenmesi için gerekli analizler gerçekleştirilmiştir. LbL yöntemi ile KKM'ların hazırlanması için yürütülen çalışmalarda kontrollü daldırma cihazıyla ve optimum daldırma hızı ile (50 mm/dk. hız) membranlar hazırlanmıştır.

4.4.1. Farklı Yöntemler ile Hazırlanan KKM'ların Karakterizasyonu ve Hücre Performans Testleri

4.4.1.1. Tabaka Gelişiminin ve Yüklenen Katalizör Miktarının İncelenmesi

Literatürde mevcut yöntemlerin modifiye edilmesi ile geliştirilen 4 farklı KKM hazırlama yöntemi içerisinde öncelikle Yöntem 1 olarak adlandırılan ve P.T. Hammond tarafından bildirilen LbL film içerisinde Pt tuzunun indirgenmesi yöntemi tercih edilmiştir [106]. Bu yöntemde öncelikle yüzeyi kimyasal yöntem ile hidrofilize edilen Nafion®117 membran ve 10^{-2} monomol PAH/PSS polielektrolit çözeltileri kullanılarak LbL yöntemi ile 20 çift tabakalı kompozit membran yapısı elde edilmiştir. Takiben çok tabakalı kompozit membran sırasıyla 10 mM H_2PtCl_6 çözeltisine ve pH=2,5 olan saf suya 10 dakika süreyle daldırılarak LbL ince film içerisinde kompleks oluşturmamış $PtCl_6^{2-}$ tuzları uzaklaştırılmıştır. Kompleks oluşturmamış $PtCl_6^{2-}$ tuzlarının uzaklaştırılmasından sonra ise LbL ince film içerisinde tutulmuş olan tuz yapısının metalik formdaki Pt'a indirgenmesi için kompozit membran 2mM $NaBH_4$ (pH= 4) çözeltisine 10 dakika süreyle daldırılmış ve takiben 1M HCl çözeltisi ile 10 dakika boyunca muamele edilmiştir.

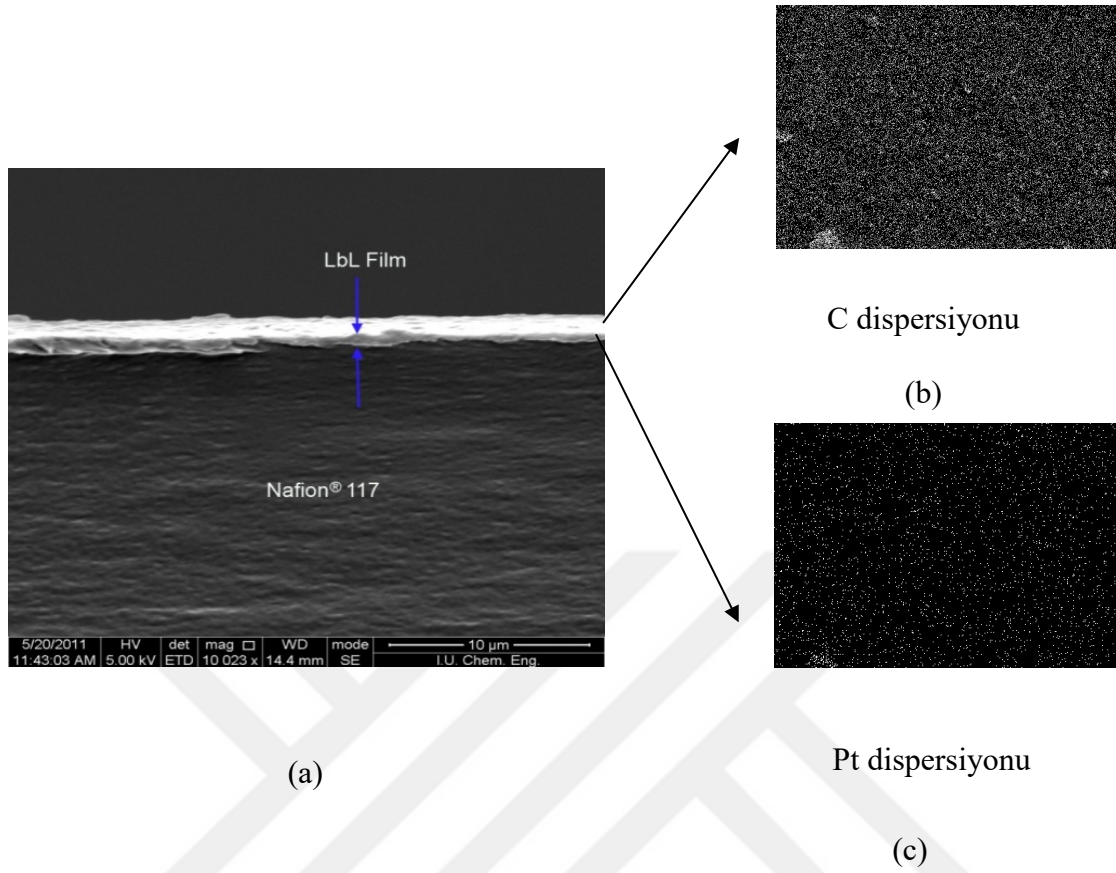
Yöntem 1 ile hazırlanan KKM'nin karakterize edilmesi amacıyla öncelikle yapıya katılan Pt miktarının belirlenmesi için FE-SEM cihazı ile EDAX analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35: Yöntem 1 ile hazırlanmış (PAH/PSS)₂₀ esaslı KKM'nin SEM görüntüleri. (a) Kesitten membran destek üzerinde çok tabakalı oluşumun görünümü (b) SEM-EDAX analizi için kesitten ve (c) yüzeyden elektron gönderilmesinden sonra kompozit membranda gözlenen deformasyonlar.

Şekil 4.30’da verilen SEM görüntülerinde açıkça görüleceği üzere SEM-EDAX analiziyle LbL çoklu tabakalardaki Pt miktarının tespit edilmesi için yapılan analiz sırasında membran yapısında bozulmalar meydana gelmiş ve Pt miktarı EDAX yöntemiyle tayin edilememiştir. Bu sebeple, Pt miktarının tespit edilmesi amacıyla Yöntem 1 ile hazırlanmış (PAH/PSS)₂₀ esaslı KKM’in ICP-MS analizi gerçekleştirilmiş ve 0,661 mg/kg metalik Pt tespit edilmiştir. Yüzeye yüklenen Pt miktarının üstün hücre performansı elde edilmesi için yeterli olmayacağı düşünülerek Pt miktarının artırılması amacıyla yüzeye kaplanan tabaka sayısı artırılarak 100-300 çift tabakalı KKM’lar hazırlanmış ve performans testleri gerçekleştirilmiştir. Yöntem 1 ile hazırlanmış (PAH/PSS)₂₀₀ esaslı KKM’in tek hücre performans testinde güç yoğunluğu değerinde herhangi bir artış gözlenmemiştir. Bu durumun, membran yüzeyinde artan tabaka sayısı ile birlikte yüzeyde oluşan daha kalın film yapısının yakıt olarak kullanılan gazların katalizör yüzeyine ulaşmasını engellemesi ve elektrot-elektrolit etkileşimini ortadan kaldırması nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunun üzerine artan tabaka sayısı ile elde edilen düşük güç yoğunluğu nedeniyle KKM hazırlanması için yapılan çalışmalarda çoklu film tabakalarının ince olarak tasarlanması gerektiği ve tabakaların kalınlığı artırılmaksızın içerisindeki Pt yükleme miktarının yükseltilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

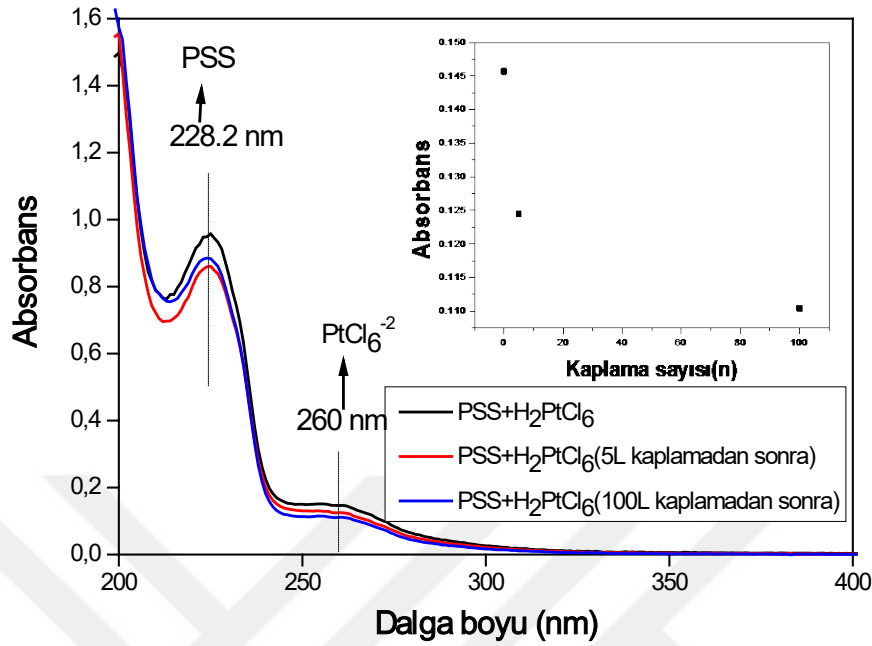
Yöntem 1’de hazırlanan LbL çok tabakalı filme yüklenen Pt miktarının tespiti için SEM-EDAX analizi sırasında yüzeye uygulanan yüksek gerilimin membran yapısında bozulmaya neden olması sebebiyle FE-SEM analizleri öncesinde numunelerin üzerine kalın bir altın tabakası kaplanarak analizlere devam edilmiştir. Yöntem 2’ye göre (PAH/PAMPSA-Hispec 3000)₂₀ polielektrolit çifti ile hazırlanan KKM’in SEM görüntüsü ve LbL film içerisindeki karbon ve Pt dispersiyonu Şekil 4.36’de sunulmuştur.



Şekil 4.36: Yöntem 2'ye göre hazırlanmış (PAH/PAMPSA-Hispec 3000)₂₀ esaslı KKM'nın SEM görüntüsü. (a) Kesitten membran destek üzerinde çok tabakalı oluşumun görünümü, (b) LbL film içerisindeki C ve (c) Pt dispersiyonu.

Şekil 4.36'da verilen kesit görüntüsünde Nafion membran yüzeyine polielektrolit çift tabakaların kaplandığı netbir şekilde görülmektedir. 20 çift tabakalı filmin kalınlığı 160-170 nm ve buna karşılık her bir çift tabaka kalınlığı yaklaşık 8 nm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, aynı kesit alanı içerisindeki Pt ve C dispersiyonunun homojen bir şekilde sağlandığı SEM görüntüsünde verilmiştir.

Kaplanan tabaka sayısı ile yüzeye yüklenen Pt miktarı arasındaki ilişkinin incelenmesi için (PAH/PSS+H₂PtCl₆) polielektrolit çifti kullanılarak Yöntem 3'e göre KKM'lar hazırlanmıştır. Hazırlanan KKM'larda tabaka gelişiminin takip edilmesi amacıyla 10⁻² mol ve pH=1.8 olan anyonik polielektrolit çözeltisinin (PSS+H₂PtCl₆) UV-vis spektroskopi analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen absorbans grafiği Şekil 4.37'de sunulmuştur.



Şekil 4.37: Nafion 117 membran üzerine 5 ve 100 tabaka kaplamadan sonra PSS+H₂PtCl₆ çözeltisinin UV-vis spektrası.

Literatürdeki çalışmalarda belirtildiği üzere PSS'in sodyum tuzu ve PtCl₆⁻² anyonunun absorbans pikleri sırasıyla 228 nm ve 260 nm'de görülmektedir [122]. Şekil 4.37'de verilen UV spektrası incelendiğinde, PtCl₆⁻² anyonuna atfedilen absorbans değerinin (260 nm) kaplanan tabaka sayısındaki artış ile azaldığı görülmektedir. Absorbans pikinde görülen bu düşüş, membran yüzeyine kaplanan PtCl₆⁻² tuzunun miktarındaki artışı ve dolayısıyla ince film tabakası içerisindeki Pt miktarındaki artışı göstermektedir. Ancak, Şekil 4.32'de verilen tabaka sayısı-absorbans grafiğinden de görüleceği üzere LbL filmdeki platin yüklemesindeki bu artış lineer bir şekilde gerçekleşmemektedir. Bu sonuç, çoklu tabakalar içerisinde tutulan katalizör miktarının kaplanan tabaka sayısına lineer bir şekilde bağlı olmadığını göstermektedir.

LbL çoklu tabakalara yüklenmiş katalizör miktarının belirlenmesi amacıyla SEM ve UV analizlerine ek olarak, 1. yöntemle göre 10 ve 30 dak indirgenme zamanı kullanılarak hazırlanmış KKM'lerin ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. LbL film içerisinde NaBH₄ ile indirgenmiş metalik platin miktarları sırasıyla 0,023 µg/cm² ve 0,15 µg/cm² olarak tespit edilmiştir. ICP-MS analizleri so

nucunda belirlenen yüklenen Pt miktarlarının oldukça düşük olduğu görülmekle birlikte bu durumun kaplanan çift tabakaların kalınlıklarının oldukça düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Farklı Pt yükleme koşullarında hazırlanmış KKM'ların Tablo 4.8'de verilen LbL çoklu tabaka kalınlıklarının 0,17-1,26 μm aralığında değiştiği görülmektedir. Aynı polielektrolit çifti ve Pt ajanı kullanılmasına rağmen kaplanan tabaka sayısının düşük olması nedeniyle, MEY-1'in (0,75 μm) kalınlığının MEY-2 (1,15 μm) kalınlığından daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, MEY-3'ün kalınlığı göz önüne alındığında, platin tuzunun indirgenme süresinin çok tabakalı filmin kalınlığını önemli ölçüde etkilemediği ve kalınlık değerlerinin neredeyse aynı kaldığı görülmektedir. Viskozitesi oldukça yüksek PAMPSA ve Hispec 3000 (% 20 Pt/C) kullanıldığında ise en düşük kalınlıkta çok tabakalı filmler elde edilmiştir. Vulcan XC (karbon tozu) ve platin tuzu (H_2PtCl_6) kullanılarak hazırlanan KKM'nın (MEY-6) kalınlığı 0,80 μm olarak bulunmuştur. Bu sonuç, literatürde de açıklandığı üzere, daldırma çözeltisine platin tuzunun ilavesinin polielektrolitlerin kompleksleşme reaksiyonları için harici bir tuz ekleme etkisi yapmasına bağlı olarak çoklu tabaka kalınlıklarının daha yüksek olmasına neden olmuştur [90].

Tablo 4.8: Farklı Pt yükleme koşullarına ve LbL çoklu tabaka kalınlığına göre hazırlanmış KKM içeren MEY kodları.

