YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN POLİMERİK MEMBRANIN MODELLENMESİ

Makina Mühendisi Mehmet Fırat DOĞAN

FBE Makina Anabilim Dalı Konstrüksiyon Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Özgen Ümit ÇOLAK

İSTANBUL, 2008

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN POLİMERİK MEMBRANIN MODELLENMESİ

Makina Mühendisi Mehmet Fırat DOĞAN

FBE Makina Anabilim Dalı Konstrüksiyon Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Özgen Ümit ÇOLAK

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ iv

KISALTMA LİSTESİ v

ŞEKİL LİSTESİ vi

ÇİZELGE LİSTESİ ix

ÖNSÖZ x

ÖZET xi

ABSTRACT xii

1. GİRİŞ 1

2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI 7

2.1 Nasıl Gelişmiştir? 8

3. YAKIT HÜCRESİ 10

3.1 Yakıt Pilinin Yapısı 15
3.2 Yakıt Hücresi Elemanları 16
3.2.1 Elektrot 16
3.2.2 Gaz Yayılım Plakaları (Gaz Diffusion Layer-GDL) 18
3.3 Membranın Dayanıklılığına Etkiyen Faktörler 18
3.4 Hidrojen 20
3.4.1 Hidrojenin Emniyeti 21
3.4.2 Türkiye ve Hidirojen Zenginliği 21
3.4.3 Hidrojenin Dezavantajları 22
3.5 Yakıt Hücresi İçin Diğer Membran Malzemeler 22
3.5.1 Perfloro Membranlar 23
3.5.2 Hidrokarbon Membranlar 23
3.5.3 Aromatik Polimerler 23
3.5.4 Asit Baz Kompleksleri 24
3.6 Hidrokarbonlu Yakıt Hücresi 24
3.7 Yakıt Hücresinde Polarizazsyon 25
3.8 Yakıt Hücre Avantaj ve Dezavantajları 26
3.8.1 Yakıt Pilinden İstenilen Özellikler 28
3.8.2 Membrandan Beklenen Özellikler 28
3.8.2.1 İletkenlik 29
3.8.2.2 Su Geçirgenliği 29
3.8.2.3 Kimyasal Dayanıklılık 29
3.8.2.4 Mekanik Dayanıklılık 29
3.9 Yakıt Hücre Çeşitleri 30
3.9.1 Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PEMFC) 30

3.9.2 Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMFC) 31
3.9.3 Alkalin (Bazik) Yakıt Hücreleri (AFC) 33
3.9.4 Fosforik Asit Yakıt Hücreleri 35
3.9.5 Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri 36
3.9.6 Katı Oksit Yakıt Hücreleri 37
3.10 Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları 41
3.10.1 Uzay Çalışmaları/Askeri Uygulamalar 42
3.10.2 Evsel Uygulamalar 42
3.10.3 Taşınabilir Güç Kaynağı Uygulamaları 43
3.10.4 Atık/Atık Su Uygulamaları 43
3.10.5 Taşıt Uygulamaları 43
3.11 Yakıt Hücresi Tarihçesi 45

4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI 48

5. YAPILAN DENEYLER 57

5.1 Çekme Deneyi 57
5.2 DTA - TG Artan Sıcaklığa ve Zamana Bağlı Olarak Kütle Kaybı Testi 58
5.2.1 AZOT Ortamında Yapılan Deneyler 59
5.2.2 OKSİJEN Ortamında Yapılan Deneyler 60
5.2.2.1 Azot Ortamında 75
5.2.2.2 Oksijen Ortamında 76
5.3 İklimlendirme Deneyi 78
5.3.1 İklimlendirme Cihazından Çıkan Numunelerin Karşılaştırılması 86
5.4 İklimlendirilen Numunelerin SEM (Scanning Electron Microscopy) Cihazında İncelenmesi 87
5.4.1 SEM Cihazında Yapılan İncelemeler 89
5.4.2 SEM'de İncelenen Numunelerin Analizi 95

6. MODELLEME ÇALIŞMALARI 96

6.1 "Overstress" Kavramına Dayanan Viskoplastisite Teorisi (VBO Model) 96
6.2 VBO Model'de Geri Kazanım Formülleri 103

7. SONUÇLAR 108

KAYNAKLAR 111

ÖZGEÇMİŞ 116

SİMGE LİSTESİ

B	üniversal sabit
D	drag stress
C_1	malzeme sabiti
C_2	malzeme sabiti
C_3	malzeme sabiti
C_4	malzeme sabiti
E	Young modülü
E_1, E_2	yay modülleri
F	kinematik gerilme
G	denge gerilmesi
k	viskozite fonksiyonu
g	denge gerilmesinin deviatorik kısmı
s	Cauchy gerilme tensörünün deviatorik kısmı
ε	Cauchy (gerçek) gerinim
σ	Cauchy (gerçek) gerilme
η	viskozite fonksiyonu
ν	Poisson oranı
Γ	"oversterss" invaryantı
F[ ]	akış fonksiyonundaki artıştır
ψ	elastik bölgeden plastik bölgeye geçişte ki bölgeyi modellemeye yarar
ξ	malzeme sabiti
ζ	malzeme sabiti
$R_1 g\overline{g}$	metallerde statik geri kazanım

KISALTMA LİSTESİ

AFC	Alkalin yakıt hücresi
DMFC	Direkt metanol yakıt hücresi
EO	Elektroosmotic
FCEV	Yakıt Hücreli Araçlar
GDE	Gaz difüzyon elektrotu
GDL	Gaz difüsyon katmanı
HTS	Yüksek sıcaklık kayma
ICE	İçten Yanmalı Motorlu Araçlar
LTS	Düşük sıcaklık kayma
MA	Maleik anhidrit
MCFC	Erimiş karbonat yakıt hücresi
MEA	Membran elektrot bütünü
OCV	Açık devre voltajı
PAFC	Fosforik asit yakıt hücresi
PEK	Polieter ketonlar
PEM	Proton değişim membran
PEMFC	Proton değişim membran yakıt hücresi
PESA	Perflurosülfonik asit
PESF	Polieter sülfonlar
PFSA	Perfulorosulfonik asit
PI	Poliimitler
SPSU	Sülfonlu bisfenol-A-polisülfon
SPFO	Sülfonlu polifenilen oksit
SOFC	Katı oksit yakıt hücresi
S	Stiren
SEM	Scanning Electron Microscopy
SLS	Standart lineer katı
SPBI	Sulfonated polybenzimidazole
SPTES	Sulfonated Polyarylenethioethersulfone
TG-DTA	Thermogravimetric/Differential Thermal analyzer
VBO	Overstress"e kavramına dayanan viskoplastisite

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 CO_2'in atmosferdeki içeriği [2] 2

Şekil1.2 Kıtalar bazında doğanın kendi ısınması ve insan oğluna bağlı ısı artışı karşılaştırılması [3]..... 3

Şekil1.3 CO_2 emisyona oluşmasına neden olan sektörler..... 4

Şekil 3.1 Yakıt hücre şeması 11

Şekil 3.2 Yakıt Hücresi ve Hücre Bütünü..... 12

Şekil 3.3 Yakıt hücre modülü [19] 12

Şekil 3.4 Nafionun kimyasal yapısı 13

Şekil 3.5 Modern uygarlığın devrimi [29] 14

Şekil 3.6 Yakıt hücre elemanları 15

Şekil 3.7 Yakıt hücre elemanları 16

Şekil.3.8 Yakıt hücre elemanları sıcaklık dağılımı[30] 17

Şekil 3.9 Tafel Eğrisi 26

Şekil 3.10 PEM yakıt hücre şeması [64]..... 31

Şekil 3.11 DM yakıt hücre şeması..... 33

Şekil 3.12 Alkalin yakıt hücre şeması..... 34

Şekil 3.13 Fosforik Asit yakıt hücreleri 36

Şekil 3.14 Erimiş Karbonat Yakıt Hücre şeması..... 37

Şekil 3.15 Katı Oksit yakıt hücre şeması 38

Şekil 3.16 Yakıt Hücresi Türleri genel şeması[66] 39

Şekil 3.17 Otto, Diesel ve Yakıt Hücreli Araçların Verim Karşılaştırması[67]..... 40

Şekil 3.18 Gelecekteki Elektrik Santrallerinin Verim Oranları PEM ile SOFC yakıt pillerinin,buhar türbini,seramik gaz türbini ve dizel yakıt ile elektrik üretimi koşullarında karşılaştırılması. [67]..... 40