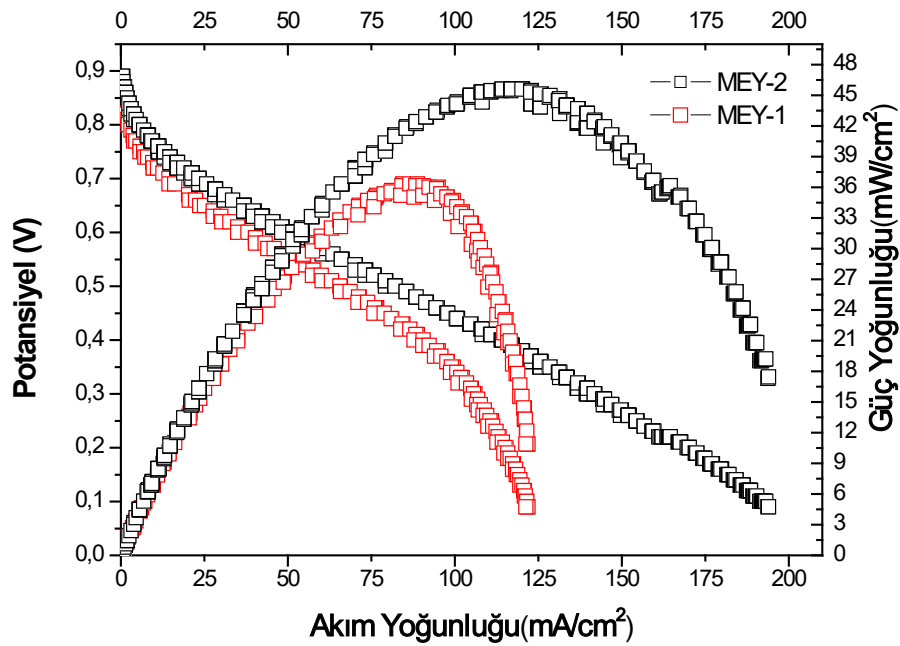
MEY Kodu	KKM Hazırlama İçin Kullanılan Yöntem	Polielektrolit Çifti	Kaplama Sayısı (n)	Pt Ajanı	İndirgeme Süresi (dk)	Çoklu Tabaka Kalınlığı (μm)
MEY-1	1	PAH/PSS	20	H_2PtCl_6	10	0,75
MEY-2	1	PAH/PSS	100	H_2PtCl_6	10	1,15
MEY-3	1	PAH/PSS	100	H_2PtCl_6	30	1,2
MEY-4	2	PAH/PAMPSA	20	Hispec3000	-	0,17
MEY-5	3	PAH/PSS	100	H_2PtCl_6	30	1,26
MEY-6	4	PAH/PSS	20	H_2PtCl_6	30	0,8

4.4.1.2. KKM'ların Tek Hücre Performans Testleri

4 farklı yöntem ile hazırlanan KKM'ların hidrojen ve hava besleme hızları sırasıyla 100 ve 300 ml.min^{-1} olan PEM esaslı tek hücre sisteminde %100 relatif nemlilik altında ve 75°C 'de performans testleri gerçekleştirilerek optimum yöntemin belirlenmesi için çalışmalar

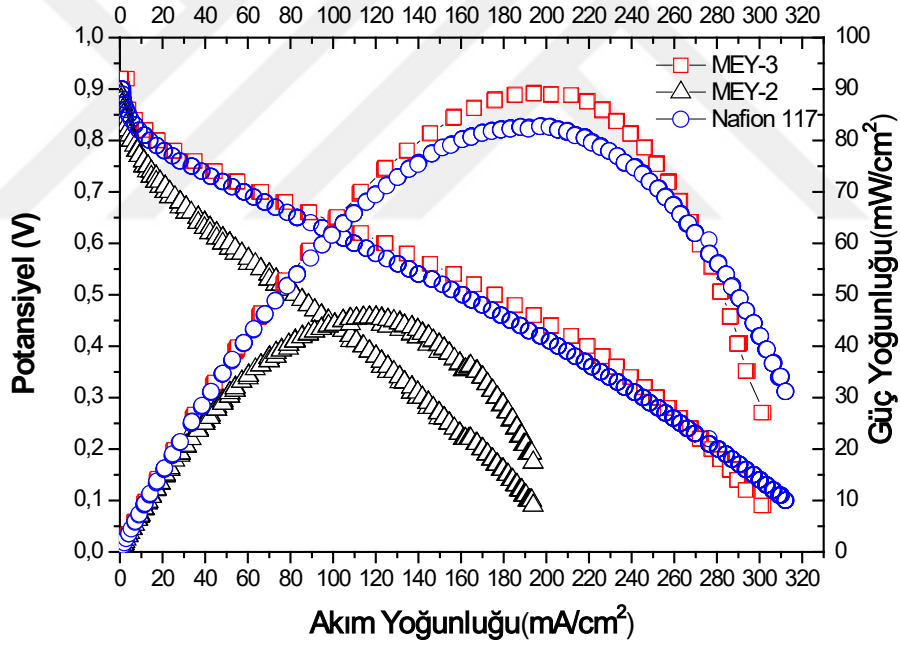
gerçekleştirilmiştir. Bu hedef doğrultusunda yürütülen çalışmalarda incelenen MEY'larına ait detaylar Tablo 4.8'de, KKM ve MEY'ının hazırlanması için kullanılan yöntemlere ait adımlar ise Bölüm 3.3'de detaylı bir şekilde verilmiştir.

20 ve 100 çift tabaka PAH/PSS kaplanarak hazırlanan LbL kompozit membranın platin yüklemesi, LbL film içerisinde platin tuzunun (H_2PtCl_6) indirgenmesi ile yöntem 1'e göre gerçekleştirilmiştir. Literatürden bilindiği üzere, serbest yüklü grupların kompleks oluşturması ve metal tuzlarına indirgenmesi ile çok tabakalı filmlerin içerisine metallerin yüklenmesi başarılı bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir [106]. Bu yöntemde, PtCl_6^{-2} tuzunun LbL film içerisine nüfuz etmesi ve film içerisindeki iyon çifti kümesi ile kompleks oluşturması için en az 10 dakika süreyle 20 ve 100 tabakalı kompozit membran platin tuzu çözeltisi içine daldırılmıştır. Takiben KKM, LbL film içerisinde yüklenen Pt tuzlarının metalik Pt'e indirgenmesi için NaBH_4 çözeltisi ile muamele edilmiştir. Yüzeye kaplanmış PAH/PSS esaslı çok tabakalı film, çift yüklü PtCl_6^{-2} iyonlarının tabaka dışına sızmasından önce, tek yüklü BH_4^- iyonlarının LbL film içerisine çok daha hızlı nüfuz etmesine izin vererek daha fazla PtCl_6^{-2} tuzunun platin siyahına indirgenmesini sağlamaktadır [106]. Yöntem 1'e göre farklı tabaka sayısında ve indirgenme süresinde hazırlanmış KKM'lar ile oluşturulan MEY'larına ait polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.38 ve 4.39'de verilmiştir.



Şekil 4.38: MEY-1 ve MEY-2'nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

MEY-1 ve MEY-2'nin güç yoğunluğu değerleri Şekil 4.38'ten görüleceği üzere, tabaka sayısının 20'den 100'e çıkması durumunda artmış ve sırasıyla 37 and 45 mW/cm² olarak elde edilmiştir. ICP-MS analizi sonuçlarıyla da doğrulandığı gibi kaplanan tabaka sayısındaki artış ile LbL film içerisindeki Pt yüklemesinin kısmen artmış olması, daha düşük aktivasyon kayıpları nedeniyle güç yoğunluğunda az da olsa artışa neden olmuştur. Kaplanan tabaka sayısının yanı sıra Pt tuzlarının metalik Pt'e indirgenmesi amacıyla indirgenme ajanı içerisinde bekletilme süresi artırılmış ve hazırlanan KKM'nın hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. 30 dak. süreyle indirgenme ajanı içerisinde bekletilerek Yöntem 1'e göre hazırlanan KKM'nın, MEY-2 ve orijinal Nafion®117 membran ile hazırlanan MEY ile karşılaştırmalı olarak güç yoğunluğu grafikleri Şekil 4.39'da gösterilmiştir.



Şekil 4.39: MEY-2, MEY-3 ve orijinal Nafion®117 membrandan hazırlanan MEY'in polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

Şekil 4.39'da verilen güç yoğunluğu grafiği incelendiğinde indirgenme zamanının artırılması ile birlikte hücre performansında önemli ölçüde bir artış elde edildiği görülmektedir. MEY-3 (30 dak.) ile elde edilen güç yoğunluğunun, MEY-2 (10 dak.) ile elde edilen güç yoğunluğundan yaklaşık olarak 2 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İndirgenme süresinin artması ile güç yoğunluğunda elde edilen artışın, daha fazla Pt yüklenmesine bağlı olarak aktivasyon

kayıplarındaki düşüşten kaynaklandığı düşünülmektedir. MEY-2 ve MEY-3'e ait ICP-MS analizi sonuçları bu açıklamayı doğrulamaktadır. Ayrıca, MEY-2 ve MEY-3'e ait Pt kullanım oranı sırasıyla 90 ve 179,9 mW/mgPt olarak bulunmuştur. MEY-2 ve MEY-3'e ait hücre performansları karşılaştırıldığında, Pt yükleme miktarı ve maksimum güç yoğunluğu arasında lineer bir ilişki olmadığı görülmekle birlikte bu durumun temel sebebinin, hidrojeni proton formuna dönüştüren katalizörün dağılımı veya numunelerin elektrokimyasal aktif yüzey alanı ile ilgili olduğu değerlendirilmiştir. Şekil 4.39'da verilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde aktivasyon kayıpları düşük miktarda azalırken, omik kayıplar önemli ölçüde düşüş göstermiştir. Bu sonucun, daha uzun süre ile indirgenme ajanına maruz bırakılan membran yüzeyindeki çoklu tabakaların şişmesi ve dolayısıyla protonların membran boyunca iletilmesine bariyer etki göstermesi nedeniyle omik kayıpların önemli ölçüde azalması ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

Orijinal Nafion®117 membran esaslı MEY (MEY-0) ve yöntem 1'e göre hazırlanan KKM'lar ile oluşturulan MEY'lerinin (MEY-1 ve MEY-2) hücre performans testi sonucunda elde edilen güç yoğunluğu değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.9'da verilmiştir. MEY-0'a ait güç yoğunluğu değerinin, Nafion®117 membran yüzeyine kaplanan çoklu tabakaların katalizör tabakası üzerine hidrojenin taşınımını engellemesi nedeniyle MEY-1 ve MEY-2'den daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Nafion membran yüzeyine kaplanan LbL çoklu tabakalar içerisindeki katalizör miktarının üç faz sınırı için yeni bir yol oluşturmaya yeterli olmaması nedeniyle de güç yoğunluğunda düşüş elde edildiği düşünülmektedir. MEY-0 ve MEY-3'e ait güç yoğunluğu değerlerinin ise birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9: Nafion 117 membran ve farklı yöntemler ile hazırlanmış KKM kullanılarak hazırlanan MEY'lerinin güç yoğunluğu değerleri.

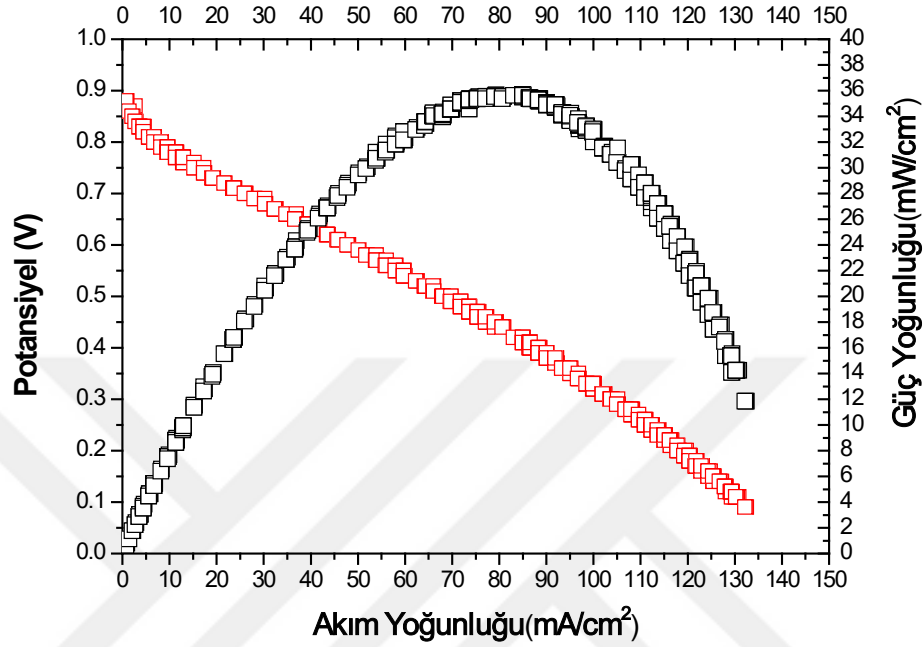
MEY Kodu	KKM Hazırlama İçin Kullanılan Yöntem	Polielektrolit Çifti	Kaplama Sayısı (n)	İndirgeme Süresi (dk)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
MEY-0	-	-	-	-	85
MEY-1	1	PAH/PSS	20	10	37
MEY-2	1	PAH/PSS	100	10	45
MEY-3	1	PAH/PSS	100	30	90
MEY-4	2	PAH/PAMPSA	20	-	36

MEY-5	3	PAH/PSS	100	30	30
MEY-6	4	PAH/PSS	20	30	98

Diğer taraftan, Yöntem 1 ile hazırlanan tüm KKM'ların kütle transfer polarizasyonları Nafion®117 esaslı MEY'dan daha yüksek bulunmuştur. Bu davranış, katot tarafındaki gaz veya ürünlerin difüzyonunu engelleyen membran desteğinin her iki yanındaki çoklu tabakaların oluşumuna atfedilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca, LbL filmlerin daha hidrofilik yapısı yüksek akım yoğunluğu alanındaki su tutma kabiliyetini artırma olasılığı, gazın (hidrojen) LbL filmi içindeki katalizöre difüzyonuna daha fazla direnç göstermesine neden olabilir.

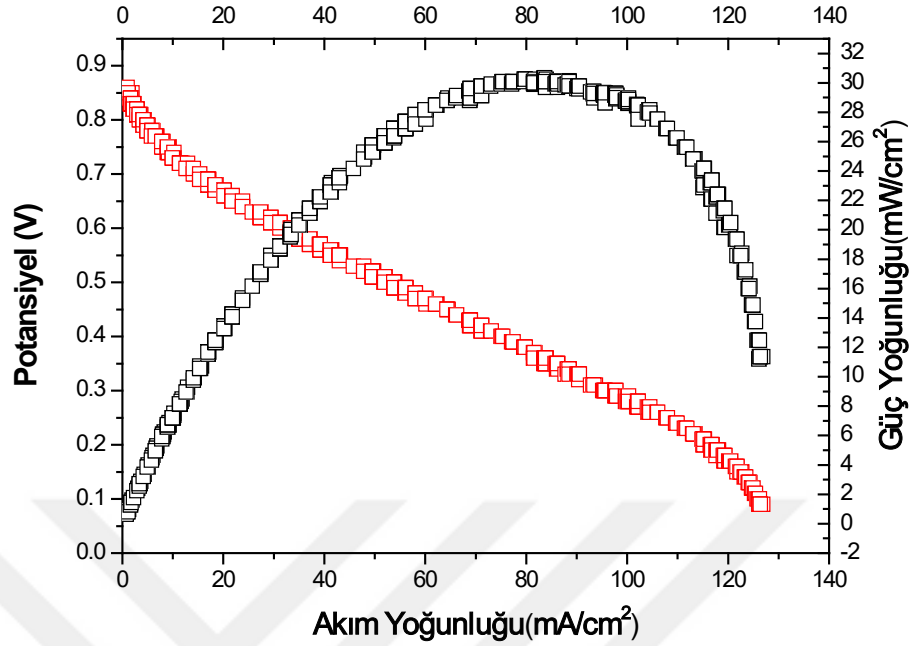
İkinci yöntemde, karbon-polielektrolit koloidal dispersiyon hazırlanması için düşük viskoziteli PSS gibi anyonik polielektrolitler ile kararlı bir dispersiyon sağlanamaması nedeniyle anyonik polielektrolit olarak yüksek viskoziteli PAMPSA kullanılmıştır. PAMPSA'nın %15'lik çözeltisinde dahi yüksek viskozite nedeniyle membranın çözeltiye daldırılması sırasında problemler yaşanması nedeniyle farklı konsantrasyonda (%12, 6 ve 3) çözeltiler hazırlanmış ve %3'lük konsantrasyon ile kaplama işleminde kararlı bir dispersiyon sağlanabilmiştir. %20 Pt yüklenmiş C'nun (Hispec 3000) PAMPSA içerisinde dağıtılması için hazırlanan dispersiyon 2-3 saatlik süreyle ultrasonik banyoda bekletilmiş, ancak SEM analizinde Pt ve C dağılımının iyi olmaması nedeniyle bu sürenin yeterli olmadığına karar verilmiştir. Bu sebeple, 1 gece boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. (PAH/PAMPSA+Hispec 3000)₂₀ polielektrolit çifti ile hazırlanan KKM esaslı MEY'nın (MEY-4) hücre performans testi sonucu Şekil 4.40'da verilmiştir.

MEY-4'ün maksimum güç yoğunluğunun orijinal Nafion membran esaslı MEY'e göre yaklaşık 2 kat daha düşük (36 mW/cm²) olduğu Tablo 4.9'da verilen güç yoğunluğu değerinden görülmektedir. Elde edilen bu düşük güç yoğunluğu değerinin temel sebebi olarak, PAMPSA'nın yüksek viskozitesi nedeniyle membranın yüzeyindeki gözenekli yapıyı tamamen engelleyecek bir yoğun LbL çoklu tabaka meydana getirmesi ve dolayısıyla reaktan gazların 3 faz sınırına ulaşmasını engellemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hammond ve Farhat tarafından rapor edilen benzer bir çalışmada da elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere, kaplama işlemi sırasında koloidal partiküllerin film yüzeyinden PAMPSA çözeltisine sürekli olarak desorpsiyonunun düşük güç yoğunluğu elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir [106].



Şekil 4.40: MEY-4'ün polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

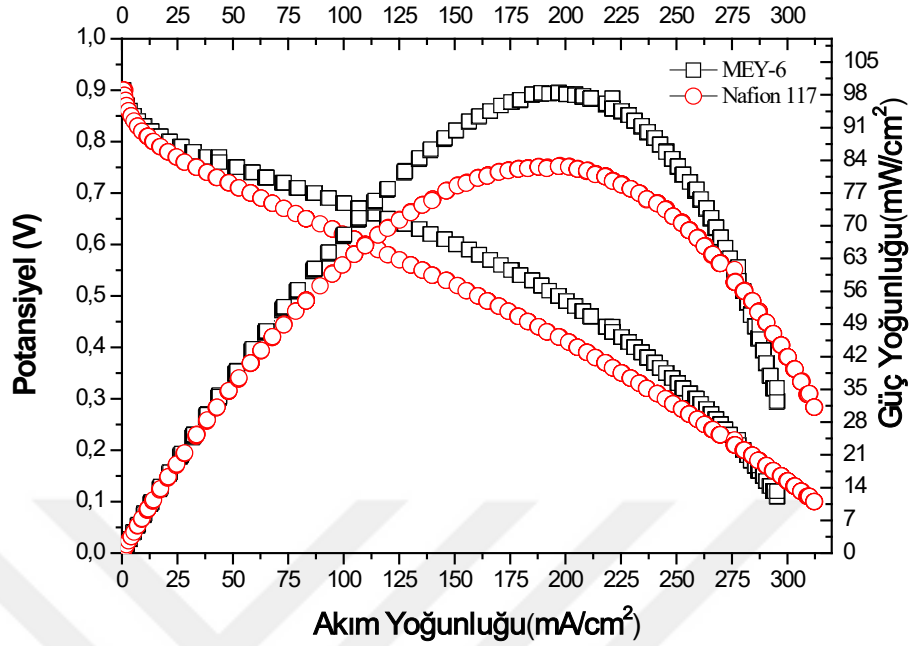
Yöntem 3'e göre KKM hazırlanmasında anyonik polielektrolit olarak H_2PtCl_6 ilave edilmiş PSS çözeltisi ve katyonik polielektrolit olarak PAH kullanılarak ön işlem görmüş Nafion membran üzerine ardışık olarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Takiben çoklu tabakalar içerisindeki PtCl_6^{2-} iyonları indirgeyici ajan olarak NaBH_4 kullanılarak metalik platine indirgenmiştir. Hazırlanan KKM ile MEY oluşturulması için sıcak pres altında GDE'ler ile birleştirilmesi sağlanmıştır. Elde edilen MEY-5'in yakıt hücre test sisteminde gerçekleştirilen performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.36'da verilmiştir. Farklı yöntemler ile hazırlanan diğer MEY'lere göre yöntem 3 ile hazırlanan MEY-5'in en düşük güç yoğunluğu değeri sergilediği Tablo 4.9'daki güç yoğunluğu verilerinden görülmektedir. Bu sonucun katalizör tabakası ve membran arasındaki arayüzey uyumluluğunun düşük olmasının yanı sıra anyonik polielektrolit içerisine ilave edilen H_2PtCl_6 'nın tuz olarak davranış sergilemesine bağlı olarak daha kalın çoklu tabaka oluşması ve proton iletkenliğinde önemli bir düşüşe neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Polielektrolit çözeltilerinde kullanılan tuzun hücre performansı üzerindeki olumsuz etkisi literatürdeki çalışmalarda raporlanmıştır [86].



Şekil 4.41: MEY-5'in polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

KKM hazırlanması için Yöntem 4'de, Vulcan XC ile karıştırılmış H_2PtCl_6 'nın Nafion çözeltisi ile birlikte PSS içerisinde ultrasonik banyo kullanılarak dağıtılması ile anyonik polielektrolit hazırlanmıştır. Takiben hazırlanan KKM ile oluşturulmuş MEY-6'nın yakıt hücre performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4.42'de verilmiştir.

Tablo 4.9'da farklı yöntemler ile hazırlanan MEY'larına ait güç yoğunluğu değerleri incelendiğinde en yüksek değer MEY-6 ile elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, orijinal Nafion membran ile hazırlanan MEY-0 ile MEY-6'nın güç yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında %18 oranında hücre performans değerinde artış elde edilmiştir. Güç yoğunluğu değerinde görülen bu artışın, LbL yapısında gaz difüzyon alanının gözenekliliğinde Vulcan XC'nin artışa neden olması ve Nafion çözeltisinin daha geniş ve etkili üç faz sınırı bölgeleri oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek hücre performansının kaynağı olarak düşünülen bir diğer neden ise membranın iyonik iletkenliği kadar önemli olan platin partikülleri arasındaki elektronik iletkenliği artıran ve daha iyi gaz dağılımını sağlayan karbonun polielektrolit çözeltisine ilave edilmesi olduğu öngörülmektedir.



Şekil 4.42: MEY-6 ve Nafion®117 membrandan hazırlanan MEY'in polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.

Tez kapsamında orijinal olarak değerlendirilen ve KKM'ların hazırlanmasında yenilikçi farklı yöntemleri oluşturulacak MEY'lerin tek hücre performanslarına etkilerinin incelendiği yayınimiz 2012 yılında Journal of Power Sources dergisinde “10.1016/j.jpowsour.2011.10.116” doi numarası ve “Fabrication and performance of catalyst-coated membranes by layer-by-layer deposition of catalyst onto Nafion for polymer electrolyte membrane fuel cells” başlıkla yayımlanmıştır.

Farklı yöntemler ile hazırlanan MEY'lerinin hücre performans testleri incelendiğinde (Tablo 4.9) Yöntem 4'e göre hazırlanan KKM'nin en üstün hücre performansını sergilemesi nedeniyle bu yöntem üzerindeki çalışmalara devam edilmesine karar verilmiştir. Buna göre 2 farklı teknik ile Yöntem 4'ün geliştirilmesine karar verilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- a) Literatürdeki bir çalışmada düşük oranda platin katalizörü içeren 300-400 tabakalı elektrotların yüksek aktiviteye sahip olması esas alınarak Yöntem 4 ile 200 tabakalı KKM hazırlanmış ve hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Ancak, beklenenin aksine hücre performansında keskin bir düşüş gözlenmiş ve güç yoğunluğu değeri 1-2 mW/cm² olarak elde edilmiştir. Bu sonucun, yakıt olarak beslenen H₂ gazının katalizör yüzeyine ulaşamaması nedeniyle oluşan aktivasyon kayıplarından kaynaklandığı ve

önemli bir düşüşe sebep olduğu düşünülmektedir. Özetle, membran yüzeyine kaplanan tabakaların kalınlığının hücre performansına önemli derecede etkisi olduğu gözlenmiş ve kaplama kalınlığının optimum seviyede olacak şekilde LbL yönteminin kullanılmasının gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

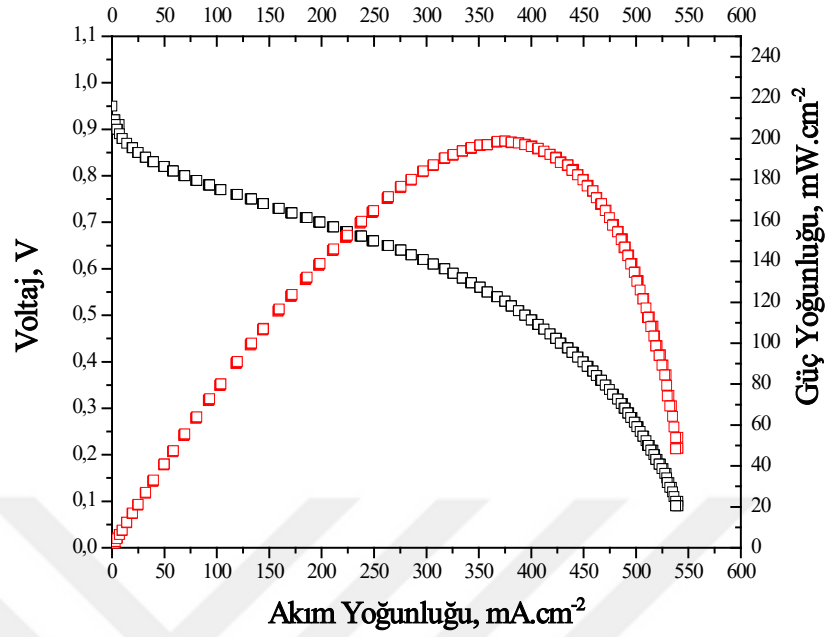
- b) Özgün bir çalışma olarak Yöntem 4'e göre hazırlanan KKM'ların LbL film içerisine yüklenmiş platin partiküllerinin elektronik iletkenliğini incelemek amacıyla herhangi bir GDE olmadan hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. LbL film içerisindeki oldukça düşük platin miktarına bağlı olarak performans testi sonucunda yakıt hücresinden herhangi bir güç yoğunluğu değeri elde edilememiştir. Buna karşın GDE kullanılarak hazırlanan MEY'ların %18'lik tek hücre performans artışının yüzeye adsorplanan metalik platin miktarı düşük dahi olsa üç faz sınırı oluşturarak hem elektron transferini hızlandırmasına hem de aktivasyon polarizasyonunu azaltmasına bağlı olduğu değerlendirilmiştir.

4.4.2. Optimize Yöntem ile Hazırlanan KKM'ların Hücre Performans Testleri

Farklı yöntemler ile hazırlanan KKM'ların hücre performansları incelendiğinde en yüksek güç yoğunluğu değeri elde edilen Yöntem 4 esas alınarak hem PEMYH hem de DMYH uygulamalarında farklı polielektrolit tipleri ve tabaka sayıları ile hücre performansının geliştirilmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

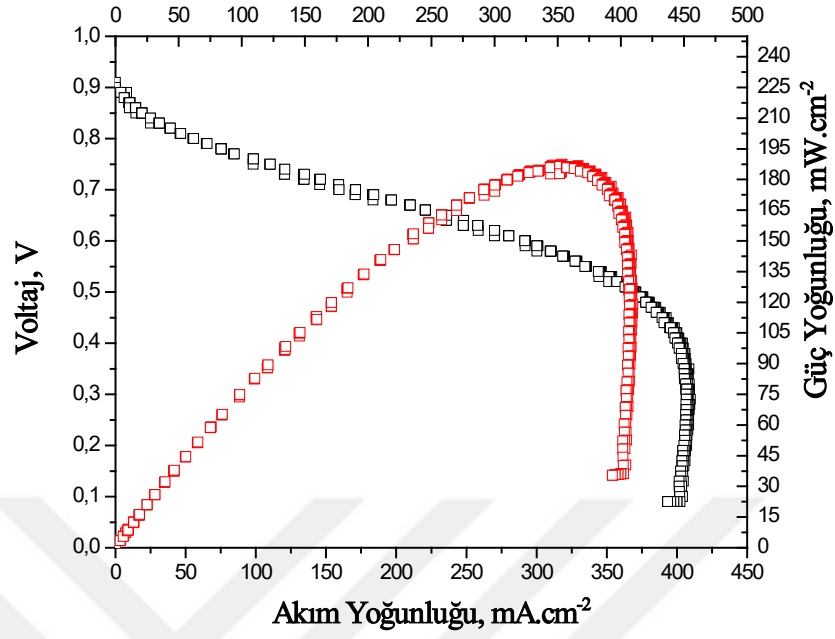
4.4.2.1. Optimize Yöntem ile Hazırlanmış KKM için PEM Yakıt Hücresi Uygulamaları

Hücre işletim şartları, KKM ve MEY hazırlama koşulları için optimize tekniklerin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalar sonucunda Yöntem 4'ün ve polielektrolit çifti olarak PAH/PVS'in kullanılmasına karar verilmiştir. Optimum şartlar altında hazırlanan KKM'lar ile C kağıt ve C elyaf kullanılarak ve elektrot-elektrolit arayüzeyini artırmak üzere Nafion spreyleme gerçekleştirilerek MEY'ler oluşturulmuştur. Ayrıca, LbL tekniğinin hücre performansı üzerindeki etkisini daha net bir şekilde gözlemek amacıyla aynı MEY hazırlama şartları ve optimum hücre işletim şartları (Hidrojen: 100 ml.min⁻¹, hava: 300 ml.min⁻¹, nemlilik: %100, hücre sıcaklığı: 75°C) altında orijinal Nafion®117'nin hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen güç yoğunluğu eğrisi Şekil 4.43'de verilmiştir.

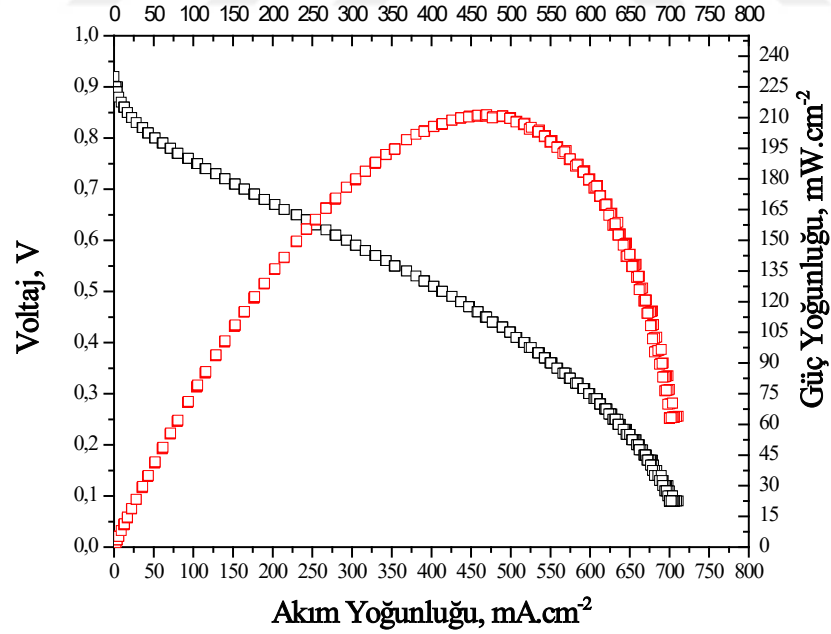


Şekil 4.43: Orijinal Nafion®117 membran ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

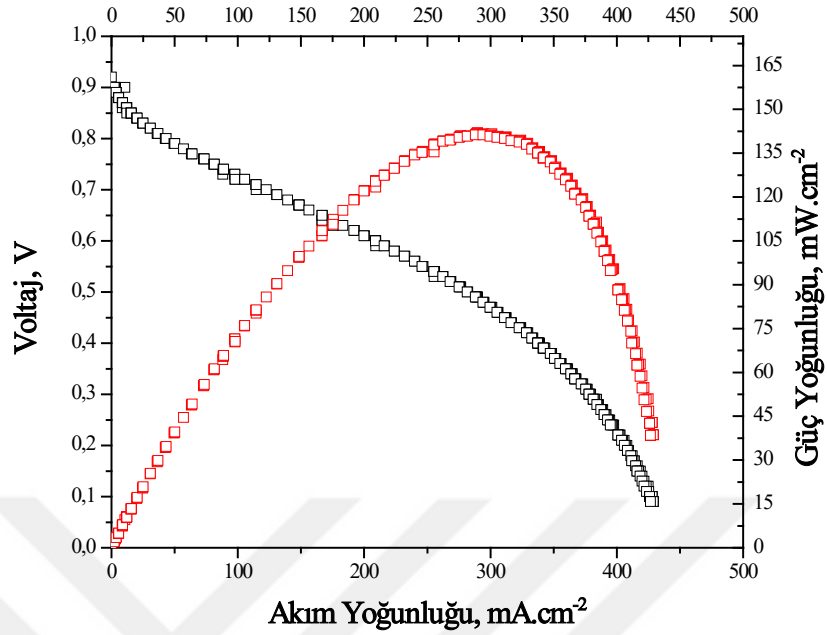
Orijinal Nafion®117 membranın hücre performans testi sonucunda Şekil 4.43'den görüleceği üzere 198 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. PAH/PVS polielektrolit çifti kullanılarak farklı tabaka kalınlıklarında (5, 10 ve 20 tabakalı) hazırlanan KKM'lerin optimum hücre işletim şartlarında ((Hidrojen: 100 ml.min⁻¹, hava: 300 ml.min⁻¹, nemlilik: %100, hücre sıcaklığı: 75°C) hücre performans testleri gerçekleştirilmiş ve sırasıyla Şekil 4.44-4.46'da elde edilen güç yoğunluğu ve polarizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.44: (PAH/PVS+C+Naf+Pt)₅ esaslı KKM ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.