Şekil 3.19 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi 45

Şekil 3.20 1959 Yılında Üretilen 5 kW Alkalin Yakıt Hücresi..... 46

Şekil 3.21 Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi 47

Şekil 5.1 DTA-TG cihazı 58

Şekil 5.2 Azot ortamında 5 ısıtma hızı (işlenmemiş)..... 62

Şekil 5.3 Azot ortamında 5 ısıtma hızı..... 63

Şekil 5.4 Azot ortamında 10 ısıtma hızı (işlenmemiş)..... 64

Şekil 5.5 Azot ortamında 10 Isıtma hızı 65
Şekil 5.6 Azot ortamında 15 ısıtma hızı (işlenmemiş)..... 66
Şekil 5.7 Azot ortamında 15 ısıtma hızı..... 67
Şekil 5.8 Oksijen ortamında 5 ısıtma hızı(işlenmemiş) 68
Şekil 5.9 Oksijen ortamında 5 ısıtma hızı 69
Şekil 5.10 Oksijen ortamında 10 ısıtma hızı (işlenmemiş) 70
Şekil 5.11 Oksijen ortamında 10 ısıtma hızı 71
Şekil 5.12 Oksijen ortamında 15 ısıtma hızı (işlenmemiş) 72
Şekil 5.13 Oksijen ortamında 15 ısıtma hızı 73
Şekil 5.14 Sıcaklık ve neme maruz kalıcak işaretlenmiş Nafion 112 numune 79
Şekil 5.15 Numunenin konulduğu çelik kafes..... 80
Şekil 5.16 İklimlendirme kabini 80
Şekil 5.17 İklimlendirme kabini sıcaklık-nem gösterimi..... 81
Şekil 5.18 İklimlendirme kabinine yerleştirilmiş numune..... 81
Şekil 5.19 Nem ve sıcaklığa maruz kalıcak malzeme (kabin içinde) 82
Şekil 5.20 Sıcaklığa maruz kalıcak ölçülendirilmiş Nafion 112 numune..... 83
Şekil 5.21 Kuru sıcaklıkla iklimlendirilen numunen konulduğu Heraus UT 12 iklimlendirme cihazı 83
Şekil 5.22 Devrik sıcaklık ve neme maruz kalcak numune 84
Şekil. 5.23 Sıcaklığa maruz kalmış numunenin giriş ve çıkış görüntüsü 86
Şekil 5.24 Sıcaklık ve neme maruz kalmış numunenin giriş ve çıkış hali..... 86
Şekil 5.25 Kaplama Cihazı..... 88
Şekil 5.26 Kaplama cihazında Altın/Paladyum kaplanmış malzemeler 89
Şekil 5.27 SEM cihazı..... 89
Şekil 5.28 Kaplanan numunelerin SEM'e yerleştirilmesi..... 90
Şekil 5.29 Orjinal Numunenin SEM cihazında görüntüsü..... 90
Şekil 5.30 Orjinal Numune görüntüsü (içinde parkikül bulunduruyor)..... 91
Şekil 5.31 Kuru sıcaklığa maruz malzemedeki yüzey bozukluğu..... 91
Şekil 5.32 Yüzeyde meydana gelen mikro çatlaklar..... 92
Şekil 5.33 Nemlendirilmiş numunede belirginleşen partikuller..... 92
Şekil 5.35 20KX kadar girilmiş görüntü 93
Şekil 5.36 Nemlendirilmiş numunenin yan ve yüzey görünüşü..... 94
Şekil 5.37 Nemlendirme sorası kenarlardaki değişim 94

Şekil 6.1 Modifiye edilmiş Standart Lineer Katı Model..... 97
Şekil 6.2 "Overstres" modelin durum değişkenlerinin gelişimi..... 101
Şekil 6.3 Deneysel olarak elde edilen gerilme-gerinim eğrisi. Solasi ve arkadaşlarının çalışmasından alınmıştır [72]..... 102
Şekil 6.4 Oda sıcaklığında Nafion 112 nin çekme etkisinde gerilme-gerinim eğrisi. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur. 103
Şekil 6.5 25 ^{o}C de gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuçu ve VBO model simulasyon sonucu. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur. 105
Şekil 6.6 45 derece gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuç. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur. 106
Şekil 6.7 65 derece gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuç. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur. 106
Şekil 6.8 80 derece gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuç. Deneysel sonuç kesikli çizgiyle belirtilmiştir. 107

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları 8
Çizelge 3.1 yakıt hücre çeşitleri 39
Çizelge 5.1 Azot ortamında $5^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri 75
Çizelge 5.2 Azot ortamında $10^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri 75
Çizelge 5.3 Azot ortamında $15^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri 76
Çizelge 5.4 Oksijen ortamında $5^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri 76
Çizelge 5.5 Oksijen ortamında $10^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri..... 77
Çizelge 5.6 Oksijen ortamında $15^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri..... 77
Çizelge5.7 İklimlendirme koşulları 79
Çizelge5.8 İklimlendirme koşulları 82
Çizelge5.9 İklimlendirme koşulları 84
Çizelge 5.10 Kuru sıcağa maruz kalmış numunedeki boyutsal değişim 85
Çizelge 5.11 Altın / Platinyum kaplama kalınlığı tayini eğrisi 88
Çizelge 6.1. Sn63Pb37 lehim alaşımı için R_1 katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi 104
Çizelge 6.2 VBO Model için Malzeme Sabitleri..... 104

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Özgen Ümit ÇOLAK'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu çalışmada deneylerimizde yardımlarını esirgemeyen Kimya Fakültesi Dekanı Prof Dr. Sabriye PİŞKİN'e ve deneylerde kullandığımız malzemelerin teminini sağlayan Marmara Araştırma Enstitüsünden Fatmagül BOYACI'ya ve dünlerimin, bugünlerimin ve yarınlarımın mimarı çok değerli anne ve babama ve desteğini eksik etmeyen sevgili arkadaşım Arş. Gör. Burak ŞİŞMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Sanayi devrinden sonra teknolojinin gelişmesi ile artan talepler ve aşırı artan nüfustan dolayı meydana gelen enerji açığı fosil yakıtların kullanılmasıyla ortadan kaldırılmaya çalışılmış fakat dünyayı geri dönüşü olmayan bir çıkmaza sokmuştur. Tükenmeye yüz tutmuş fosil yakıtlar ve aşırı çevre kirlenmesi insanları yeni enerji yöntemlerine yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji yöntemleriyle hem çevre kirliliğini engellemeye hem de fosil yakıtlara alternatif bulmaya çalışılmaktadır. Alternatif enerjilerden ve geleceğin yakıtlarından biri de hidrojen enerjisi olup, hidrojenden elektrik üretimini sağlayan yakıt hücre teknolojisi de geleceğin yenilenebilir, temiz ve yüksek verimli enerji çözümü olarak geniş kabul görmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlardan geçerek elektrik üretmek için hidrojeni kullanan polimer eletrolit membran (PEM) yakıt hücreleri, özellikle taşımacılıkta içten yanmalı motorlar yerine çevre dostu olarak kullanabilmek için geliştirilmeye çalışılmaktadır. PEM yakıt hücreleri, yüksek verimi, düşük sıcaklıklarda kullanılabilmeleri, sessiz çalşmaları ve çevre dostu olmalarından ötürü, geleceğin enerji üretim cihazlarıdır fakat yakıt hücreleri halen tam anlamıyla ticari olarak belli eksiklerinden dolayı kullanılamamaktadır. Bunların başında en önemli etken PEM yakıt hücresinin ana elemanı olan membranın istenilen ömüre ulaşamaması, yüksek sıcaklık ve nemde mekanik ve kimyasal hasar göstermesidir.

Bu çalışmada proton değişim membran yakıt hücrelerinin ana elemanı olan membranın yakıt hücresi içindeki çalışma koşulları dikkate alınarak, membran malzemelerinden Nafion 112 kullanılarak çekme deneyi, DTA-TG deneyi, iklimlendirme deneyleri yapılmış ve akabinde elekron mikroskobunda (SEM) iklimlendirilen numuneler incelenmiş ve malzemede meydana gelen hasarlar belirlenmiştir. Literatür taramalarından elde edilen bilgiler dahilinde yapılan modelleme çalışmalarında polimerik malzemelerin davranışının tam anlamıyla modele yansıtılamadığı gözlemlenmiş ve bu eksiklik göz önüne alınarak modelleme çalışmalarına yönelinmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak bu kapsamda polimerik malzemenin viskoelastik-viskoplastik davranış gösterdiği sonucu elde edilip, viskoplastisite teorilerinden biri olan 'Viscoplasticity Theory Based On Overstress (VBO)' modeli kullanılarak oda sıcaklığı ve farklı yüksek sıcaklıklarda Nafion 112 polimerik membranın çekme davranışı modellenmiştir. Simülasyon sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılmış, oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Proton Değişim Membran (PEM) yakıt hücreleri, VBO model, PEM çalışma koşulları, Nafion 112 membranın davranışı

ABSTRACT

After the industrial era, due to excessively increasing population and demand occuring energy exposure had been tried to be destroyed by using fossil fuels, however this situation had engrafted the world to a dead end. Tended extinction of fossil fuels and extreme ecological pollution had made people to head for new energy solutions. With renewable energy it has been looked around for preventing ecological pollution as well as finding for an alternative for fossil fuels. While hydrogen is one of the futuristic alternative energy, fuel cell technology which can produce electric from hydrogen is also a renewable, clean and high efficiency energy solution which is approved by majority. For producing electricity polimer electrolyte membrane (PEM) fuel cells which is using the hydrogen from electrochemical are been tried to develop especially used in transportation as an internal combustion engine. PEM fuel cells are upcoming manufacturing devices due to enviroment friendliness, high productivity, usage in low temperatures, working noiseless, however fuel cells are not used for commercial design yet because of some deficiencies. First of all the most essential factor is the membrane of PEM fuel cell's main course does not endure to the optimum life time, indicates mechanical and chemical damages in high temperatures and humidity. Due to these reasons membrane electrolyte is tried to be developed.

In this study, while considering the working conditions of membrane in fuel cells which is the main component of proton exchange membrane fuel cells, through membrane materials by using Nafion 112; tensile test, DTA-TG experiment and air conditioning experiments were been made and then the samples taken from air conditioning device had been observed by (SEM) Scanning Electron Microscope and damages on those samples had been determined. Information acquired within the literature in modelling studies which had been totally observed the behaviour of polimeric material hadn't been reflected to the actual model and by considering this deficiency the modelling studies had been implemented. By using the solutions from these experimental studies in this content it had been obtained the solution denoted viscoelastic-viscoplastic behaviour.The tensile behaviour of Nafion had been modelled through membrane materials in room temperature and disctinct high temperatures as widespread by using one of the viscoplasticity theories which is 'Viscoplasticity Theory Based On Overstress (VBO)' by using acquired datas from the experimental studies. Simulation results had been compared, quite harmonic results had been acquired.