Şekil 4.45: (PAH/PVS+C+Naf+Pt)₁₀ esaslı KKM ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

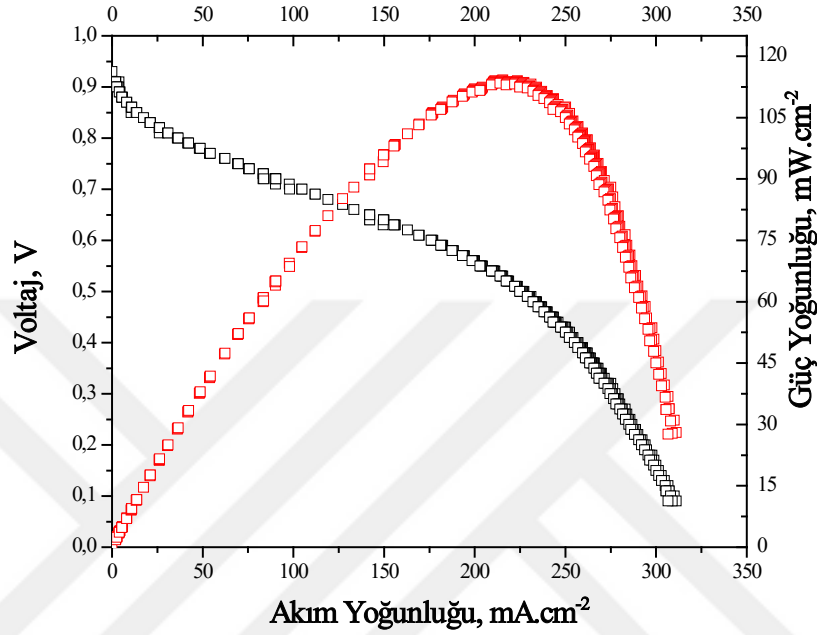


Şekil 4.46: (PAH/PVS+C+Naf+Pt)₂₀ esaslı KKM ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

5, 10 ve 20 tabakalı KKM'ler için sırasıyla 186, 211 ve 141 mW/cm² güç yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Hücre performansı üzerinde tabaka sayısının belirgin bir etkisi olduğu Şekil 4.44-4.46'de verilen güç yoğunluğu eğrilerinde görülmektedir. Bu etki 10 çift tabakaya kadar pozitif yönde iken, 20 çift tabakalı KKM'da hücre performansının olumsuz bir şekilde etkilendiği tespit edilmiştir. Orijinal Nafion membran esaslı MEY'nin hücre performansı ile karşılaştırıldığında, (PAH/PVS+C+Naf+Pt)₁₀ esaslı KKM'in güç yoğunluğu yaklaşık %6 civarında daha yüksek iken, (PAH/PVS+C+Naf+Pt)₂₀ esaslı KKM'in ise %29 daha düşük elde edilmiştir. Üstün hücre performansının gaz difüzyon elektrodundaki katalizöre ilave olarak LbL ince filmdeki katalizör yüklemesinin hücre performansına katkı sağlamasından, düşük hücre performansının ise membran üzerinde oluşan çok tabakalı filmin daha yoğun ve kalın olarak yüzeyde meydana gelmesine bağlı olarak ohmik ve kütle polarizasyonunun artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yukarıda ifade edilen çalışmalarda PAH/PVS polielektrolit çiftinden hazırlanan ve aynı zamanda Pt ve C içeren LbL çoklu tabakalı ürünlerin güç yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle (211 mW/cm²) daldırma süresi kısaltılmış ancak tabaka sayısı artırılarak bir seri KKM ürün hazırlanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Bu bağlamda ilk aşamada

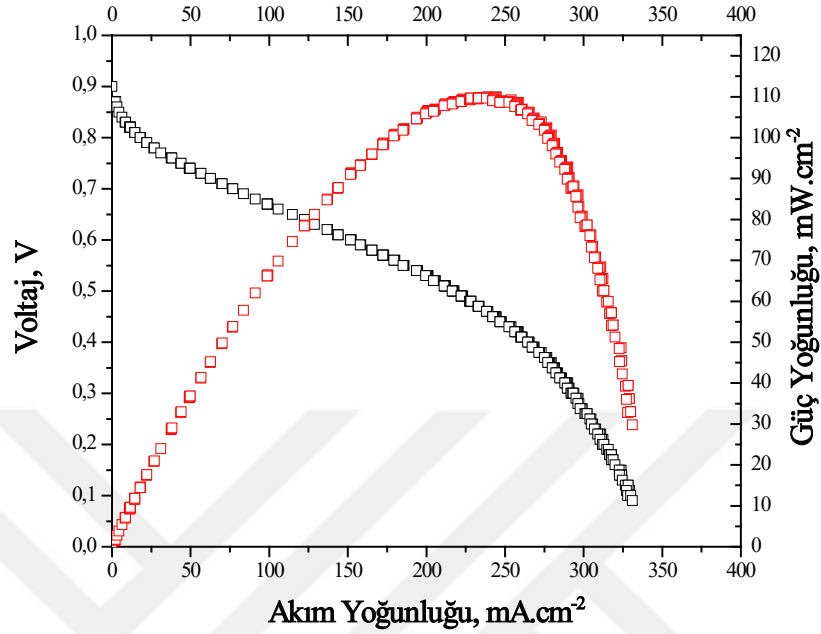
katalizör ve C içeren polielektrolit çözeltilerine 2 dakika süresince daldırma yapılarak 50 çift tabakalı (Nafion®117+PAH/PVS+Pt+C+ Nafion çözelti) ürün hazırlanmış ve C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY'in polarizasyon ve performans eğrileri Şekil 4.47'de sunulmuştur.



Şekil 4.47: (PAH/PVS+C+Naf+Pt)₅₀ esaslı KKM (2 dk daldırma süresiyle) ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

Elde edilen güç çıktısı sonucuna göre beklenenin aksine daha kısa süreli olarak polielektrolit çözeltilerine daldırılan ancak kaplama sayısının yüksek olduğu üründe, daha uzun süreli kaplama yapılan ancak kaplama sayısı az olan KKM ürüne göre performans değerinin daha düşük olduğu (113 mW/cm²) tespit edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere daha kısa süreli ancak daha çok sayıdaki kaplama ile hazırlanan MEY'in ohmik ve kütle polarizasyonunun diğer ürüne göre daha yüksek olduğu gözlenmekle birlikte aktivasyon kaybının hemen hemen aynı olduğu değerlendirilmiştir. Bu durum, ara yüzeyde oluşan LbL filmin kalınlığının hücre performansı üzerinde önemli rol oynadığını göstermektedir.

Bir başka çalışmada, GDE olarak kullanılan C kağıt yerine C elyaf kullanımının güç çıktısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda PAH/PVS'ten hazırlanan 5 çift tabakalı ve katalizör/C içeren KKM'den hazırlanan C elyaf esaslı MEY'in hücre performans testi gerçekleştirilmiş ve ilgili grafik Şekil 4.48'de gösterilmiştir.



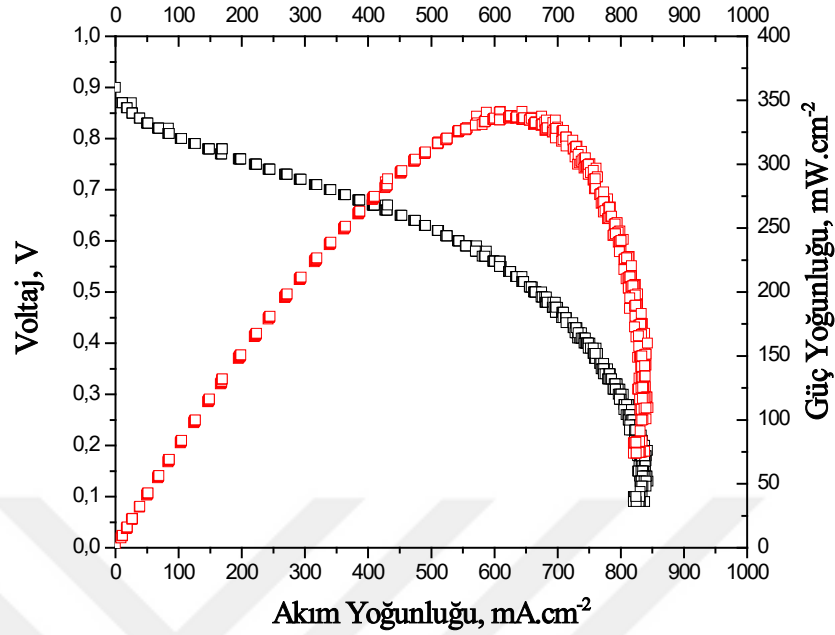
Şekil 4.48: 5 tabakalı KKM'den (PAH/PVS+C+Naf+Pt) ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

Şekil'den görüleceği üzere, 5 tabakalı söz konusu bu KKM'den hazırlanan MEY kullanılarak 110 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sonuç, GDE olarak C kağıt kullanımının yerine C elyaf esaslı malzeme kullanımı durumunda hazırlanan MEY'in güç çıktısının 186 mW/cm^2 'den 110 mW/cm^2 değerine gerilediği tespit edilmiştir. Bu durumun, özellikle hidrojen yakıt kullanılan uygulamalarda C kağıt esaslı GDE'nin C elyaf esaslı GDE'ye göre aynı miktarda platin emdirilmiş olsa dahi gerek kalınlık gerekse de gözeneklilik bakımından üstün özellik göstermesine bağlı olarak ohmik ve kütle polarizasyon kayıplarının düşük kalması ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

Tez kapsamında ayrıca LbL yöntemiyle hazırlanan KKM'lerin GDE kullanımına gerek kalmaksızın doğrudan GDL ile biraraya getirilerek hazırlanan MEY'in de hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Bu denemede, tezde hazırlanan KKM'lerin elektrolit olarak bilinen yaygın kullanımının yanı sıra elektrot olarak da tek başına kullanımının yeterli olup olmayacağını tespit etmek amaçlanmış olup 10 çift tabakalı PAH/PVS polielektrolitlerden hazırlanan KKM'den hazırlanan MEY'in tek başına PEMYH'de testinde beklenenin tersine herhangi bir güç çıktısı elde edilememiştir. Bu durumun kaynağı olarak LbL yüklemeindeki C

miktarının yeterli olmadığı düşünülerek bir başka çalışma daha gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda PVS yerine hem MEY sistemi ile hem de kullanılan Nafion membranla etkileşiminin daha iyi olması amacıyla anyonik bir polielektrolit olan Nafion (perflorine sülfone kopolimer) LbL çok tabakalı yapıların oluşturulmasında kullanılarak, karbonun nafion ve katalizör mürekkebindeki miktarı yükseltilmiştir. GDE kullanılmaksızın hazırlanan bu MEY’de de herhangi bir güç çıktısı elde edilememiştir. Tezde hazırlanan ve GDE ile birlikte kullanımı durumunda hücre performansının gelişmesine neden olan LbL yapıları KKM’lerin GDE kullanılmadığı durumlarda güç çıktısının bulunmaması açıklanabilir bir sonuç olmakla birlikte GDE ile birlikte kullanımı durumunda maksimum güç yoğunluğunda belirgin artış sağlaması yakıt hücresi uygulamaları için oldukça ümit verici bir gelişme olduğu değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda artan tabaka sayısına bağlı olarak hücre performansının özellikle ohmik ve konsantrasyon polarizasyonu kayıpları nedeniyle düşüş gösterdiği tespit edildiğinden hücre performansını artırabilmek için son derece ince LbL tabakalarının kalınlığını kontrol etmektense elektrolit olarak kullanılan perflorosülfone iyonomer tabanlı elektrolitin kalınlığının düşürülmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu bağlamda, ticari olarak yaklaşık 175µ kalınlığına sahip Nafion®117 ile yaklaşık 50µ kalınlığına sahip Nafion®112 kodlu ürünlere alternatif olarak daha ince perflorosülfone iyonomerlerin hazırlanması çalışılmıştır. Bilindiği üzere Nafion®117 kodlu ticari ürün özellikle boyutsal kararlılığı nedeniyle metanol, formik asit vb. sıvı yakıtların kullanıldığı yakıt hücresi uygulamaları için daha uygunken görece daha ince Nafion®112 kodlu ürünler ise yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı enerji sistemleri için tercih edilmektedir. Bu sebeple, tez kapsamında ticari olarak bulunan perflorosülfone iyonomer dispersiyonlarından daha ince filmler hazırlanarak bu filmler üzerinde yukarıda bahsedilen ve güç performansını artırıcı yönde etki yaptığı belirlenen LbL çok tabakalı yapılar geliştirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla hem 30 µ’luk Nafion ince filminden hazırlanan hem de tez kapsamında önerilen 30 µ’luk ince film üzerindeki LbL çok tabakalı KKM’den hazırlanan MEY’lerin hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. 30 µ’luk Nafion ince filminden C kağıt esaslı GDE ile hazırlanan MEY’in hücre performans testi gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.49’de gösterilmiştir. Buna göre; orijinal Nafion®117 membrandan hazırlanan yukarıdaki bölümlerde sonuçları verilen MEY’in güç yoğunluğu 198 mW/cm² iken 30 µ kalınlığındaki filminden benzer şekilde hazırlanan MEY’den %43,4 artışla maksimum güç yoğunluğunun 350 mW/cm² değerine ulaştığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.49: Nafion 117 ince film elektrolit ve C kağıt GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

30 μ kalınlığında Nafion ince film üzerine optimize yöntem olarak belirlediğimiz Yöntem 4 kullanılarak KKM hazırlanmış ve bu ürünün de C kağıt esaslı GDE varlığında tek hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada LbL çoklu tabaka olarak yine PAH/PVS, katalizör ve C içeren yapıların 30 μ kalınlığındaki ince film üzerine kaplanması yapılmıştır. Hazırlanan bu KKM'nin GDE varlığında MEY haline getirilmesiyle maksimum güç çıktısını 360 mW/cm²'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Söz konusu bu MEY'in güç yoğunluğu orijinal Nafion®117 membran üzerine aynı LbL çok tabakasının geliştirilmesinden hazırlanan MEY ile karşılaştırıldığında maksimum güç çıktısının 211 mW/cm²'den 360 mW/cm²'ye yükseldiği saptanmıştır. Buna ek olarak, 30 μ 'luk ince film üzerinde LbL çok tabakalı ve tek başına 30 μ 'luk ince filmde aynı koşullarda hazırlanan MEY'lerin maksimum güç yoğunlukları karşılaştırılarak sırasıyla 360 ve 350 mW/cm² güç çıktısına ulaşıldığı belirlenmiştir. İnce film yapısındaki perflorosülfone iyonomer üzerine hazırlanan LbL çok tabakasının nihai tek hücrenin güç çıktısı üzerinde yaklaşık %3 oranında iyileştirici etki sağladığı bulunmuştur. Daha da ilgi çekici olanı eğer aynı LbL çok tabakasının orijinal Nafion®117 membran üzerinde değil de 30 μ 'luk ince film üzerine gerçekleştirilmesi durumunda hazırlanan MEY'in maksimum güç çıktısının yaklaşık %46 oranında artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, tez kapsamında LbL çoklu yapılarla maksimum güç çıktısına ulaşmak için kullanılan elektrolitin

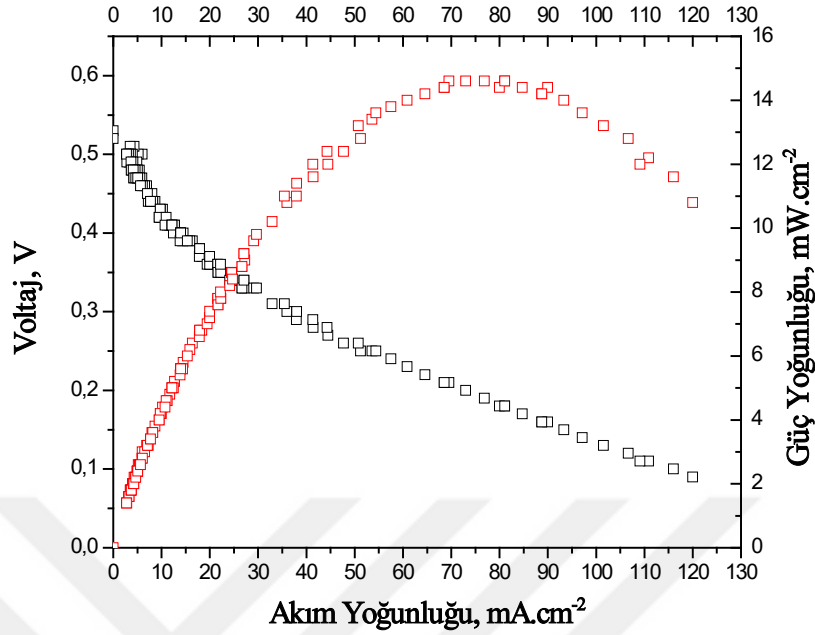
kalınlığının düşürülmesi durumunda olumlu yönde belirgin şekilde katkı sağlayacağını göstermiştir.

4.4.2.2. Optimize Yöntem ile Hazırlanmış KKM için DMYH Yakıt Hücresi Uygulamaları

Tez çalışmasında hazırlanan KKM'lerin ve bunlardan türetilen MEY'lerin hidrojen yakıt hücresi performanslarının yanı sıra yakıt olarak metanolün kullanıldığı doğrudan metanol yakıt hücresinde kullanımlarının incelenmesi amacıyla DMYH yakıt hücresi testleri yapılmıştır. Bu kapsamda 1M konsantrasyonundaki metanol çözeltisi 10 ml.dk⁻¹ besleme debisi ve hava ise 300 ml.dk⁻¹ besleme hızı ile 85°C hücre sıcaklığı, 55°C anot sıcaklığı ve 25°C katot sıcaklığı olan tek hücreye gönderilerek akım-voltaj grafikleri elde edilmiştir. Metanolün konsantrasyonunun 2M olması durumunda reaksiyona girmeyen metanol konsantrasyonu arttığı için anot tarafından katot tarafına geçen metanol (methanol crossover) miktarı artmakta ve hücre performansını düşürdüğünden özellikle 1M metanol konsantrasyonunda çalışılması tercih edilmiştir.

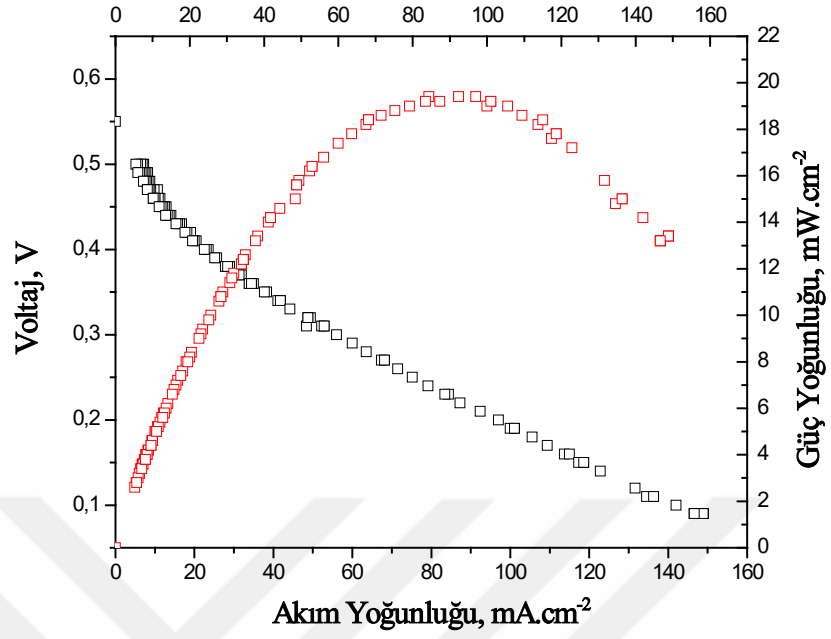
Tez çalışmalarında DMYH'de uygulanabilirlik testlerinin gerçekleştirileceği örneklerin belirlenmesinde hidrojen beslemeli yakıt hücresinde üstün güç çıkışı veren MEY'lere odaklanılmış ve KKM'lerin hazırlanmasında özellikle ince kalınlıktaki elektrolit tercih edilmiştir. Tez kapsamında geliştirilen perflorosülfone iyonomer üzerindeki ince LbL film oluşturulmasının ve DMYH uygulamalarında kullanılmasının araştırılmasının, özellikle elektrolitin toplam kalınlığının düşük olmasına bağlı olarak proton geçişini önemli oranda düşürmemesi ve metanol sistemlerinde metanolün anot tarafından katot tarafına göçünü bariyer özelliği nedeniyle önemli oranda düşürmesi beklentisine bağlı olarak tez çalışmaları için son derece önem taşımaktadır.

Bu bağlamda öncelikle karşılaştırma yapabilmeyi de sağlamak amacıyla orijinal Nafion®112 (50µ) membran ve C elyaf esaslı el yapımı GDE'den hazırlanan MEY'in DMYH hücresinde testi gerçekleştirilmiş ve elde edilen performans eğrileri Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Buna göre orijinal Nafion®112 ile hazırlanan MEY'in DMYH işletim koşullarında maksimum güç yoğunluğunun 14,5 mW/cm² olduğu tespit edilmiştir. Orijinal Nafion®112 membran esaslı MEY için bulunan bu güç yoğunluğu değeri literatürde verilen değerlere göre biraz düşük kalmakla birlikte bu durumun, C elyaf üzerine el yapımı ile hazırlanan elektrokatalizör tabakasındaki Pt:Ru katalizörden kaynaklandığı düşünülmektedir.

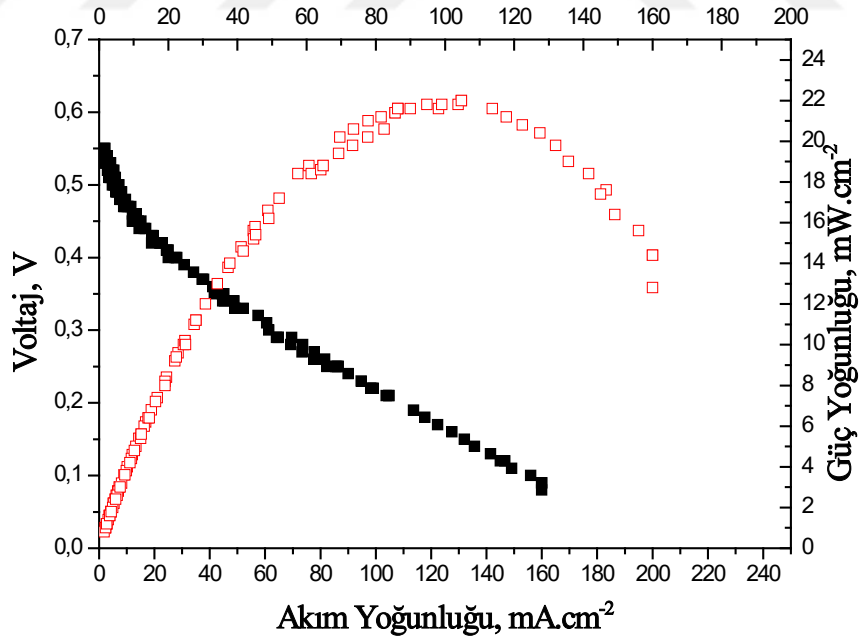


Şekil 4.50: Nafion®112 membran ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

Yüksek lisans tezimde ve bu tezden yayınlanan bir makalede raporladığımız en yüksek metanol bariyer özelliği ve proton iletkenlik özelliğine sahip 1M NaCl içeren PAH/PVS'ten Nafion®112 üzerine 10 çift tabakalı kaplama ve hidrojen formundaki kompozit membran hazırlanmıştır. Takiben bu kompozit membranın el yapımı anot ve ticari katot GDE ile birleştirilmesi sonucu elde edilen MEY'nin DMYH hücresinde testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.51 ve Şekil 4.52'de verilmiştir. Ayrıca, bu kompozit membranlar hazırlanırken polielektrolit çözeltilerine daldırma süreleri kaplama kalınlığının kontrol edilmesi amacıyla 2 dakika ve 10 dakika olarak tercih edilmiş ve elde edilen bu kompozit membranların tek hücre performans testleri sonucunda sırasıyla 19,5 ve 22 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sonuç, orijinal Nafion®112 membran üzerinde LbL modifikasyonunun ilgili kompozit membranın DMYH performansının sırasıyla % 25.6 ve 34.1 oranında geliştirdiğini göstermektedir. Aslında elde edilen bu gelişme yukarıda ifade edildiği gibi LbL çok tabakanın Nafion®112 üzerinde gerçekleştirilmesi ile proton iletimine olumsuz etkisinin olmaması, buna karşın metanol geçirgenliğini önemli oranda artırması ile açıklanabilmektedir [104].

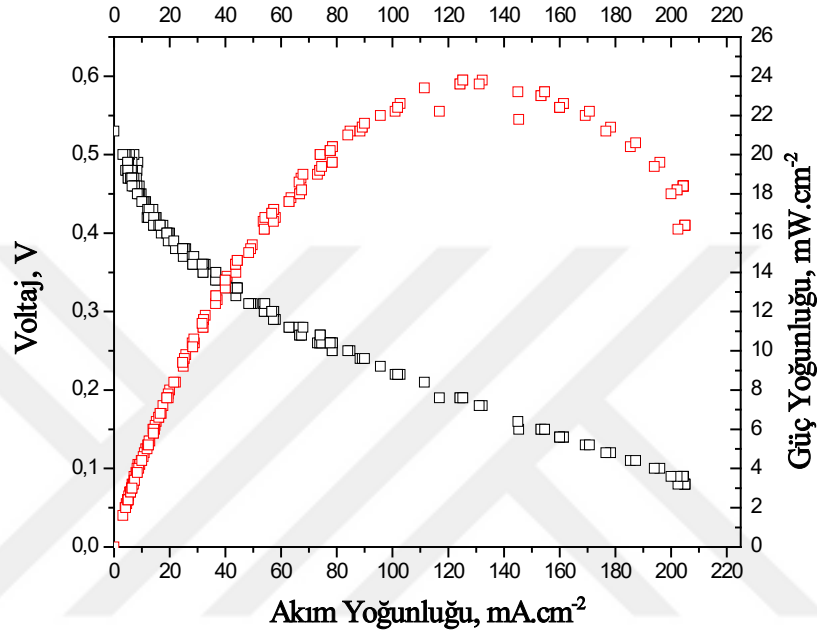


Şekil 4.51: 2 dakika daldırma süresiyle hazırlanan (PAH/PVS+1M NaCl)₁₀-H⁺ LbL kompozit membran ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.



Şekil 4.52: 10 dakika daldırma süresiyle hazırlanan (PAH/PVS+1M NaCl)₁₀-H⁺ LbL kompozit membran ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

Tez çalışmasında ayrıca, hidrojen beslemeli yakıt hücresinde oldukça yüksek güç yoğunluğu veren 30 μ kalınlığındaki perflorosülfone iyonomer üzerine hazırlanan LbL çok tabakalı KKM'den hazırlanan MEY'in doğrudan metanol yakıt hücresinde de testleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.53'de gösterilmiştir.



Şekil 4.53: 2 dakika daldırma süresiyle hazırlanan 10 tabakalı KKM (30 μ kalınlığında ince Nafion+PAH/PVS+Pt+C+Nafion çözelti) ve C elyaf GDE'den hazırlanan MEY'in polarizasyon ve hücre performans eğrileri.

Yukarıda belirtilen MEY yapısı kullanılarak gerçekleştirilen DMYH testinde maksimum güç yoğunluğunun 24 mW/cm²'ye yükseldiği ve bu değer orijinal Nafion®112 esaslı MEY'in hücre performansına göre % 65,5 oranında gelişme sağladığı tespit edilmiştir. DMYH uygulamalarında LbL çok tabakalı yapıların geliştirilmesini membranın metanol beslemeli tek hücre yakıt performansında belirgin oranda iyileşme sağladığı ve bu sonuçların takip eden bilimsel faaliyetlere yol gösterme potansiyelinin bulunduğu değerlendirilmiştir. Konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde 2013 yılında Electrochimica Acta dergisinde “Improved direct methanol fuel cell performance of layer-by-layer assembled composite and catalyst containing membranes” başlıklı makalede sunulmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında, çok tabakalı kompozit membranlar ve katalizör kaplı membranlar LbL tekniğinin literatürde bilinen birçok farklı uygulama yöntemlerinden biri olan daldırma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Daldırma hızının kompozit membranın yapısal özelliklerine etkisinin olacağı ve dolayısıyla tek hücreden elde edilen performansta da değişkenlik yaratacağı öngörüldüğü için optimum hızın belirlenmesi için farklı hızlarda (25, 50 ve 75 mm/dk.) çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda, literatürdekine benzer şekilde kontrollü bir daldırma cihazı ile hazırlanan kompozit membranların yüzeyinde kaplanan tabakaların manuel olarak daldırma ile hazırlanan ürünlere göre kalınlığının daha ince olduğu ilgili filmin UV absorbans değerinden tespit edilmiştir. Ayrıca, düşük daldırma hızında hazırlanan LbL çoklu tabaka kalınlığının arttığı, diğer bir ifadeyle ilgili örneğe ait UV absorbans değerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Bilimsel literatürde yüzeye kaplanan tabaka kalınlığının membranların proton iletkenlik özelliği üzerine önemli etkisi olup tez kapsamında farklı daldırma hızlarında gerçekleştirilen denemeler sonucunda elde edilen ürünlerin protonik iletkenlikleri de belirlenmiştir. Tez kapsamında PEMYH uygulamasının yanı sıra DMYH uygulaması da önerildiğinden sıvı yakıt kullanılan uygulamada proton iletkenlik değerinin olumsuz yönde etkilenmeden metanol geçişinin de minimize edilmesi için LbL kompozit membranların kalınlığının kontrol edilmesi oldukça önem taşımaktadır. Bu bağlamda otomatik daldırma cihazı kaplama işleminin yapılması sırasında daldırma hızının araştırılması ve optimum LbL çok tabaka kalınlığının belirlenmesi önemli bir parametreyi oluşturmuştur. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda kompozit membranların ve katalizör kaplı membranların (KKM) hazırlanması için en ideal daldırma hızının 50 mm/dk. olduğuna karar verilmiş ve proje tez çalışmalarının tümü için bu hız kullanılmıştır.