Key Words : Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells, VBO model, PEM working conditions, Behaviour of Nafion 112 membrane

1. GİRİŞ

Günümüze kadar enerji ve kullanımı gelişmişliğin bir sembolü olmuş ve bu bağlamda kimi ülkelerin dışa bağımlı olmasına ve ekonomilerinin fazla gelişememesine, kimilerinin ise dünyada süper güç olma yolunda ilerlemelerine neden olmuştur. Gelişmiş ülkelerin aşırı enerji tüketimi göz önüne alındığında aşırı bi çevre kirliliği yarattıkları da görülmektedir. Bunun sonunda dünya son yıllarda son 10 bin yılda ısınmadığı kadar fosil yakıtların aşırı kullanılmasından dolayı ısınmış ve yüksek bir karbon emisyonuna maruz kalmıştır. Bunun için gelişmiş ülkeler, hem bu aşırı fosil yakıt kullanımı sonunda tükenmeye yüz tutmuş doğal gaz, petrol gibi yakıtlara alternatifler aramaya başlamışlar, hem de gün geçtikça artan nüfus enerji ihtiyacını doğurmuş ve gelişen sanayii ile insanların arzu ve istekleri daha da katlanmış olmasından dolayı çevreci enerji kaynakları bulmaya yönelmişlerdir. Bu manada tükenmekte olan yakıtlara yenilerinin eklenmesi için dünya yeni enerji üreticileri aramaya yönelmiştir.

Enerji, insanoğlunun temel girdilerinin karşılanmasında, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli gereksinimlerden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. En son istatiksel değerlendirmelere göre; dünya enerji ihtiyacının % 38.5'ini karşılayan petrolün 41, % 23.7'sini karşılayan doğal gazın 62, %22.47'sini karşılayan kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresi bulunmaktadır.

Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyat artışları, nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynaklarının değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, sağlık problemleri gibi), yeni enerji teknolojileri kapsamında, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gerekliliğinin temellerini oluşturmaktadır.

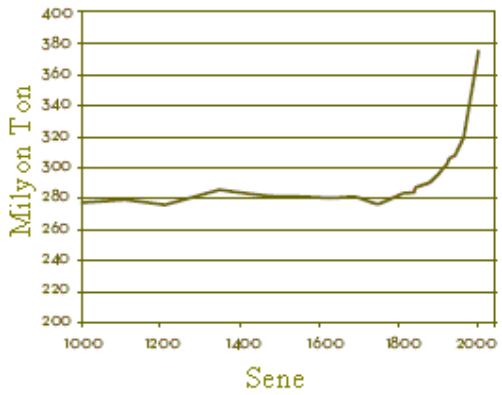
Yirminci yüzyılın ikinci yarısı "çevre sorunları"nın insanlığın geçmişte tanık olmadığı boyutlarda şiddetlenmesine ve küresel bir nitelik kazanmasına tanık oldu. Bugün adından sıkça bahsettiğimiz "küresel iklim değişimi", "biyoçeşitliliğin yitirilmesi", "tarım ve gıda", "su", "toksik kimyasallar", vb. sorunlar dünya ve insanlık üzerindeki etkileri itibariyle hemen

her yerde mevcut olan ve benzer dinamikler sonucunda ortaya çıkan problemlerdir [1].

Endüstri devrimi ile 1750 yılından bu yana, teknik yeniliklere dayalı olarak dünya genelinde ekonominin gelişmesi, peşpeşe beş ayrı dalgalanma biçiminde sürmüştür. 1750-1825 yılları arasındaki birinci dalgalanmanın başat enerji kaynağı kömürdür. 1825-1860 arasındaki ikinci dalgalanmada, ekonomiye ivme kazandıran elektrik olmuştur. 1860-1910 yılları arasındaki üçüncü dalgalanmada elektrik etkisini sürdürmüş, ama yeni kaynak olarak petrol ortaya çıkmıştır. 1910-1970 arasındaki dördüncü dalgalanmada ekonomiyi büyüten yeni enerji kaynağı nükleer enerjidir. Şimdi 1970'lerde başlayan 21. yüzyılın neresinde biteceği henüz bilinmeyen yeni bir dalgalanma içindeyiz. Bu yeni dalgalanmayı etkileyen enerji türü hidrojendir.

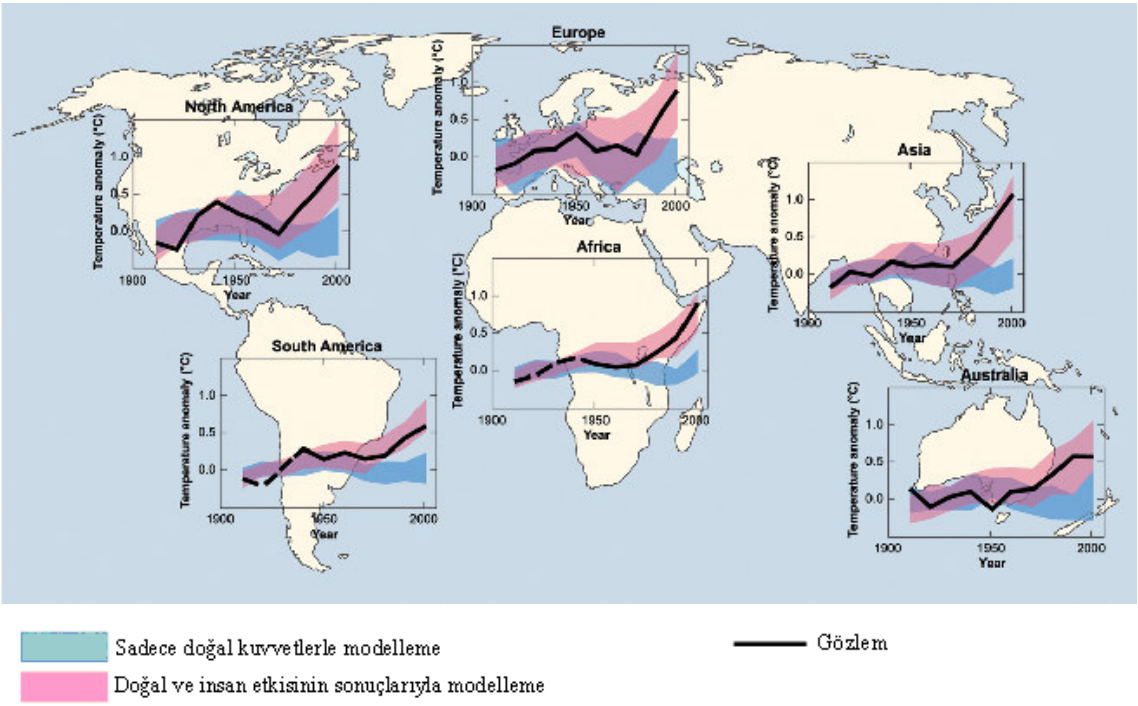
Fosil yakıtların kullanılması, karbondioksit gazı biçiminde karbon açığa çıkmasına yol açar. Karbondioksit ise iklim değişikliği yaratan insan etkinliklerinin yaydığı en önemli seragazıdır. Bugün, özellikle kuraklıklar, seller ve rekor kıran sıcaklıklar iklim değişikliği etkilerini tüm dünyada tanık oluyoruz. İklim değişikliği açısından en fazla 'güvenli' sıcaklık artışı, bir derece santigrattır. Fosil yakıtları bu hızla yakmaya devam edersek, bu sınıra yalnızca 40 yılda ulaşılacaktır.

Şekil 1.1'de son yüzyılda fosil yakıtların aşırı kullanılmasından ötürü CO_2'in atmosferdeki içeriğinin aşırı bir şekilde arttığını görmekteyiz.



Şekil 1.1 CO_2'in atmosferdeki içeriği [2]

Araştırmalar son yüz yılda sıcaklığın ortalama 0,3 - 0,8 derece arttığını göstermektedir. Sıcaklıktaki 0,3 ile 0,8 derece arasında bir küresel artış çok küçük gibi görünebilir. Fakat küresel sıcaklığın geçmiş 10.000 yıl boyunca 1,5 dereceden daha fazla değişmediği göz önüne alınırsa, 0,8 derecelik bir artış önemli olmaktadır.



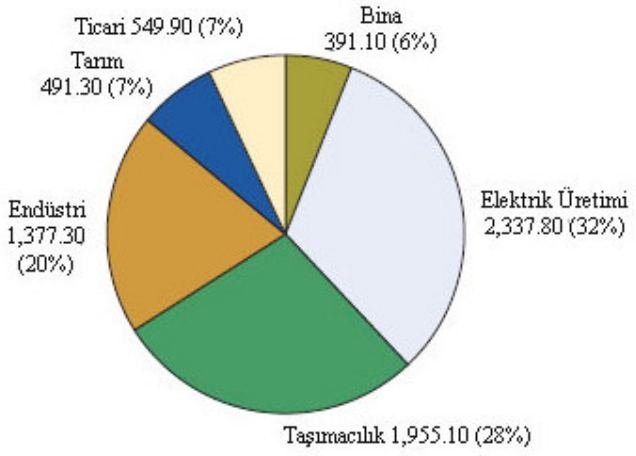
Şekil1.2 Kıtalar bazında doğanın kendi ısınması ve insan oğluna bağlı ısı artışı karşılaştırılması [3]

Şekil 1.2'de insan eliyle doğaya verilen doformasyon gösterilmiş ve insan eliyle oluşan etmenlerden ötürü artan sıcaklık değerleri doğanın kendi kendine ısınması ile kıyaslanmıştır.

Atmosferdeki karbondioksit gazı tabakası tıpkı bir "sera" gibi güneş ışınlarının içeri girmesine izin veriyor ancak ısının dışarı çıkmasına engel oluyor. Eğer sera etkisi olmasaydı dünyanın sıcaklığı –20 dereceyi bulur ve dünyada yaşam olmazdı. Ancak, karbondioksit gazı oranının artması, dünyanın aşırı ısınmasına, bir başka deyişle "küresel ısınma"ya neden oluyor. Sanayileşmeyle bilrlikte atmosferdeki karbondioksit gazı miktarı artmaya başladı. Sanayi üretiminde kullanılan kömür, petrol ve doğalgaz karbondioksit oranını artırıyor. [4]

Kömür ve petrolün son yüzyıllara damgasını vurup, olanca zararıyla çevremizi kirletmesinden sonra geleneksel enerji kaynaklarımız yeniden hatırlandı ve 'yenilenebilir' veya 'yeşil' enerjiler adıyla tekrar popüler oldu. Fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği, sera etkisi, asit yağmurları ve iklim değişiklikleri gibi olumsuzluklar içermeyen ve hemen her yerde bulunan yenilenebilir enerjiler acaba şu anda niçin fosil yakıtlar kadar yaygın olarak kullanılmıyor? Sorun tamamen ekonomik. Çünkü yenilenebilir enerji kaynaklarının doğası gereği, rüzgar ve suyun, biyolojik atığın ve güneş ısısının herhangi bir hammadde maliyeti olmamasına rağmen, bu kaynakları kullanan santrallerin yatırım maliyetleri (en azından şimdilik) çok yüksek. Bu problemi aşmak için belirli çözüm önerileri geliştiriliyor. [5]

Bir çok iklimbilimci ısınmanın en azından bir kısmının havadaki oranları artan su buharı (H2O), karbondioksit (CO2), metan (CH4), diazotmonoksit (N2O) ve kloroflorocarbonlar (CFC) gibi sera gazlarının sebep olduğu sera etkisinden kaynaklandığını düşünmektedir [4].



Şekil1.3 CO_2 emisyona oluşmasına neden olan sektörler

Şekil 1.3'den da anlaşılacağı gibi karbon emisyonuna neden olan sektörlerin başında taşımacılık ve elektrik üretim sektörü gelmektedir. Bunun için araştırmacılar taşımacılık sektöründe içten yanmalı motorlar yerine çevreci verimi yüksek bir enerji kaynağı bulmaya çalışmaktadır.

Günümüzde, enerji ihtiyacının artmasına karşın, petrol ve doğal gazın üretilebilir rezerv ömürlerinin insan ömrü ile kıyaslanabilecek boyuta düşmüş olması ve fosil yakıtların yanma emisyonundan kaynaklanan global ısınmaya neden olan çevre sorunu, alternatif yakıtların öne çıkmasına neden olmuştur. Alternatif enerjilerden ve geleceğin yakıtlarından biride hidrojen enerjisi olup, hidrojenden elektrik üretimini sağlayan yakıt hücre teknolojisi de geleceğin yenilenebilir, temiz ve yüksek verimli enerji çözümlerinden birisi olarak geniş kabul görmektedir. Bu alandaki araştırma ve geliştirme çalışmaları hızla ilerlemekte ve mevcut güç çevrim teknolojileri ile ekonomik olarak rekabet edebilecek konuma hızla yaklaşılmaktadır. Son on yılda, çevresel kaygılar ve petrole olan bağımlılığı azaltmak amacıyla dünyada devlet desteği ile hidrojen enerjisinin özellikle otomotiv endüstrisinde kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Hedef içten yanmalı motorların yerine yakıt hücresi sistemlerini yerleştirmektir.

Hidrojen enerjisinden elektrik üretimini sağlayan yakıt hücrelerinin çeşitli türleri olmakla beraber proton değişim membranlı (PEM- Proton Exchange Membran) yakıt hücreleri, üzerinde en çok endüstriyel ve akademik çalışmaların yapıldığı türdür. Proton değişim membranlarının mukavemet problemleri, PEM yakıt hücrelerinin otomotiv ve diğer uygulamalarda kullanımına en büyük engeli teşkil etmektedir. Otomotiv endüstrisinde kullanılabilmesi için yakıt hücrelerinin geniş bir sıcaklık aralığında (-40 °C ÷ 120 °C) en az 5000 saatlik işletme ömrüne sahip olması gerekmektedir. Şu an için bu ömre ulaşmak çok zordur ve son yıllarda yakıt hücreleri üzerinde yapılan yoğun çalışmalar sayesinde ilerlemeler kaydedilmiş olmasına rağmen hala çok önemli çözülmesi ve araştırılması gereken konular bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında PEM yakıt hücrelerinin en önemli elemanlarından biri olan membranın mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve modellenmesi üzerine yoğunlaşılmıştır. Tezin ikinci bölümünde yakıt hücrelerine değinilmiş ve ilerleyen bölümlerde yakıt hücrelerinin ne olduğu ne amaçla geliştirilmekte olduğu, hangi sektörlerde kullanılabileceği ve ticari bir ürün olarak kullanılabilmesi için gerekli şartların ne olması gerektiği açıklanmıştır. Dördüncü bölümde yakıt hücreleri ve yakıt hücresinin en önemli parçası olan membran elektrolit üzerine yapılan çalışmalar incelenmiş ve bu literatür taramasından yola çıkılarak proton değişim membran yakıt hücrelerinin ana damarı olan membranın yakıt hücresi içindeki çalışma koşulları dikkate alınmış ve membran malzemelerinden Nafion 112 kullanılarak çekme deneyi, DTA-TG deneyi ve iklimlendirme deneyleri yapılmış ve malzemenin mekanik davranışı belirlenmiştir.

Son bölümde ise deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, viskoplastisite teorilerinden biri olan ‘Viscoplasticity Theory Based On Overstress (VBO)’ modeli kullanılarak oda sıcaklığı ve farklı yüksek sıcaklıklarda yaygın olarak kullanılan membran malzemelerinden Nafion 112’ nin çekme davranışı modellenmiştir.

Nafionun yakıt hücresi içindeki davranışını tanımlayacak şekilde visko-elastik ve visko-plastik modelin geliştirilmesi zorunludur. Bu çalışmada Nafionun yakıt hücresi içindeki davranışı dikkate alınacağından modelin yüksek ve düşük sıcaklıklarda, farklı nem oranlarında polimerin davranışını tanımlayabilmesi için gerekli modifikasyonların yapılması planlanlanmış ve yakıt hücresindeki çalışma koşulları dikkate alınarak Nafionun etkisi altında kaldığı çalışma şartlarına bağlı kalınarak modelde yapılacak modifikasyonlar belirlenmiş ve sıcaklık parametreleri eklenerek Nafion 112 malzemesinin çekme davranışı modellenmiştir.

Simülasyon sonuçları deneysel verilerle karşılaştırıldığında oldukça uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Günümüzde Dünyanın enerji ihtiyacının yaklaşık %80'i milyonlarca yılda oluşan fosil kökenli kaynaklardan sağlanmaktadır. Bu kaynakların yeryüzünde artan enerji talebi karşısında yaklaşık 100 yıl gibi bir süre sonunda tamamen biteceği tahmin edilmektedir. Bu gerçek tüm dünya tarafından bilinmektedir. İşte bu yüzden güçlü ülkeler bir taraftan, yasal olmayan yöntemlerle, var olan enerji kaynaklarını etkisi altına almak için, bu kaynaklara sahip ülkeleri etki altına almaya çalışırken, diğer taraftan yeni enerji kaynakları yaratabilmek için araştırmalara milyarlarca dolar bütçe ayırmaktadır. Ülkemizin enerji tüketiminin önemli bir kısmını yani yaklaşık %70'ini ithal etmekteyiz. Ham petrol ve doğal gaz olarak ithal ettiğimiz enerji kaynaklarını, sanayide, konutlarda ve ulaşımda kullanıyoruz[6]. Yapılan araştırmalarda da Türkiyenin yenilenebilir enerji potansiyeli avrupayla kıyaslandığında en büyük en verimli ikinci ülke olduğu kanıtlanmıştır. [7]

Yeni enerji kaynaklarına yönelmenin önemli ve yadsınamaz diğer bir nedeni ise, fosil kökenli yakıtların yanması sonucu oluşan emisyonların, doğanın ekolojik dengesini bozmasıdır. Bu iki önemli nedenden dolayı dünya ülkeleri, enerji ihtiyacını karşılayabilmek için bir yandan enerjinin daha verimli kullanılması konusunda çalışmalar yaparken diğer taraftan rüzgar, güneş, hidrojen gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmekte ve bu alanlardaki araştırmalara bütçelerinden önemli paylar ayırmaktadır. Gelişmiş ülkeler bugün enerji ihtiyacının %5-10 arasındaki dilimini yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlamaktadırlar ve ulusal enerji planları çerçevesinde yenilenebilir enerji kaynaklarını her yıl artırarak kullanmayı hedeflemektedirler. Bu kaynaklar sırasıyla; güneş, rüzgar, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi), biokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır [8].

Çizelge 2.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

	Yenilenebilir Enerji Kaynakları	Kaynak veya Yakıt
1	Güneş Enerjisi	Güneş
2	Rüzgar Enerjisi	Rüzgar
3	Dalga Enerjisi	Okyanus ve Nehirler
4	Biyokütle Enerjisi	Biyolojik Atıklar
5	Jeotermal Enerji	Yer altı suları
6	Hidrolik Enerji	Nehirler
7	Hidrojen Enerjisi	Su ve Hidroksitler

Fosil yakıtlar kullanılarak dünyadaki ortalama gelir seviyesi yükselmesine karşın fosil yakıtların çevreye verdiği zararda gittikçe artış göstermiştir. Fosil yakıtların meydana getirdiği bu problemleri görüşmek ve bunlara çözüm bulmak için 1992 yılında Rio şehrinde dünya zirvesi toplanmıştır.

Bu problemler:

- İklim değişikliği
- Karbondioksitin artması
- Kutuplarda buzulların erimesi
- Denizlerin yükselmesi
- Hava kirliliği
- Deniz kazalarında petrolün denizlere akması ve sahillere zarar vermesi.

Bu problemleri çözümü yolunda atılmış enbüyük adımlardan biri yakıt hücreleridir. Temiz, kaynağı bol, çıktı olarak da zararsız maddeler veren teknolojilerin geliştirilmesi kaçınılmaz bir gerekliliktir.