Ayrıca proton iletken membran destekleri üzerine kaplanan aktif polielektrolit tabakanın karakterizasyonu ve yüzeye adsorplanan polielektrolit kompleks yapının kantitatif miktarının belirlenmesi amacıyla QCM-D sistemi ile analizleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar sunulmuştur. QCM-D çalışmalarında katyonik polielektrolit olarak PAH ve anyonik olarak PSS, PVS ve sPANi olmak üzere 3 farklı tip polielektrolit kullanılmıştır. Farklı anyonik polielektrolit tipleri ile gerçekleştirilen QCM-D analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, ticari olarak kullanılan PSS ve PVS polielektrolitlerin elektrostatik etkileşimine bağlı olarak yüzeye başarılı bir şekilde kaplandığı ve yüzeyde oluşan polielektrolit

kompleks kaplamanın polielektrolitlerin yapısına bağılı olarak kontrol edilebildiği tespit edilmiştir. Ticari bu ürünlerin yanı sıra sentezlenen sPANi ile gerçekleştirilen QCM-D analizlerinde de film oluşumunun lineer bir şekilde ilerlediği ve sPANi'nin diğer polielektrolitlere göre daha düşük yük yoğunluğu nedeniyle hem yüzeye daha fazla miktarda adsorbe olduğu hem de oluşan filmlerin diğer filmlere göre daha esnek yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında literatürde bilinen konvansiyonel polielektrolitlere alternatif olarak sülfone PANi ve sülfone PPy'nin sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen polielektrolitlerden sadece sPANi yapısı suda çözünebilmiştir. Bu sebeple, katyonik polielektrolit olarak PAH ve anyonik polielektrolit olarak sPANi kullanılarak LbL kompozit membran ve KKM esaslı olmak üzere iki farklı MEY yapısı hazırlanmış ve bu MEY'lerin H_2/O_2 yakıt hücresi performansları karşılaştırılmıştır. Öncelikle SEM ve UV analizleri ile LbL çoklu tabakaların Nafion desteğinin her iki tarafına başarılı bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Asit katkılanmış 5 ve 10 tabakalı LbL kompozit membranlardan hazırlanmış MEY'lerin tek hücre performansları, $(PAH/sPANi-H^+)_5$ ve $(PAH/sPANi-H^+)_{10}$, sırasıyla 160 ve 126 mW/cm^2 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç temel olarak, düşük kaplama tabaka sayısı durumunda düşük ohmik direnç nedeniyle olan elektrolit üzerinden kolaylaştırılmış proton transferine atfedilebilir. Ayrıca, PAH/sPANi polielektrolit çözeltilerine 2 dakikalık daldırma süresi ile hazırlanan 5 çift tabakalı kompozit membranın hücre performansı, Nafion®117 membrana göre (198 mW/cm^2) daha üstün olup 231 mW/cm^2 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, perflorosülfone esaslı membran yüzeyine kaplanan çift tabakaların sayısının performans üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçların ardından karşılaştırma yapmak amacıyla $(PAH/sPANi)_{10}$ kompozit membran ve C kağıt GDE ile hazırlanmış MEY'e analog olarak aynı polielektrolitlerden yöntem 4'e göre KKM hazırlanmıştır. KKM esaslı $(PAH/sPANi)_{10-Pt}$ MEY'in PEMYH test sisteminde hücre performansı incelenmiş ve maksimum güç yoğunluğu kompozit membran esaslı MEY'e göre yaklaşık %20 daha yüksek (113 mW/cm^2) olarak elde edilmiştir. Bu durum muhtemelen, LbL çoklu tabakalar içerisinde ekstra platin varlığında üçlü faz temas olasılığının artmasından kaynaklanmaktadır. Farklı yapılarla hazırlanmış MEY'ler için hücre performans değerlendirme analizlerinden iki ana sonuç çıkarılabilir. Bunlar;

- (I) H_2/O_2 yakıt hücreleri için yüksek aktiviteye sahip bir MEY, katalizör kaplı membranlardan elde edilebilmekte ve ince elektrolit kullanımı hücre performansını arttırmaktadır.
- (II) sPANi kullanımı, elektrokatalizör tabakasında eşzamanlı elektron ve proton iletkenliği sağlayabildiğinden daha etkili üçlü faz sınırına (TPB) neden olması sebebiyle hücre performansını artırmaktadır. Ayrıca, sPANi'nin kaplanması neden olduğu diğer bir avantaj, iletkenlik ve ısı kararlılık gibi üstün özelliklere neden olmaktadır.

Sabit bir daldırma hızı kullanılarak LbL tekniği ile katalizör kaplı membranların hazırlanması için tez kapsamında alternatif yöntemlerin geliştirilmesi için çalışmalar yürütülmüştür. KKM'lar 4 farklı yöntemle göre hazırlanmış ve takiben çoklu tabaka oluşumu SEM ve UV-vis analizleri ile takip edilmiştir. Yüzeyi ön işlem görmüş Nafion®117 membranının her iki yüzeyine katyonik ve anyonik polielektrolitlerin başarılı bir şekilde kaplandığı SEM analizinden tespit edilmiştir. Farklı indirgenme (10 ve 30 dakika) sürelerinde Yöntem 1'e göre hazırlanan KKM'ların Pt yüklemesi ICP-MS analizi sonucunda sırasıyla $0,023 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ve $0,15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Söz konusu düşük katalizör yüklemesi, kaplanmış iki tabakanın toplam kalınlığının $0.17\text{-}1.26 \mu\text{m}$ aralığında olduğu düşünüldüğünde kabul edilebilir ve gayet açıklanabilir olduğu değerlendirilmiştir. İndirgenme süresindeki artışın daha fazla Pt yüklenmesine neden olması ve buna bağlı olarak da meydana gelen aktivasyon kayıplarındaki düşüş, hücre performansında artışa neden olmuştur. Ayrıca, 10 ve 30 dakikalık indirgenme süreleri ile hazırlanmış tek hücre sistemlerinin Pt kullanım oranları sırasıyla 90 ve 179,9 mW/mgPt olarak bulunmuştur. Yöntem 1'e göre PAH/PSS- H_2PtCl_6 çözeltileri ile 100 çift tabaka kaplanmış Nafion membran ile oluşturulmuş MEY'in hücre performansı, Pt yüklemesinin daha fazla olmasına bağlı olarak diğer MEY'lere ($90 \text{ mW}/\text{cm}^2$) göre daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Pt yüklemesi, yöntem 2 ve 3'e göre gerçekleştirildiğinde, katalizör tabakası ve elektrolit arasındaki uyumsuzluk nedeniyle iyonik direncin ciddi bir şekilde artışı omik polarizasyon eğrilerinden (Şekil 4.39) açık bir şekilde görülmektedir. Yöntem 4'e göre hazırlanmış MEY-6 (PAH/PSS+ H_2PtCl_6 +Vulcan XC72+Nafion), katalizör tabakası ve membran arasındaki temasın artırılmasından dolayı en iyi hücre performansı çıktısını $98 \text{ mW}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğu değeri ile sergilemiştir. Platin partikülleri arasındaki elektronik iletkenliği artıran ve daha iyi bir gaz dağılımı sağlayan karbon ilavesinin üstün hücre performansına neden olan diğer bir parametre olduğu düşünülmektedir. MEY-6'nın hücre

performansı orijinal Nafion®117 esaslı MEY ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde geliştirilmiştir (% 18). Başka bir ifadeyle, bu ilginç ve ümit verici sonuç, LbL çoklu tabakalardaki ultra düşük platin yüklemesinin, yakıt ve katalizör etkileşimi için yeni bir yolun (üç faz sınırı) oluşmasından dolayı, hücre performansında belirgin bir artışa neden olduğunu göstermektedir.

KKM hazırlanması için kullanılan farklı yöntemler içerisinde hücre performansı açısından en iyi sonucu veren 4. yöntem esas alınarak farklı elektrolit tipi ve tabaka kalınlıklarına hücre performansının değişimi incelenmiştir. Öncelikle polielektrolit çifti olarak PAH/PVS kullanılarak ve anyonik polielektrolit içerisindeki Pt, C ve Nafion miktarı sabit tutularak 5,10 ve 20 çift tabakalı KKM'lar hazırlanmış ve gerçekleştirilen hücre performans testleri sonucunda sırasıyla 186, 211 ve 141 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Orijinal Nafion®117 membrana ait hücre performans testi ile kıyaslandığında (PAH/PVS)_{10-Pt} esaslı KKM ile hazırlanan MEY'in hücre performansında, GDE yapısındaki katalizöre ilave olarak LbL film içerisindeki Pt yüklemesinden kaynaklanan, %6 civarında bir artış gözlenmiştir. Buna karşın, artan tabaka sayısı durumunda daha kalın çoklu tabakaların membran yüzeyinde oluşmasına bağlı olarak ohmik ve kütle polarizasyonlarının artması hücre performansının orijinal Nafion®117 membrana göre %29 oranında azalmasına neden olmuştur. Diğer bir çalışmada, yine yöntem 4' göre (PAH/PVS)_{5-Pt} esaslı KKM ile MEY hazırlanırken GDE olarak C kağıt yerine C elyaf kullanılması durumunda ise 110 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda güç yoğunluğu değeri üzerinde polielektrolit türünden bağımsız bir şekilde ince film kalınlığının önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bu tespiti istinaden, öncelikle 30 µ kalınlığındaki ince film hazırlanarak C kağıt GDE ile birleştirildikten sonra hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, orijinal Nafion®117 membrandan hazırlanan MEY'in maksimum güç yoğunluğu 198 mW/cm² iken, 30 µ kalınlığındaki filminden benzer şekilde hazırlanan MEY'den elde edilen maksimum güç yoğunluğu 350 mW/cm² değerine yükselerek %43,4 artış sergilemiştir. Takiben tez kapsamında optimum yöntem olarak belirlenen yöntem 4'e göre Nafion®117 esaslı membrandan hazırlanan KKM'lar içerisinde en üstün performansı (211 mW/cm²) sergileyen (PAH/PVS)_{10-Pt} esaslı KKM'nın hazırlanmasındaki prosedür kullanılarak 30 µ kalınlığındaki ince filminden de KKM hazırlanmıştır. Bu KKM kullanılarak gerçekleştirilen hücre performans testi sonucunda tez kapsamına en yüksek güç yoğunluğu değeri (360 mW/cm²) elde edilmiştir. LbL çok tabakasının orijinal Nafion®117 membran üzerinde değil de 30µ'luk ince film üzerine gerçekleştirilmesi

durumunda hazırlanan MEY'in maksimum güç çıktısının yaklaşık %46 oranında artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, tez kapsamında LbL çoklu yapılarla maksimum güç çıktısına ulaşmak için kullanılan elektrolitin kalınlığının düşürülmesi durumunda olumlu yönde belirgin şekilde katkı sağlayacağını göstermiştir.

DMYH sistemlerinden elde edilen performansın geliştirilmesi için literatürde yapılan birçok çalışma göz önüne alınarak, tez kapsamında düşük metanol geçirgenliğine sahip kompozit membranların ve katalizör kaplı membranların (KKM'ler) hazırlanması ve hücre performanslarının incelenmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Orijinal Nafion®112 (50µ) membran ve C elyaf esaslı el yapımı GDE'den hazırlanan MEY'in DMYH hücresinde testinde 14,5 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Takiben literatürde yer alan çalışmalarımızda saptadığımız en yüksek metanol bariyer ve proton iletkenlik özelliğine sahip LbL çok tabakalı kompozit membranın DMYH tek hücre testi gerçekleştirilmiştir. 2 ve 10 dakikalık daldırma süreleri ile 10 tabaka PAH/PVS kaplanmış ve H⁺ formundaki kompozit membranlardan hazırlanan MEY'ler orijinal Nafion®112 membran esaslı MEY'e göre daha yüksek (sırasıyla 19,5 ve 22 mW/cm²) güç yoğunluğu göstermiştir. Bu durumun, tez kapsamında geliştirilen membranın proton iletkenliği ve metanol bariyer özelliklerinin orijinal Nafion®112'ye göre belirgin oranda üstün olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Takiben hücre performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri olan ince film kalınlığı göz önüne alınarak 30µ kalınlığındaki ince Nafion film üzerine yöntem 4'e göre yapılan kaplama işlemi sonrası hazırlanan (PAH-PVS-H⁺)₁₀-Pt esaslı MEY'in hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Orijinal Nafion®112 esaslı MEY'e göre hücre performansında % 65,5 gelişme sağlanarak 24 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Özet olarak, DMYH uygulamaları için yapılan çalışmalardan üç ana sonuç çıkarılabilir. Bunlar;

- (I) DMYH uygulamaları için daha ince LbL kompozit membran ve LbL yöntemi ile hazırlanmış KKM kullanılması, gerçek hücre koşullarında daha kalın membranlara göre yüksek proton iletkenlik ve üstün metanol bariyer özelliklerinden dolayı umut verici olabilir.
- (II) LbL çoklu tabakalar içerisine oldukça düşük oranda platin yükleme, yakıt, katalizör ve membran etkileşimi için yeni bir yolun yaratılması nedeniyle (üç faz sınırı) DMYH performansında önemli bir artışa neden olmaktadır.