2.1 Nasıl Gelişmiştir?

Enerji iş yapabilme kabiliyeti olarak tanımlanır. Endüstriyel manada insanlığın huzuru ve refahı için hizmet veren her enerji türü mühendislik ilgi alanına girer. Günümüzde, endüstrinin en temel enerji tüketimi elektrik enerjisi olup, onu ısınma veya ısıtma amaçlı fosil yakıtlar (petrol, kömür, doğal gaz…) takip etmektedir.

Geçmişten günümüze elektrik ekseriyetle hidrolik santraller vasıtasıyla üretilmektedir. Arazi yapısı ve nehir potansiyeli uygun olmayan ülkeler ise termik santraller vasıtasıyla elektrik ihtiyacını karşılamışlardır. Tüm ülkeler yine ısınma ihtiyacını kömür veya petrol ile karşılamaktadırlar. Diğer taraftan enerji ve yakıt talebi sürekli olarak artmaktadır. Dolayısıyla hidrolik santraller veya termik santraller vasıtasıyla ve kömür veya petrol vasıtasıyla yakıt talebi karşılanamaz hale gelmesi kaçınılmaz bir gelecektir. Özellikle kömür ve petrol rezervlerinin sınırlı olması ve bir gün mutlaka bitecek olması gelecek enerji talebini planlayan enerji projeksiyonların çok önemle değerlendirilmektedir.

Bugün, petrol savaşları olarak tanımlanabilecek bir çok dünyayı etkileyen savaş, krizleri göstermektedir ki, enerji endüstri ihtiyacı yanında çok büyük bir uluslar arası bağımsızlık yönü de vardır. Ülke politikalarında hemen hemen enerji başrolü oynamaktadır. Bir noktada bir ülkenin bağımsızlığı artık kendi enerjisini karşılayabilme potansiyeli ile belirlenmektedir. Enerji olmadan endüstri, endüstri olmadan refah ve mutlu toplum veya bağımsızlığını koruyabilme yeteneği olmayacağı için enerjisiz bir ülke siyaseti düşünülemez. Bahsedilen krizler ve 1974 yılında meydana gelen ve petrol fiyatlarının aşırı yükselmesi ile sonuçlanan petrol krizi enerjinin önemini ortaya koymaktadır. Petrol fiyatlarındaki artış, petrol bağımlısı ülkelerde ekonomik krizlere, ekonomik krizlerde halk ayaklanmasına, böylece de dış ülkelerin müdahelesine ortam hazırlamıştır. Bununla birlikte, 1974 petrol krizinde sanayileşmiş ülkeler teknolojileri ve sanayi ürünleri ihracatları vasıtasıyla, geniş ölçüde petrol kaynaklarına sahip değilken, hafif bir sıkıntı ile bağımsızlıklarından ödün vermeden atlatmışlardır. Hatta benzer bir duruma tekrar düşmemek için enerji bağımsız hale gelmenin yöntemlerini aramışlardır. Petrol, kömür ve hidrolik potansiyele dayanmayan, bilimsel terminolojide Yenilenebilir Enerji Kaynakları olarak isimlendirilen, yeni enerji kaynakları geliştirmişlerdir. Bu kaynakların her ülkede olabilecek olmasına özellikle dikkat edilmiştir.

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık olarak %4-5 oranında artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılamakta olan fosil yakıt rezervi ise çok daha hızlı bir şekilde tükenmektedir. Şu anki enerji kullanım koşulları göz önüne alınarak yapılan en iyimser tahminlerde bile en geç 2030 yılında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceği ve ihtiyacı karşılayamayacağı görünmektedir.

3. YAKIT HÜCRESİ

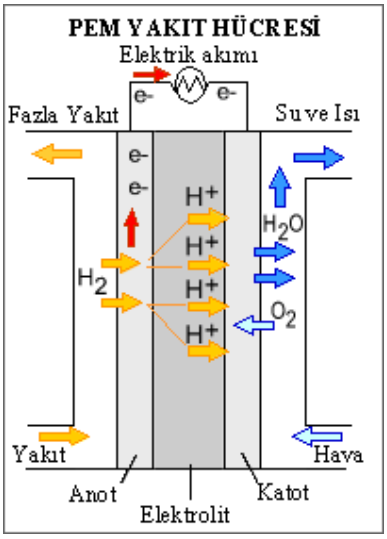
Yakıt hücreleri durağan, taşınabilir ve otomatik güç kaynaklarını kapsayan ve portatif cihazlar gibi değişik enerji uygulamalarında göze çarpan bir teknoloji olması ümit edilmektedir[9, 10, 11]. Yakıt hücreleri, cep telefonunun ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilicek kadar çok güç üretebilicek kapasitelerde tasarlanabilmektedirler. Bu nedenle geniş bir kullanım aralığına sahiptirler[12]. Polimer elektrolit zar yakıt hücreleri (PEMFC) taşıma, iskan güç kaynakları ve portatif cihazlar için çekici alternatif enerji kaynaklarıdır[13,14]. Özellikle PEM yakıt hücreleri, daha yüksek enerji güvenliği için temiz enerji, yüksek verim ve yüksek enerji yoğunluğunun potansiyel avantajlarını sunar [15,16].

Elektrokimyasal reaksiyonlardan geçerek elektrik üretmek için hidrojeni kullanan polimer eletrolit membran (PEM) yakıt hücreleri, taşımacılıkta içten yanmalı motorlar yerine çevre dostu olarak kullanılabilir.

PEM yakıt hücresinin bir tipik hücre ünitesi, 2 gaz difüzyon katmanları (GDL) arasında sandviçlenmiş bir membran elektrot bütününden (MEA) oluşur. Bunlar bipolar düzlemler ile preslenmiştir ki içinde gaz akış kanalları ile formlanmış genellile grafit veya metalik plakalardır[9].

PEM yakıt hücrtesindeki (PEMFC) merkezi fonksiyon, polimer elektrolit membran tarafindan saglanir. Kullanimdaki polimer elektrolit membran, hidrojen ve oksijenin karişmasına mani olmak icin bir gaz bariyeri ve bir elektronik izolatör olarak etkidiğinde, anot elektrodundan katot elektrotuna proton iletimini sağlar.[17]

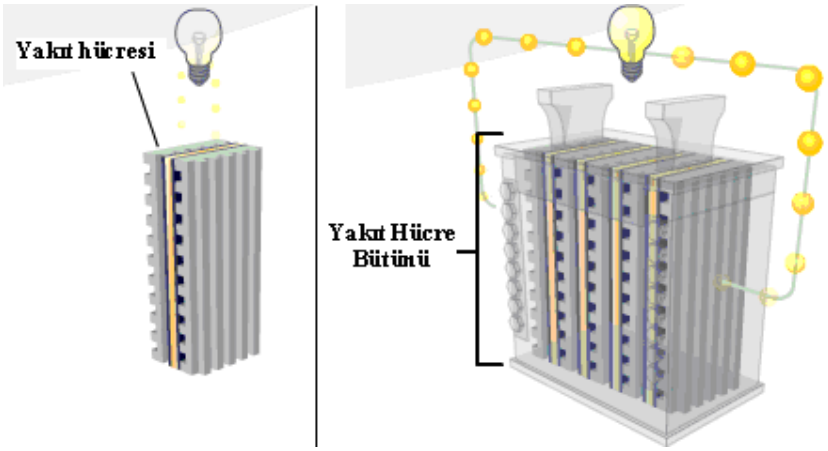
Tipik bir yakıt pilinde gaz yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen / hava) katoda(pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt pilinde yakıt ile oksijen arasında indirgenme / yükseltgenme tepkimesi olurken elektrik akımı (doğru akım) ve ısı oluşmaktadır. Katotda protonlar oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yanlızca su veya su baharı ve CO_2 üretir. Yakıt hücresi şematik olarak Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Yakıt hücre şeması

Bir yakıt pili tipik bir pildekine benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, birçok bakımdan ayrı özelliklere sahiptir. Bilinen piller bir enerji depolama aletleridir. Verebilecek maksimum enerji ise pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin miktarı ile belirlenmektedir. Pilin içindeki kimyasal maddelerin dönüşümü (tepkimesi) bittiğinde pilinde ömrü bitmektedir. İkincil pillerde ise kimyasallar tekrar yükleme yapılmak suretiyle rejenere edilmektedir ki bu da pilin içine dış bir kaynaktan enerji yüklemek anlamına gelmektedir. Öte yandan, yakıt pili teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik elektrik üretme kapasitesine sahip enerji dönüşüm aletleridir. Sistemin en dikkat çeken noktalarından biri suyun üretildiği ve uzaklaştırıldığı yere bağlı olarak tranfer edilen iyonun cinsi ve taşıma yönünün farklı olmasıdır. İyon pozitif yada negatif iyon olabilir. Bu da iyonun hem pozitif hemde negatif yük taşıyabileceği anlamına gelmektedir. Yakıt ve oksitleyici gazlar anot yada katotdan karşılıklı olarak elektrolitten geçerler ve yakıtın elektrokimyasal oksitlenmesi ve oksitleyicinin (oksijen) elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Hirojen gazı uygun katalizör kullanıldığında çok çauk tepkimeye girdiğinden uygulamaların çoğunda hidrojen kullanılmaktadır. Benzer şekilde, kolay ve ekonomik olarak havadan elde edilmesi ve kapalı çevrelerde tekrar kolayca depolanabilmesi nedeniyle en çok kullanılan oksitleyici oksijendir.[18].

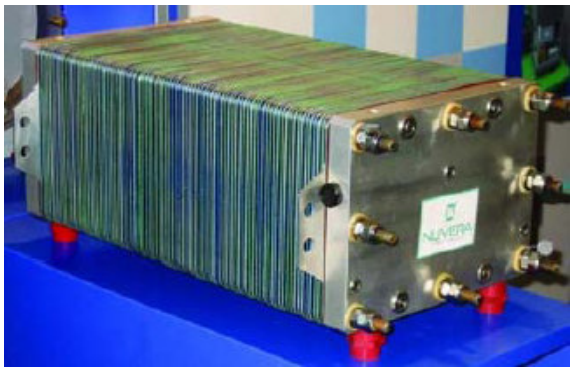
Membran Elektrot Bütünü (MEA), PEM yakıt hücresinin ana parçasıdır ve herbir tarafına ataçlanmış elektrodlar ile bir iyon iletme polimer membran elektrolit membrandan oluşur. Bir tipik yakıt hücresi stock'ında birçok ünite hücreler seri olarak birbirine bağlanıcak ve güç ve voltaj talepleri elde etmek için son düzlemler arasında sabitlenicektir.