- (III) DMYH uygulamalarında proton iletkenliğinin metanol geçirgenliğine oranı olarak tanımlanan ve membranın DMYH’de kullanım potansiyelini gösteren seçimlilik faktörü ile gerçek DMYH performansı arasında doğrudan ilişki olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında ayrıca LbL yöntemiyle hazırlanan KKM’lerin GDE kullanımına gerek kalmaksızın doğrudan GDL ile biraraya getirilerek hazırlanan MEY’in de hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Bu denemede, 10 çift tabakalı PAH/PVS polielektrolitlerden hazırlanan KKM’den hazırlanan MEY’in tek başına PEMYH’de testinde beklenenin tersine herhangi bir güç çıktısı elde edilememiştir. Genel olarak tez kapsamında hazırlanan KKM’lerden MEY’lerin GDE kullanılmaksızın hazırlanması durumunda beklenildiği üzere güç çıktısı alınamamasına karşın tez kapsamında hazırlanan LbL kompozit membran ve LbL yapıları KKM’lerin GDE ile birlikte kullanımı durumunda ise maksimum güç yoğunluğunda önemli derecede artış sağlaması yakıt hücresi uygulamaları için oldukça ümit verici olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca tez kapsamında geliştirilen LbL çok tabakalı membranların ticari membranlar yerine çok daha ince yaklaşık 20-30 µm kalınlığında iyonomer filmler üzerinde geliştirilmesi yaklaşımının hem hidrojen beslemeli hem de metanol beslemeli yakıt hücrelerinde önemli rol oynayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. <http://www.fuelcelltoday.com/>, [Ziyaret Tarihi: 06 Ekim 2016].
- [2]. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm>, [Ziyaret Tarihi: 13 Ekim 2016].
- [3]. Charles, S., Morrison, A.E., 2002, From curiosity to power to change the world, *Solid State Ionics*, 152-153, 1-13.
- [4]. Li, X., 2006, *Principles of fuel cells*, Taylor & Francis Group, New York, ISBN-10:591690226.
- [5]. Şahin, A., 2013, *Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere nanokompozit membran sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [6]. USDE, 2004, *Fuel Cell Handbook – Seventh Edition*, EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory.
- [7]. Alkaya, L., Behçet, R., İlkılıç, C., 2008, Yakıt Pilleri ve Uygulama Alanları, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları.
- [8]. Bıyıkoglu, A., 2003, Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3): 523-542.
- [9]. Ar, F., 1998, Yakıt hücreleri: tarihsel gelişimi, teknolojisi, çeşitleri ve dünyadaki uygulamaları, *Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*, 1-20.
- [10]. Hacquard, A., 2005, *Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance*, Master Thesis, Worcester Polytechnic Institute.
- [11]. Thampan, T., Malhotra, S., Zhang, J., Datta, R., 2001, PEM fuel cell as a membrane reactor, *Catalysis Today*, 67, 15–32.
- [12]. Jishi, Z., Xiangming, H., Li, W., Jianhua, T., Hunrong, W., Changyin, J., 2007, Addition of NH_4HCO_3 as pore-former in membrane electrode assembly for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 380-384.
- [13]. <https://fuelcellsetc.com/2013/04/membrane-electrode-assembly-mea-activation-procedures/>, [Ziyaret Tarihi: 10 Temmuz 2015].
- [14]. Spiegel, C. S., 2007, *Designing & Building Fuel Cells*, Mc-Graw Hill Publishing Company, New York.
- [15]. Frano, B., 2005, *PEM Fuel cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, USA, ISBN-13:978-0-12-078142-3.
- [16]. Kim C.S., Chun Y.G., Peck D.G., Shin D.R., 2001, Method for fabricating membrane and electrode assembly for polymer electrolyte membrane fuel cells, *United States Patent Office*, 6180276, B1.
- [17]. Gümüsoğlu, T., 2012, *Pem Yakıt Hücresi Performansını Etkileyen Parametrelerin Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [18]. Więckowski, A., 1999, *Interfacial electrochemistry: theory, experiment and applications*, Marcel Dekker, New York, 48, 885-894.
- [19]. Torsten, B., 2011, Gas Diffusion Layers, Bipolar Plates and Water Management in PEM Fuel Cells, *International Summer School on: PEM Fuel Cells Application and Integration*, 11-15 Temmuz 2011, İzmir.
- [20]. Vielstich, W., Lamm A., Gasteiger H., 2003, *Handbook of Fuel cells: Fundamentals technology and applications*, John Wiley & Sons, Ltd., New York, ISBN: 978-0-471-49926-8.
- [21]. Şahin, A., 2007, *Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [22]. Majsztrik, P.W., 2008, *Mechanical And Transport Properties of Nafion for Pem Fuel Cells; Temperature And Hydration Effects*, Doktora Tezi, Princeton University.
- [23]. https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/pem_membrane.php, [Ziyaret Tarihi: 22 Mart 2017].
- [24]. Hongwei, Z., Kang, S.P., 2012, A brief consideration about the structural evolution of perfluorosulfonic-acid ionomer membranes, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 37, Issue 5, Pages 4657-4664.
- [25]. Luduena, G.A., Kühne, T.D., Sebastiani, D., 2011, Mixed Grotthuss and Vehicle Transport Mechanism In Proton Conducting Polymers From Ab Initio Molecular Dynamics Simulations, *Chemistry of Materials*, 23(6), 1424-1429.
- [26]. Hoogers, G., 2003, *Fuel cell technology handbook*, CRC Press LLC, New York, 0-8493-0877-1.
- [27]. Yu, J., Yi, B., Xing, D., Liu, F., Shao, Z., Fu, Y., Zhang, H., 2003, Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 611–615.
- [28]. Field, A.L.M., 2008, *Exploring Operating Conditions And Nafion Membranes For The Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*, A Major Qualifying Report, Chemical Engineering Department Worcester Polytechnic Institute.
- [29]. Mehta, V., Cooper, J. S., 2003, Review And Analysis of PEM Fuel Cell Design And Manufacturing, *Journal of Power Sources*, 114, s. 32-53.
- [30]. Bladergroen, B., Su, H., Pasupathi, S., Linkov, V., 2012, *Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer*, Electrolysis, In: Kleperis J. (ed.), Chapter 3, InTech, DOI: 10.5772/52947.
- [31]. Pak, C., You, D.J., Choi, K.H., Chang, H., 2012, *High Performance Membrane Electrode Assemblies by Optimization of Processes and Supported Catalysts*, Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives, Prof. Dragica Minic (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/53683.
- [32]. Zhang, J., 2007, Effects Of Hot Pressing Conditions on The Performances of MEAs for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, Vol.165, No.1, pp73–81, ISSN 0378-7753.
- [33]. Therdthianwong, A., 2007, Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hotpressing parameters for proton exchange membrane fuel cell, *Energy*, Vol.32, No.12, pp. 2401–2411, ISSN 0360-5442
- [34]. Tang, H., 2007, Performance of direct methanol fuel cells prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane (CCM), *Electrochimica Acta*, Vol.52, No.11, pp.3714-3718, ISSN 0013-4686.
- [35]. Kuver, A., 1994, Distinct performance evaluation of a direct methanol SPE fuel cell: A new method using a dynamic hydrogen reference electrode, *Journal of Power Sources*, Vol.52, No. 1, pp.77-80, ISSN 0378-7753.
- [36]. Larminie, J., Dicks, A., 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley Press, UK, ISBN: 0-470-84857-X.
- [37]. Spiegel, C., 2008, *Mathematical Modeling of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells*, Doktora Tezi, University of South Florida.
- [38]. Pilatowsky, I., Romero, R.J., Isaza, C.A., Gamboa, S.A., Sebastian, P.J., Rivera, W., 2011, *Thermodynamics of Fuel Cells*, Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air Conditioning Systems, Chapter 2, Springer, pp 25-36.
- [39]. Karaoğlu, M.U., Kuralay, N.S., 2014, PEM Yakıt Hücresi Modeli, *Mühendis ve Makina*, cilt 55, sayı 657, s. 51-58.

- [40]. Bernardi, D., Verbrugge, M., 1991, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE Journal*, 37(8):1151-1163.
- [41]. O'Hayre, R., Cha, S.W., Colella, W., Prinz, F.B., 2006, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley and Sons, New York.
- [42]. Askeland, D. R., 1994, *Electrical Behaviour of Materials*, The Science and Engineering of Materials, Chapter 18, Cengage Learning, Boston, ISBN-10: 0495296023.
- [43]. Xiao, F., Pagliaro, M., Xu, Y., Liu, B., 2016, Layer-by-layer assembly of versatile nanoarchitectures with diverse dimensionality: a new perspective for rational construction of multilayer assemblies, *Chem. Soc. Rev.*, 45, 3088.
- [44]. Iler, R. K., 1966, Multilayers of colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 569–594.
- [45]. Kirkland, J. J., 1965, Porous Thin-Layer Modified Glass Bead Supports for Gas Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, 37, 1458–1461.
- [46]. Decher, G., Hong, J.-D., 1991, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 46, 321-327.
- [47]. Berndt, P., Kurihara, K., Kunitake, T., 1992, Adsorption of Poly(styrenesulfonate) onto an Ammonium Monolayer on Mica: A Surface Forces Study, *Langmuir*, 8, 2486–2490.
- [48]. Ariga, K., Yamauchi, Y., Rydzek, G., Ji, Q., Yonamine, Y., Wu, K.C.W., Hill, J. P., 2014, Layer-by-layer nanoarchitectonics: invention, innovation, and evolution, *Chem. Lett.*, 43, 36–68.
- [49]. Decher, G., 1997, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, *Science*, 277, 1232–1237.
- [50]. Kotov, N.A., Dekany, I., Fendler, J.H., 1995, Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films, *J. Phys. Chem.*, 99, 13065–13069.
- [51]. Choi, J., Rubner, M., 2005, Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly, *Macromolecules*, 38, 116–124.
- [52]. Itano, K., Choi, J.Y., Rubner, M.F., 2005, Mechanism of the pH-induced discontinuous swelling/deswelling transitions of poly(allylamine hydrochloride)-containing polyelectrolyte multilayer films, *Macromolecules*, 38, 3450–3460.
- [53]. Bieker, P., Schönhoff, M., 2010, Linear and Exponential Growth Regimes of Multilayers of Weak Polyelectrolytes in Dependence on pH, *Macromolecules*, 43, 5052–5059.
- [54]. Yoo, D., Shiratori, S.S., Rubner, M.F., 1998, Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules*, 31, 4309–4318.
- [55]. Shiratori, S.S., Rubner, M.F., 2000, pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules*, 33, 4213–4219.
- [56]. Burke, S.E., Barrett, C.J., 2003, pH-responsive properties of multilayered poly(L-lysine)/hyaluronic acid surfaces, *Biomacromolecules*, 4, 1773–1783.
- [57]. Lvov, Y., Decher, G., Moehwald, H., 1993, Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly (vinyl sulfate) and poly (allylamine), *Langmuir*, 9, 481–486.
- [58]. Büscher, K., Graf, K., Ahrens, H., Helm, C.A., 2002, Influence of adsorption conditions on the structure of polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 2002, 18, 3585–3591.
- [59]. Salomaki, M., Vinokurov, I.A., Kankare, J., 2005, Effect of temperature on the buildup of polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 21, 11232–11240.
- [60]. Tan, H.L., McMurdo, M.J., Pan, G., Van Patten, P. G., 2003, Temperature dependence of polyelectrolyte multilayer assembly, *Langmuir*, 19, 9311–9314.

- [61]. Dubas, S.T., Schlenoff, J.B., 2001, Polyelectrolyte Multilayers Containing a Weak Polyacid: Construction and Deconstruction, *Macromolecules*, 34, 3736–3740.
- [62]. Dubas, S.T., Farhat, T.R., Schlenoff, J.B., 2001, Multiple Membranes from “True” Polyelectrolyte Multilayers, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 5368–5369.
- [63]. Salomaki, M., Laiho, T., Kankare, J., 2004, Counteranion-Controlled Properties of Polyelectrolyte Multilayers, *Macromolecules*, 37, 9585–9590.
- [64]. Salomaki, M., Kankare, J., 2008, Specific Anion Effect in Swelling of Polyelectrolyte Multilayers, *Macromolecules*, 41, 4423–4428.
- [65]. Poptoshev, E., Schoeler, B., Caruso, F., 2004, Influence of Solvent Quality on the Growth of Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*, 20, 829–834.
- [66]. Koetse, M., Laschewsky, A., Jonas, A.M., Wagenknecht, W., 2002, Influence of charge density and distribution on the internal structure of electrostatically self-assembled polyelectrolyte films, *Langmuir*, 18, 1655–1660.
- [67]. Yılmaztürk, S., 2009, *Yakıt hücreleri için tabakalı kaplama yöntemi ile polimer elektrolit membranların geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [68]. Kujawa, P., Moraille, P., Sanchez, J., Badia, A., Winnik, F.M., 2005, Effect of molecular weight on the exponential growth and morphology of hyaluronan/chitosan multilayers: a surface plasmon resonance spectroscopy investigation, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9224–9234.
- [69]. Jang, Y., Seo, J., Akgun, B., Satija, S., Char, K., 2013, Molecular weight dependence on the disintegration of spin-assisted weak polyelectrolyte multilayer films, *Macromolecules*, 46, 4580–4588.
- [70]. Liu, G., Zhao, J., Sun, Q., Zhang, G., 2008, Role of chain interpenetration in layer-by-layer deposition of polyelectrolytes, *J. Phys. Chem. B*, 112, 3333–3338.
- [71]. Chiarelli, P.A., Johal, M.S., Casson, J.L., Roberts, J.B., Robinson, J.M., Wang, H.-L., 2001, Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films Using Spin-Assembly *Adv. Mater.*, 13, 1167–1171.
- [72]. Chiarelli, P.A., Johal, M.S., Holmes, D.J., Casson, J.L., Robinson, J.M., Wang, H.-L., 2002, Polyelectrolyte spin-assembly, *Langmuir*, 18, 168–173.
- [73]. Michel, M., Izquierdo, A., Decher, G., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Ball, V., 2005, Layer by layer self-assembled polyelectrolyte multilayers with embedded phospholipid vesicles obtained by spraying: Integrity of vesicles, *Langmuir*, 21, 7854–7859.
- [74]. Kolasinska, M., Krastev, R., Gutberlet, T., Warszynski, P., 2009, Layer-by-layer deposition of polyelectrolytes. Dipping versus spraying, *Langmuir*, 25, 1224–1232.
- [75]. Schaaf, P., Voegel, J.-C., Jierry, L., Boulmedais, F., 2012, Spray-assisted polyelectrolyte multilayer buildup: from step-by-step to single-step polyelectrolyte film construction, *Adv. Mater.*, 24, 1001–1016.
- [76]. Sher, P., Custodio, C.A., Mano, J.F., 2010, Layer-by-layer technique for producing porous nanostructured 3D constructs using moldable freeform assembly of spherical templates, *Small*, 6, 2644–2648.
- [77]. Krogman, K.C., Lowery, J.L., Zacharia, N.S., Rutledge, G.C., Hammond, P.T., 2009, Spraying asymmetry into functional membranes layer-by-layer, *Nat. Mater.*, 8, 512–518.
- [78]. Kim, S.Y., Hong, J., Kaviani, R., Lee, S.W., Hyder, M.N., Yang, S.-H., Hammond, P.T., 2013, Rapid fabrication of thick spray-layer-by-layer carbon nanotube electrodes for high power and energy devices, *Energy Environ. Sci.*, 6, 888–897.
- [79]. Van Tassel, P.R., 2012, Polyelectrolyte adsorption and layer-by-layer assembly: electrochemical control, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 17, 106–113.

- [80]. Raman, N., Lee, M.-R., Palecek, S.P., Lynn, D.M., 2014, Polymer multilayers loaded antifungal β -peptides kill planktonic *Candida albicans* and reduce formation of fungal biofilms on the surfaces of flexible catheter tubes, *J. Controlled Release*, 191, 54–62.
- [81]. Richardson, J.J., Bjornmalm, M., Caruso, F., 2015, Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms, *Science*, 348, 2491–2502.
- [82]. Xiang, Y., Lua, S., Jiang, S.P., 2012, Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7291–7321.
- [83]. Farhat, T.R., Hammond, P.T., 2005, Designing a new generation of proton exchange membranes using layer-by-layer deposition of polyelectrolytes, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, 945–954.
- [84]. DeLongchamp, D.M., Hammond, P.T., 2003, Fast ion conduction in layer-by-layer polymer films, *Chem. Mater.*, 15, 1165–1173.
- [85]. Krasemann, L., Tieke, B., 2000, Selective Ion Transport across Self-Assembled Alternating Multilayers of Cationic and Anionic Polyelectrolytes, *Langmuir*, 16, 287–290.
- [86]. Yilmaztürk, S., Deligöz, H., Yilmazoglu, M., Damyan, H., Öksüzömer, M.A., Koç, S.N., Durmuş, A., Gürkaynak, M.A., 2010, Self-Assembly Of Highly Charged Polyelectrolyte Complexes With Superior Proton Conductivity And Methanol Barrier Properties For Fuel Cells, *J. Power Sources*, 195, 703–709.
- [87]. Jiang, S.P., Tang, H., 2012, Methanol crossover reduction by Nafion modification via layer-by-layer self-assembly techniques, *Colloids Surf., A*, 407, 49–57.
- [88]. Laugel, N., Betscha, C., Winterhalter, M., Voegel, J.C., Schaaf, P., Ball, V., 2006, Relationship between the growth regime of polyelectrolyte multilayers and the polyanion/polycation complexation enthalpy, *J. Phys. Chem. B*, 19443–19449.
- [89]. Picart, C., Lavalle, P., Hubert, P., Cuisinier, F.J.G., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J.C., 2001, Buildup Mechanism for Poly(l-lysine)/Hyaluronic Acid Films onto a Solid Surface, *Langmuir*, 17, 7414–7424.
- [90]. Casson, J.L., McBranch, D.W., Robinson, J.M., Wang, H.L., Roberts, J.B., Chiarelli, P.A., Johal, M.S., 2000, Reversal of Interfacial Dipole Orientation in Polyelectrolyte Superlattices Due to Polycationic Layers, *J. Phys. Chem. B*, 104, 11996–12001.
- [91]. Picart, C., Mutterer, J., Richert, L., Luo, Y., Prestwich, G.D., Schaaf, P., Voegel, J.C., Lavalle, P., 2002, Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 99, 12531–12535.
- [92]. Deligöz, H., Yilmaztürk, S., Karaca, T., Özdemir, H., Koç, S.N., Öksüzömer, M.A., Durmuş, A., Gürkaynak, M.A., 2009, Self-assembled polyelectrolyte multilayered films on Nafion with lowered methanol cross-over for DMFC applications, *J. Membr. Sci.*, 326, 643–649.
- [93]. Abebe D.G., Farhat, T.R., 2010, Self-assembly of Nafion®/poly(vinyl alcohol) at pH = 1.2 and Nafion®/poly(allyl amine) at pH = 11, *Soft Matter*, 6, 1325–1335.
- [94]. Park, M.K., Deng, S.X., Advincula, R.C., 2004, pH-sensitive bipolar ion-permselective ultrathin films, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13723–13731.
- [95]. Ashcraft, J.N., Argun, A.A., Hammond, P.T., 2010, Structure-property studies of highly conductive layer-by-layer assembled membranes for fuel cell PEM applications, *J. Mater. Chem.*, 20, 6250–6257.
- [96]. Durstock M.F., Rubner, M.F., 2001, Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*, 17, 7865–7872.
- [97]. Farhat, T.R., Schlenoff, J.B., 2001, Ion Transport and Equilibria in Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*, 17, 1184–1192.