Şekil 3.2 Yakıt Hücresi ve Hücre Bütünü

Yakıt pili modülü:

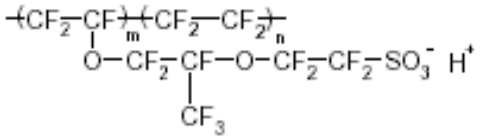
Yakıt pillerinden düşük güç elde edildiği için birden fazla yakıt hücresi istenilen güç elde edilene kadar birbirine seri ve paralel olarak bağlanırlar. Bu yakıt hücrelerinin birbirine bağlanması ile oluşan yapıya yakıt hücre modülü (Şekil 3.3) denir.



Şekil 3.3 Yakıt hücre modülü [19]

Yakıt hücreleri, reaktantların kimyasal enerjisini, herhangi bir ara basamak veya yanma işlemi olmadan elektrik enerjisi ve ısıya dönüştüren sistemlerdir [20-21]**.** Proton değişim membranlı yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür. Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membranlardır [22,23].

PEM yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan membran perfulorosulfonik asit (PFSA) membranlarıdır. PFSA lar arasında en yaygın olarak kullanılanı, 1960 larda Dupont firması tarafından geliştirilen Nafion ticari adlı 'sulfonated tetrafluoroethylene' ko-polimeridir. Nafion, iyonomer olarak adlandırılan, iyonik özelliklere sahip ilk sentetik polimerdir. Kimyasal yapısı Şekil 3.4' te görülen Nafion, Teflon tipi omurgaya (backbone) sahip olup polimer zincir sonlarında SO_3H grubunu içermektedir.



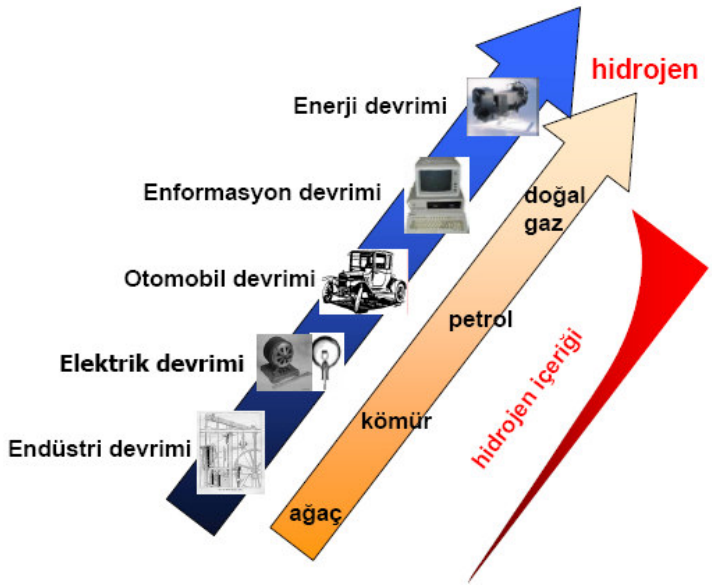
Şekil 3.4 Nafionun kimyasal yapısı

Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı alternatif membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça hızlanmıştır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır [24-25].

Ayrıca yaygın olarak kullanılan Nafion® membranın yüksek sıcaklıklardaki performansının iyi olmaması alternatif polimer elektrolit membran çalışmalarını hızlandırmıştır.

Yakıt hücreleri önemli enerji çevirici olma potansiyeline sahiptir. Bu amaçla akademik ve endüstriyel çalışmalar sürdürülmekte ve fosil yakıtlara olan bağımlılık en aza indirilmeye

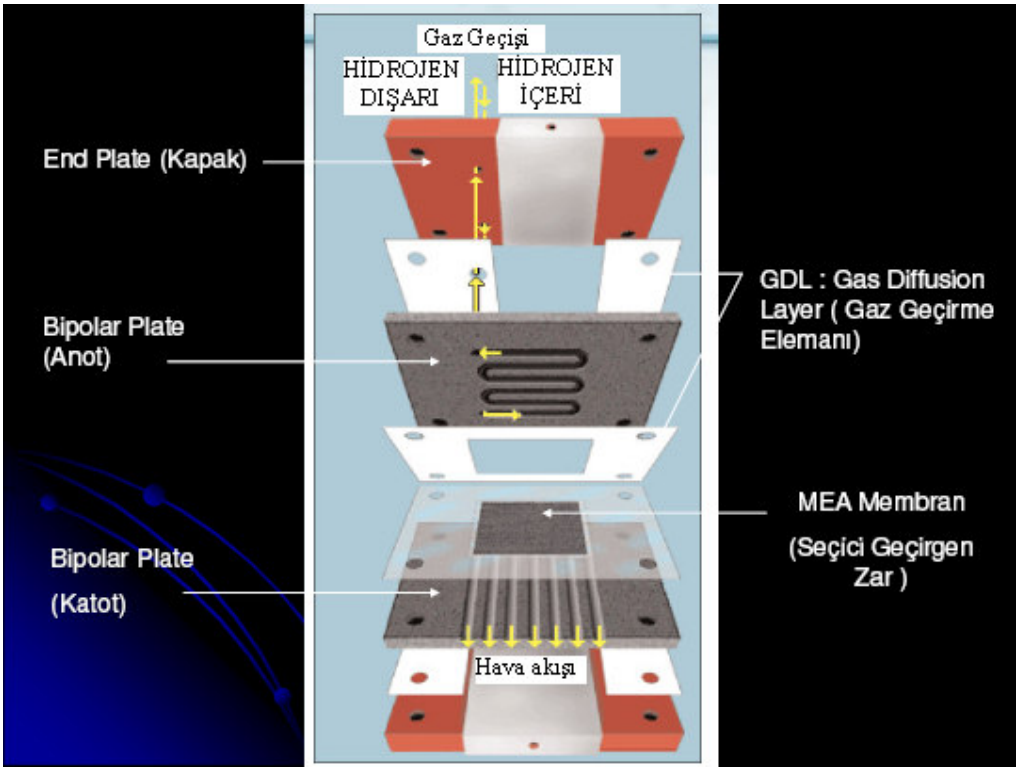
çalışılmaktadır. Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerinin ilk kullanımı 1960 yıllarındaki Gemini uzay programına dayanmaktadır [26]. Bu tip yakıt hücrelerinde polimer elektrolit kullanılarak yakıtla (hidrojen) oksidant ayrılmış olur. Polimer elektrolit üzerine yapılan ilk denemelerde mekaniksel gücünün az olması ve kullanım süresinin kısa olması nedeniyle istenilen performansa ulaşılamamıştır [27,28].



Şekil 3.5 Modern uygarlığın devrimi [29]

Şekil 3.5'te çağımızın enerji devirleri belirtilmiş ve geleceğin enerji devri ise hidrojen olarak belirtilmiştir.

3.1 Yakıt Pilinin Yapısı



Şekil 3.6 Yakıt hücre elemanları

Şekil 3.6 da yakıt hücresi elemanlarıyla beraber verilmiş ve hidrojen ve hava akışının nasıl yapıldığı oklarla açıklamalı olarak gösterilmiştir.

Bir yakıt pili, anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojence zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotda oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemden çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır.

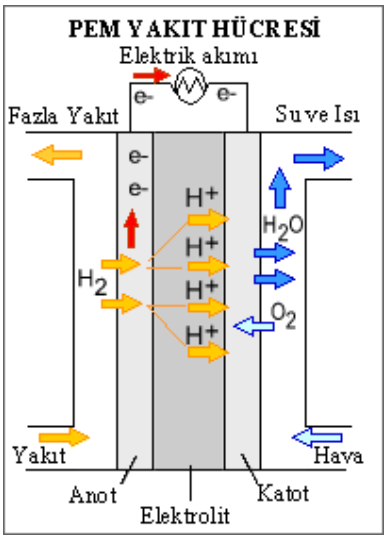
Tüm yakıt pillerinde su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde soğutma ekipmanı kullanılması gerekir.

Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli nokta, seçilen malzemenin sisteme uyumluluğudur. Seçilmiş malzeme çok uzun süre stabil kalacak şekilde olmalıdır. Performans belirleyici polarizasyon grafikleri yardımıyla yakıt pillerindeki enerji kaybının malzeme seçimiyle ilişkisi belirlenir .

Hidrojen ile çalışan yakıt hücreleri hafiftir ve büyük hareketli parçaları olmadığından kompakt bir yapıya sahiptir, bu nedenle yanmaya yol açmazlar. İdeal şartlar altında %99,9 güvenirliğe ulaşabilirler.

3.2 Yakıt Hücresi Elemanları

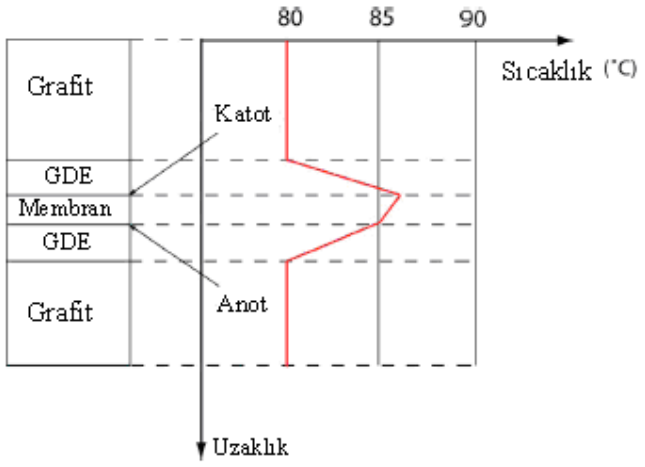
3.2.1 Elektrot



Şekil 3.7 Yakıt hücre elemanları

Bütün elektrokimyasal reaksiyonlar iki ayrı bölümden meydana gelir; anotta meydana gelen oksidasyon yarı-reaksiyonu ve katotta meydana gelen redüksiyon yarı-reaksiyonu. Oksidasyon yarı-reaksiyonunda gaz hidrojen, iyonik iletken olan zardan geçerek katoda giden hidrojen iyonlarını ve ayrıca dış devreden dolaşarak katoda gelen elektronları üretir. Redüksiyon yarı-reaksiyonunda ise havadan alınan oksijen katoda gelir ve burada hidrojen iyonları ve elektronlarla birleşerek su ve ısı oluşturur. Eğer yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı düşükse (örn. $80^{\circ}C$), bu iki yarı-reaksiyon oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle reaksiyonların hızını arttırmak için hem anot hem de katot tarafında katalizör kullanılması gerekir; en iyi sonucu veren katalizör ise oldukça pahalı bir malzeme olan platindir.

Katalist olarak platin kullanılmasından dolayı elektrotlar, yakıt pillerinin en pahalı elemanlarıdır ve elektrotlara platin yüklemesi sadece laboratuar şartlarında yapılabilmektedir. Bir izah edici sıcaklık profili aşşağıda gösterildi. :katod / GDE (gaz diffusion electrode) ve anod / GDE arayüz sıcaklıkları sırası ile $85^{\circ}C$ ve $86^{\circ}C$ 'e sabitlenir. Bu değerler, tipik kondisyonlar altında $80^{\circ}C$ 'de bir yakıt hücresinin çalışması için makuldür.



Şekil.3.8 Yakıt hücre elemanları sıcaklık dağılımı[30]

3.2.2 Gaz Yayılım Plakaları (Gaz Diffusion Layer-GDL)

Grafitten basınçlı döküm tekniği ile üretilmektedir. Üretim miktarının az olması ve grafitin pahalı olmasından dolayı maaliyetleri çok pahalıdır. Grafit, korozyona karşı direnç göstermesi, yoğunluğunun düşük olması ve elektrik direncinin yüksek olmasından dolayı tercih edilir. Fakat maaliyetinin yüksek olması, çabuk kırılgan olması ve üretim zorluğundan dolayı farklı malzemelerin araştırılmasına gidilmektedir. Gaz yayılım plakaları paslanmaz çelik gibi farklı türden malzemelerden de elde edilmebilir fakat metalin iletkenliğinden dolayı yalıtımının güç olması, oksitlenmesi ve ağırlığının fazla olması nedeni ile fazla tercih edilmemektedir.

PEM yakıt hücrelerindeki GDL lerin rolü, elektrotlar ve bipolar plakalar arasında eletronları transfer etmek ve elektrot alanının tamamen kullanılmasına yardım eden tepki gazlarını yaymaktır. Performans, GDL'nin yapısındaki değişikliklerden(gözeneklilik ve teflon:karbon oranı) elektrik temas resistansından ve zardaki yoksun bırakılmış sudan etkilenebilir.

3.3 Membranın Dayanıklılığına Etkiyen Faktörler

Yakıt hücrelerinde mekanik hasar, dışardan uygulanan mekanik yüklerin yokluğunda görülür. Uniform ve non-uniform geometriler ve çevrelerde, hidrasyon ve sıcaklık değişimin bir sonucu olarak zorlanmış membranın mekanik cevabı şişme veya büzülmedir. Bu bilgi, dayanıklı modelleme ve ömrün önceden belirlenmesinde önemlidir.

Dayanıklılık ve maaliyet PEM yakıt hücrelerinde em önemli bariyerdir. Membran hasarı en önemli etkendir [31]. Dayanıklılık ve maliyet hedefi; 80KW için, geniş bir sıcaklık aralığı ve 6000 saat ömür ve kilowatt başına 15 $ bedeldir [32-33].

Membranın erken bozulması (< 1000 saat) genellikle, membranlarin yapısal hasarina neden olan çatlama, yırtılma, delinme, mekanik gerilmeler gibi yetersiz nem ve oluşan reaktant basıncından kaynaklanir.

Nafion, DuPont firması tarafından üretilen komplex bi yapıya sahip en çok kullanılan polimerdir. İyonomer olarak adlandırılır. hydrophobic polytetrafluoroethylene tipi omurgaya (backbone) sahip olup zincir sonlarında sulfonated (SO_3^-) son gruplarından oluşan Nafion, nemlendirilmiş durumlar altında, bu son gruplar nano ölçülerde guruplara ayrılır ki bu da suyu içine çeker ve memebranın şişmesine neden olur. Bu su demetleri formu asidik ortamlarla bağlantılıdır ki bunun proton transferi için en önemli yol olduğuna inanılır. Şişme ve proton iletimi hidrasyon seviyesi ile artar [34-35].

Nafion hasarı, kimyasal ve mekanik etkilerinin beraber etkimesi sonucu oluşur[36-37]. Çalışma esnasında, sıcaklık ve nemdeki değişimler membranda devrik stress ve strainlere neden olurlar ve yakıt hücre uygulamalarında mekanik hataya neden olan etkiyen kuvvet olarak ele alınır [38,39,40].

Yakıt hücresinin çalışma çevrimi (açma / kapama) esnasında membranın devrik hidrasyonu ve bu sebeple membran elektrot bütünün mekanik yorgunluğunun membranın mekanik bozulmasına neden olduğu görülmüştür[41].

Reaktant gaz geçişi, hidrojen peroksit formasyonu ve ilerlemesi ve katyonik kirleticilerin hepsi polimer membranın kimyasal çürümesine (bozulmasına) neden olan faktörlerdir. Huang ve arkadaşları hasar geçişine yol açan bozulma açık devre voltaj altında (OCV- Open Ciscuit Voltage) membranın yerleşmiş ataklarını gözlemlediler ve bu yerleşmiş membran atakları katot tarafında başlar ve kuru ve sıcak durumlarda çok hızlı olduğunu tespit etmişlerdir[42].

Relativ nem çevrimi gibi mekanik etkiler tarafından şiddetlendiğinde, MEA üzerinde hatayı geçiren pek çok çatlak ve delik artmasına neden olur ve bu delikler şekillenir. Bu delikler gaz geçişine ve membranın yerleşik ısı artışına neden olur ve yakıt hücresinin facia şekilde hasar görmesine neden olabilir [43].

Dayanıklılık, yüksek sıcaklık, düşük nem gibi ağır çevre koşulları altında[44,45], bipolar düzlemler, gaz difüzyon katmanları, membran, eletrostatikler gibi yakıt hücre parçalarının

kimyasal ve mekanik arasında zincir bir halkadır ve karışık bir olaydır.

PEM'deki mekanik hata, membrandaki küçük delikler olarak görülebilir veya polimer membran ve gaz difüzyon katmanları arasındaki dizilim olabilir.[46,47,48]. Ayrıca Fluoride iyonun kaybı ve iletimin azalması ile alakalı polimer membranın çürümesi ayrıca yakıt hücresinin uzun ömre dayanıklılığına etkileyen bir problemdir [49,50].

3.4 Hidrojen

Dünya'da fazla miktarda bulunmasına rağmen, serbest halde bulunmayan hidrojen kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan, güneş enerjisi ve nükleer enerjiden, su gibi sonsuz bir kaynaktan elde edilebilir. Sınırsız kaynağa sahip olan ve havayı kirletmesi açısından içten yanmalı motorlarda kullanılan diğer alternatif yakıtlara göre pek çok avantaja sahip hidrojenin, içten yanmalı motorlarda kullanım çalışmalarına 1900'lü yılların başında başlanmıştır ve günümüzde de çalışmalar çok yoğun bir şekilde devam etmektedir. Gaz haldeki hidrojen renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Hafif olan kütlesi nedeniyle çok yüksek yayılma özelliğine sahiptir. Gaz haldeki hidrojen aynı hacimdeki havadan 15 kat daha hafiftir. Kullanım alanları incelendiğinde hidrojenin, fosil yakıtlara göre oldukça fazla alanda kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır.

Hidrojen araçlarda sıvı veya gaz formda depolanabilmektedir. Depolamada seçilecek yol, aracın kullanım alanı, araçtan beklenen performansa bağlıdır. Günümüzde, hidrojenli yakıtlarda hidrojen sıvı ve yüksek basınç altında gaz halde depolanmaktadır.

Yakıt özellikleri incelendiğinde, hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanılması durumunda petrol kökenli motor yakıtlara oranla birçok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında, yanma ürünü olarak su buharı açığa çıkarmasının çevreye hiçbir zararı yoktur. Yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneği, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş tutuşturma ve yanma sınırları, yüksek ısıl değer ve termik verim, kirletici egzoz gazı emisyonlarının azlığı ve sahip olduğu yüksek oktan sayısı nedeni ile vuruntuya karşı dirençli olması hidrojeni çekici kılmaktadır. Ayrıca benzin ve motorinle çeşitli karışım oranlarında çift

yakıtlı motor olarak (hibrit sistemler) çalışabilme olanağına sahip olması, geçiş döneminde mevcut motorlarda önemli değişiklikler yapılmadan hidrojen kullanımını olanaklı kılacaktır. Geleceğin yakıtı hidrojen için en uygun sistem hidrojenli yakıt pili teknolojisidir.