- [98]. Okada, T., Arimura, N., Satou, H., Yuasa, M., Kikuchi, T., 2005, Membrane transport characteristics of binary cation systems with Li^+ and alkali metal cations in perfluorosulfonated ionomer, *Electrochim. Acta*, 50, 3569–3575.
- [99]. Saito, M., Hayamizu, K., Okada, T., 2005, Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. B*, 109, 3112–3119.
- [100]. Saito, M., Tsuzuki, S., Hayamizu, K., Okada, T., 2006, Alcohol and proton transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells, *J. Phys. Chem. B*, 110, 24410–24417.
- [101]. Yilmaztürk, S., Deligöz, H., Yilmazoglu, M., Damyan, H., Öksüzömer, F., Koç, S.N., Durmuş, A., Gürkaynak, M.A., 2009, A novel approach for highly proton conductive electrolyte membranes with improved methanol barrier properties: Layer-by-Layer assembly of salt containing polyelectrolytes, *J. Membr. Sci.*, 343, 137–146.
- [102]. Barragan, V.M., Ruiz-Bauza, C., Villaluenga, J.P.G., Seoane, B., 2004, Transport of methanol and water through Nafion membranes, *J. Power Sources*, 130, 22–29.
- [103]. Godino, M.P., Barragan, V.M., Villaluenga, J.P.G., Ruiz-Bauza, C., Seoane, B., 2006, Water and methanol transport in Nafion membranes with different cationic forms: 1. Alkali monovalent cations, *J. Power Sources*, 160, 181–186.
- [104]. Deligöz, H., Yilmaztürk, S., Yilmazoglu, M., Damyan, H., 2010, The effect of self-assembled multilayer formation via LbL technique on thermomechanical and transport properties of Nafion® 112 based composite membranes for PEM fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 351, 131–140.
- [105]. Buron, C.C., Filiatre, C., Membrey, F., Bainier, C., Buisson, L., Charraut, D., Foissy, A., 2009, Surface morphology and thickness of a multilayer film composed of strong and weak polyelectrolytes: effect of the number of adsorbed layers, concentration and type of salts, *Thin Solid Films*, 517, 2611–2617.
- [106]. Farhat, T.R., Hammond, P.T., 2006, Fabrication of a “Soft” Membrane Electrode Assembly Using Layer-by-Layer Technology, *Advanced Functional Materials*, 16, 433–444.
- [107]. Michel, M., Taylor, A., Sekol, R., Podsiadlo, P., Ho, P., Kotov, N., Thompson, L., 2007, High-Performance Nanostructured Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells Made by Layer-By-Layer Assembly of Carbon Nanocolloids, *Advanced Materials*, 19, 3859–3864.
- [108]. Taylor, A., Michel, M., Sekol, R.C., Kizuka, J.M., Kotov, N.A., Thompson, L., 2008, Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Fabricated by Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly Techniques, *Advanced Functional Materials*, 18, 3003–3009.
- [109]. Yuan, J., Wang, Z., Zhang, Y., Shen, Y., Han, D., Zhang, Q., Xu, X., Niu, L., 2008, Electrostatic layer-by-layer assembly of platinum-loaded multiwall carbon nanotube multilayer: A tunable catalyst film for anodic methanol oxidation, *Thin Solid Films*, 516, 6531–6535.
- [110]. Wan, C.-H., Shih, N.-C., Su, Y.Z., Chiu, Y.C., 2016, Fuel cell performance of membrane electrode assembly with PDAC/sPPO self-assembly layer containing Pt-Ru catalyst on proton exchange membrane surface, *Catalysis Today*, 278, P2, 237–246.
- [111]. Pan, M., Tang, H., Jiang, S.P., Liu, Z., 2005, Fabrication and Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Self-Assembly of Pt Nanoparticles, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1081–A1088.
- [112]. Tieke, B., Van Ackern, F., Krasemann, L., Toutianoush, A., 2001, Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes, *Eur. Phys. J. E.*, 5, 29–39.
- [113]. Ito, S., Murata, K., Teshima, S., Aizawa, R., Asako, Y., Takahashi, K., Hoffman, B.M., 1998, Simple synthesis of water-soluble conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, 96, 161–163.

- [114]. Jang, K. S., Lee, H., Moon, B., 2004, Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants, *Synthetic Metals*, 143, 289-294.
- [115]. Yolaçan, Ö. , 2015, *QCM-D Tekniğiyle Çok Tabakalı Film Oluşumunun ve İlaç Salım Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [116]. Mohan, T., Kargl, R., Tradt, K. E., Kulterer, M. R., Bračić, M., Hribernik, S., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., 2015, Antifouling coating of cellulose acetate thin films with polysaccharide multilayers, *Carbohydrate polymers*, 116, 149-158.
- [117]. Nileback, E., 2009, *A Novel Biotinylated Surface Designed for QCM-D Applications*, Master Thesis, Linköping University, Institute of Technology.
- [118]. Xu, H., Kunz, H.R., Fenton, J.M., 2007, Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120°C and reduced relative humidity, *Electrochimica Acta*, 52, 3525-3533.
- [119]. Güvelioglu, G.H., Stenger, H.G., 2007, Flow rate and humidification effects on a PEM fuel cell performance and operation, *Journal of Power Sources*, 163, 882-891.
- [120]. Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Xia, Z., Li, H., Wang, H., Zhang, J., 2008, PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures, *Electrochimica Acta*, 53, 5315-5321.
- [121]. Reddy, K. R., Lee, K., Gopalan, A. I., 2007, Novel electrically conductive and ferromagnetic composites of poly(aniline-co- aminonaphthalenesulfonic acid) with iron oxide nanoparticles: sythesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 1181-1191.
- [122]. Qin, X., Miao, Z., Wang, X., Fang, Y., Zhang, D., Chen, Q., Shao, X., 2011, Synthesis of Platinum Nanoparticles Stabilized in Polyvinyl Alcohol and Their Electrocatalytic Properties, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, Vol. 3, No. 4, 393 – 405.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY
Doğum Yeri	Kırcaali
Doğum Tarihi	05.09.1984
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	05367251179
E-Posta Adresi	serpilyilmazturk@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	Haziran 2007

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimyasal Teknolojiler
Mezuniyet Yılı	Haziran 2009

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı

Makale ve Bildiriler	
Ulusal/Uluslararası Makaleler	
“Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayered Films on Nafion with Lowered Methanol Cross-Over for DMFC Applications”, Hüseyin Deligöz, Serpil Yilmaztürk, Tuba Karaca, Hasan Özdemir, Naci Koc, M.A.Faruk Öksüzömer, Ali Durmuş and M.Ali Gürkaynak, 2009, Journal of Membrane Science, 326, 643–649. “A novel approach for highly proton conductive electrolyte membranes with improved methanol barrier properties: Layer-by-Layer assembly of salt containing polyelectrolytes”, Serpil Yilmaztürk, Hüseyin Deligöz, Mesut	

Yılmazoğlu, Hakan Damyan, Faruk Öksüzömer, S. Naci Koç, Ali Durmuş, M. Ali Gürkaynak, 2009, Journal of Membrane Science, 343, 137–146.

- “Self-assembly of highly charged polyelectrolyte complexes with superior proton conductivity and methanol barrier properties for fuel cells”, Serpil Yılmaztürk, Hüseyin Deligöz, Mesut Yılmazoğlu, Hakan Damyan, Faruk Öksüzömer, S. Naci Koç, Ali Durmuş, M. Ali Gürkaynak, 2010, Journal of Power Sources, 195, 703–709.
- “The effect of self-assembled multilayer formation via LbL technique on thermomechanical and transport properties of Nafion®112 based composite membranes for PEM fuel cells, Hüseyin Deligöz, Serpil Yılmaztürk, Mesut Yılmazoğlu, Hakan Damyan, 2010, Journal of Membrane Science, 351, 131–140.
- “Temperature and Weight Dependence of Free Volumes in Conducting Composite Polymer Using Positron Annihilation Techniques”, Cumali Tav, Serpil Yılmaztürk, 2011, High Temperature Materials and Processes, 30, 193–198.
- “Synthesis and characterization of anhydrous conducting polyimide/ionic liquid complex membranes via a new route for high-temperature fuel cells”, Hüseyin Deligöz, Mesut Yılmazoğlu, Serpil Yılmaztürk, Yavuz Şahin, Kemal Ulutaş, 2011, Polymer Advanced Technologies, doi: 10.1002/pat.2016.
- “Influence of LbL surface modification on oxygen cross-over in self-assembled thin composite membranes”, Serpil Yılmaztürk, Nevra Ercan, Hüseyin Deligöz, 2011, Applied Surface Science, Article in Press.
- “Fabrication and performance of catalyst-coated membranes by layer-by-layer deposition of catalyst onto Nafion for polymer electrolyte membrane fuel cells”, Serpil Yılmaztürk, Tolga Gümüşoğlu, Gülşen Albayrak Arı, Faruk Öksüzömer, Hüseyin Deligöz, 2012, Journal of Power Sources, 201, 88– 94.
- “Nanostructured Membrane Electrode Assemblies from Layer-by-Layer Composite/Catalyst Containing Membranes and Their Fuel Cell Performances”, Hüseyin Deligöz, Serpil Yılmaztürk, Tolga Gümüşoğlu, 2014, Journal of Applied Polymer Science, Volume 131, Issue 11.
- Improved direct methanol fuel cell performance of layer-by-layer assembled composite and catalyst containing membranes, Hüseyin Deligöz, Serpil Yılmaztürk, Tolga Gümüşoğlu, Electrochimica Acta 111 (2013) 791– 796.
- “Electrochemical performance of fuel cell catalysts prepared by supercritical deposition: Effect of different precursor conversion routes” Selmi Erim Bozbağ, Tolga Gümüşoğlu, Serpil Yılmaztürk, Christian J. Ayala, Mark Aindow, Hüseyin Deligöz, Can Erkey, 2015, The Journal of Supercritical Fluids Volume 97, Pages 154–164.
- “Ionic conductivity of PVdF-co-HFP/LiClO₄ in terms of free volume defects probed by positron annihilation lifetime spectroscopy”, Ugur Yahsi, Hüseyin Deligöz, Cumali Tav, Kemal Ulutaş, Deniz Değer, Serpil Yılmaztürk, Gonca

Erdemci, Bilgehan Coşkun, Mesut Yılmazoğlu, Sahin Yakut, 2018, Radiation Effects & Defects In Solids, Volume 174, 2019 - Issue 3-4.

Ulusal/Uluslararası Bildiriler

- “Lityum Tuzu İçeren Katı Polimer Elektrolitlerin Hazırlanması Ve İyonik İletkenliklerinin Gözenek Hacmi İle İlişkilendirilmesi”, Serpil Yılmaztürk, Hüseyin Deligöz, Cumali Tav, Uğur Yahşi, Kemal Ulutaş, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-8), 26-28 Ağustos 2008, İnönü Üniversitesi, Malatya/Türkiye.
- “Proton Değişim ve Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri İçin Yeni Tip Polimer Elektrolit Membranların Geliştirilmesi”, Hüseyin Deligöz, Serpil Yılmaztürk, Tuba Karaca, Hasan Özdemir, M.Ali Gürkaynak, S.Naci Koç, M.A. Faruk Öksüzömer, Ali Durmuş, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-8), 26-28 Ağustos 2008, İnönü Üniversitesi, Malatya/Türkiye.
- “Preparation of Nano-thick Composite Membrane with Enhanced Methanol Barrier Properties by LbL Technique”, S. Yılmaztürk, H. Deligöz, M. Yılmazoğlu, H.Damyan, 5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR5), 8-12 Haziran 2009, Eskişehir/Türkiye.
- “Self-Assembly of Multilayered Composite Membranes with Enhanced Membrane Selectivity from Highly Charged Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications”, S. Yılmaztürk, H. Deligöz, M. Yılmazoğlu, H.Damyan, F. Öksüzömer, N. Koç, A. Durmuş, M.A. Gürkaynak, International Conference on Nanomaterials and Nanosystems (Nanomats 2009), 10-13 August 2009, İstanbul/Turkey.
- “A Novel Method For Preparing Proton Conductive Membranes: Self-Assembly Of Multilayered Polyelectrolyte Complexes”, Serpil Yılmaztürk, Mesut Yılmazoğlu, Hakan Damyan, Hüseyin Deligöz, 23rd European Colloid and Interface Society (ECIS 2009), 6-11 September 2009, Antalya/Turkey.
- “A study on the investigation of a relationship between free volume and ionic conductivity of polymer-salt electrolytes”, Serpil Yılmaztürk, Mesut Yılmazoğlu, Gonca Erdemci, Bilgehan Coşkun, Hüseyin Deligöz, Cumali Tav, Kemal Ulutaş, Uğur Yahşi, 8th International Conference On Advanced Polymers Via Macromolecular Engineering (APME 2009), 4-7 October 2009, Dresden/Germany.
- “Highly Conductive Non-Aqueous Composite Polymer Electrolytes Based on Ionic Liquid and Polyamic acid”, Hüseyin Deligöz, Mesut Yılmazoğlu, Serpil Yılmaztürk, Hakan Damyan, Faruk Öksüzömer, S.Naci Koç, Ali Durmuş, M.Ali Gürkaynak, 8th International Conference On Advanced Polymers Via Macromolecular Engineering (APME 2009), 4-7 October 2009, Dresden/Germany.
- “Self-Assembly of Functional Polymer Multilayered Composite Membranes with Enhanced Proton Conductivity and Methanol Barrier Properties”, Serpil Yılmaztürk, Hüseyin Deligöz, Mesut Yılmazoğlu, Hakan Damyan, Faruk Öksüzömer, S.Naci Koç, Ali Durmuş, M.Ali Gürkaynak, 8th International

Conference On Advanced Polymers Via Macromolecular Engineering (APME 2009), 4-7 October 2009, Dresden/Germany.

- “PEM Yakıt Hücresi Uygulamaları için Membran Seçimliliği Yüksek, Üstün Mekanik Özelliğe Sahip Polielektrolit Komplekslerin Nafion®112 Üzerinde Geliştirilmesi”, Serpil Yılmaztürk, Hüseyin Deligöz, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-9), 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Ankara/Türkiye.
- “Single cell performance of ultrathin catalyst coated membranes for PEM fuel cells”, Serpil Yılmaztürk, Tolga Gümüsoğlu, Gülşen Albayrak Arı, Faruk Öksüzömer, Hüseyin Deligöz, Energy Challenges for Advanced Materials and Processes: Harvesting, Storage and Efficient Utilization, May 25-29, 2011, Cappadocia-Turkey.
- “Developing a New Method for the Preparation of Catalyst Coated Membranes Via LbL Technique for PEM Fuel Cells”, Serpil Yılmaztürk, Tolga Gümüsoğlu, Gülşen Albayrak Arı, Faruk Öksüzömer, Hüseyin Deligöz, International Conference on Hydrogen Production 2011 (ICH2P-11), June 19-22, 2011, Thessaloniki-Greece.
- “Influence of Nanosized Pt Loading into LbL Modified Composite Membranes on Fuel Cell Performance at Different Operation Conditions”, Serpil Yılmaztürk, Tolga Gümüsoğlu, Gülşen Albayrak Arı, Faruk Öksüzömer, Hüseyin Deligöz, 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27-July 01, 2011, Istanbul-Turkey.
- “Katalizör Kaplı Polimer Elektrolit Membranların Hazırlanmasında LbL Tekniğinin Araştırılması ve Hücre Performanslarının Test Edilmesi”, Serpil Yılmaztürk, Tolga Gümüsoğlu, Faruk Öksüzömer, Hüseyin Deligöz, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-10), 03-06 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul/Türkiye.