Kullanma randımanı; daha önce de anlatıldığı gibi kullanıcı yakıtı kullanarak ısı elde eder, mekanik ve elektrik enerjisi elde eder. Tabi her kullanımda bir enerji kaybı vardır. Hidrojen ısı enerjisi elde etmekte % 20 daha randımanlı. İçten yanmalı motor kullanıldığında hidrojen %18 daha randımanlı. Yakıt pili, elektrik motoru kullanırsak hidrojen %50 daha randımanlı. Ses altı hızdaki uçaklarda hidrojen % 18 daha randımanlı. Ses üstü hızdaki uçaklarda hidrojen % 28 daha randımanlı. Aynı işi yapabilmek için daha az hidrojen kullanılıyor. Ve dünya ortalaması hidrojen %26 daha randımanlı. Bunun da neticesi, en emniyetli yakıt hidrojen, ikincisi doğalgaz, en tehlikeli yakıt ise benzin veya petrol. Sonuç olarak; en hafif yakıt hidrojen, en iyi araç yakıtı hidrojen, en verimli yakıt hidrojen, en temiz yakıt hidrojen, en ekonomik yakıt hidrojen, en dönüşebilir ve yenilenebilir yakıt hidrojendir[51].

3.4.1 Hidrojenin Emniyeti

Bir odada hidrojen olsa ve biz bu hidrojen ile karışık havayı solusak bize zarar vermez ama doğalgaz olsa ve doğalgazla veya petrol buharı ile karışık havayı solusak bizi öldürebilir. Yani hidrojen zehirli bir madde değildir. Hidrojeni yaktığımız zaman su buharı meydana gelir ve su buharı zehirli değildir. Halbuki petrolü, doğalgazı yaktığımız zaman meydana gelen gazlar zehirli gazlardır. Bunlar bilhassa kanser yaratan maddeler içermektedir. Dünyada sigara dışında en çok kanser yaratan madde petrolün, doğalgazın, kömürün yanmasından meydana gelmektedir ve bunların yarattığı sigaranın yarattığından 2800 defa daha fazladır[15].

3.4.2 Türkiye ve Hidirojen Zenginliği

Karadeniz sularının 60 metresinden daha derinde bol miktarda hidrojen sülfür vardır. Bunun sebebi asırlarca evvel Karadeniz tatlı su gölüydü. Bir zelzele sonucu Boğazlar açılınca tatlı sular Akdeniz'den Karadeniz'e girdi. Boğazın derinliği 60 m kadardır. Karadeniz'in tatlı

sularının bir kısmı boğaz sularının üst kısmından Akdeniz'e akar. Tuzlu sular da boğazın alt kısmından Akdeniz'den Karadeniz'e akar. Karadeniz'e giden tuzlu sular Karadeniz'deki tatlı su balıklarını öldürüyor ve bunlar dibe çöküp hidrojen sülfüt oluşturuyor. Bunun için 60 metreden daha derinlerde bol miktarda hidrojen sülfüt var. Hidrojen sülfür ile ucuza hidrojen üretmek mümkün. Hidrojen sülfütten hidrojen üretilirse bir elektrotta hidrojen değerinde kükürt çıkıyor ve gerekli elektrik suyun elektrolizinden aşağı yukarı 4-5 defa daha az. Yani daha az elektrik sarfederek hem hidrojen, hem de kükürt çıkartabiliriz.

3.4.3 Hidrojenin Dezavantajları

Hidrojen, çevre dostu olması, yüksek alevlenme hızı, geniş tutuşma aralığı, hafifliği, yanma etkisi aynı ağırlıktaki benzine göre 2.75 kat olmasına rağmen belli başlı dezavantajları vardır. Bu dezavantajlardan en önemlisi depolama problemidir. Bunun için 3 yöntem önerilmiştir. Bunlar; yüksek basınçlı gaz olarak, aşırı soğutulmuş (kroyojenik) sıvı haldeki depolama ve metal hidritşeklinde depolama. Hidrojenin yakıt deposuna dolumu benzine göre çok yavaştır. 10 dakika gibi bir sürede sadece 90 km gidilecek kadar hidrojen dolumu yapılabilmektedir. Ayrıca hidrojenin deposu şu anki benzin depolarına göre çok büyüktür. Sıvı hidrojenin başlıca problemlerininden biri de sıvılaştırılmasının maaliyetidir. Bu dezavantajlara sahip olmasına rağmen yakıt hücreleri yüksek verimi, herçeşit alanda kullanıma uygun olmasından dolayı gelecekteki enerji üretim cihazı olmaya adaydır.

3.5 Yakıt Hücresi İçin Diğer Membran Malzemeler

Şen ve arkadaşları, polimer elektrolit membranlar (PEM) için alternatif polimerleri incelemişler ve bunları dört gurupta toplamışlardır: perfloro iyonomerler, florsuz hidrokarbonlar, sülfonlu poliarilenler ve asit-baz kompleksler. Yüksek sıcaklıkta çalışan membranlar hızlı elektrot kinetiği, yüksek CO toleransı, ısı ve su yönetimin kolaylaşması ve dâhili yakıt prosesi gibi özelliklerin olmasını sağlamaktadır[52].

3.5.1 Perfloro Membranlar

Perfloro membranlarda ana zincir teflon yapısındadır ve ana zincire aşılanmış yan zincirlerin uçlarında sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Hidrofobik ve hidrofilik yapı içerdiği için su ve H+ iyonu iletimi kolayca sağlanabilmektedir. H+ iletimi sülfonik asit grupları üzerinden yürür ve her iyon başına 1-2.5 su molekülü anottan katoda taşınır [53-54]. Su yönetimi yakıt hücresinde çok önemlidir. Hidrojen ve oksijen yakıt hücresine girmeden önce yeterince nemlendirilmelidir.

3.5.2 Hidrokarbon Membranlar

Hidrokarbon membranların PFSA membranlara göre bazı avantajları vardır. Daha ucuzdurlar, ticari olarak bulunabilir ve kimyasal yapıları su alımını arttırmak amacıyla polar grupların eklenmesi için uygundur. Buna karşılık hidrokarbon membranlarda proton iletkenliği PFSA membranlara göre düşüktür [55,56]. Ayrıca kimyasal ve ısıl olarak kararlı değildirler ve ömürleri kısadır.

3.5.3 Aromatik Polimerler

Membranların yüksek sıcaklıkta dayanırlıklarını arttırmak için, aromatik gruplar polimer zincirlerine doğrudan veya yan zincir olarak eklenebilir. Aromatik gruplara sahip olan poliarilenler Tg değeri 200oC'den büyüktür ve yüksek sıcaklıkta kararlıdırlar. Aromatik gruplar elekrofilik ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına olanak sağlarlar. Polieter sülfonlar (PESF), polieter ketonlar (PEK), poliesterler, poliarilen eterler ve poliimitler (PI) bazı poliarilenlere örnektir [57].

Yapılan çalışmalara göre, poliesterler sulu asidik ortamlarda kararsız oldukları için membran olarak kullanılması uygun değildir. Buna karşılık poliaromatikler yakıt hücresi uygulamalarında yüksek sıcaklığa dayanıklı oldukları için tercih edilirler. Bu sınıf polimerler sadece ısıya karşı dayanıklı olmalarının yanında indirgenme, yükseltgenme ve asidik ortamlarda da kararlılıklarını korurlar [58]. Ayrıca aromatik polimerler yüksek proton

iletkenliğine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı sülfonlu aromatik polimerler Nafion yerine kullanılabilir ve daha yüksek sıcaklıklarda iyi performans göstermesinden dolayı daha verimli yakıt hücresi sistemlerinin kurulmasına olanak sağlar.

3.5.4 Asit Baz Kompleksleri

Asit-baz kompleksleri yüksek sıcaklıkta dehidrasyon etkilerinden kurtarılarak yüksek proton iletkenliğine sahip olmalarından dolayı alternatif membran olarak düşünülmektedir. Yakıt hücresi membranlarında kullanılmak istenen asit-baz kompleksler, asit bileşeninin alkalin polimer tabanlı yapıya katılmasıyla oluşturulurlar. Böylece proton iletkenliği arttırılmış olur. Bunun yanında indirgenme, yükseltgenme ve asit ortamlarında da asit-baz kompleksli polimerler kararlıdırlar.

Sülfonlu bisfenol-A-polisülfon (SPSU) veya sülfonlu polifenilen oksit (SPFO) ve bunların türevleri proton exchange membran yakıt hücrelerinde kullanılabilecek membranlardır. SPSU ve SPFO kullanışlı asit-baz bileşimleri oluşturmak için, poli(etilenimin) veya poli(benzimidazol) gibi polimerlere iyonik olarak çapraz bağlanırlar. Sonuç olarak elde edilen yapıların yüksek proton iletkenliği ile birlikte mekanik, kimyasal ve ısıl olarak kararlı olmaları beklenir [69,60].

3.6 Hidrokarbonlu Yakıt Hücresi

Yakıt olarak saf hidrojen kullanan yakıt hücrelerinden başka, çeşitli hidrokarbonlar (benzin, doğalgaz, metanol ve etanol gibi) ile çalışan PEM tipi yakıt hücreleri geliştirilmektedir. Klasik bir PEM yakıt hücresi sistemine dahil edilen reformer ünitesi ile hücreye çeşitli karbon kökenli maddelerden yakıt sağlanabilir; bu yakıt hidrojen açısından zengin olan gaz karışımlarıdır. Ancak hidrokarbonlardan hidrojen eldesi, halen oldukça zor ve pahalı bir işlemdir.

Hidrokarbon yakıtlar, 700 ila 1000 oC arasında bir proses sıcaklığı gerektirirler. Ayrıca her

karbon kökenli yakıtta bulunan sülfürün ve işlem sonunda üretilen karbonmonoksitin hücreden uzaklaştırılmaları gerekir; aksi takdirde katalizör maddenin çalışmasına engel olurlar. Hidrokarbonla çalışan yakıt hücreleri, saf hidrojenle çalışanların aksine bir miktar emisyon yapmaktadır. Ancak yine de benzin veya mazotla çalışan klasik içten patlamalı motorlara göre daha az emisyon yaptıklarından dolayı yavaş yavaş rağbet görmeye başlamışlardır. Bu tip yakıt hücreleri çoğunlukla taşıtlarda kullanılmaktadır.

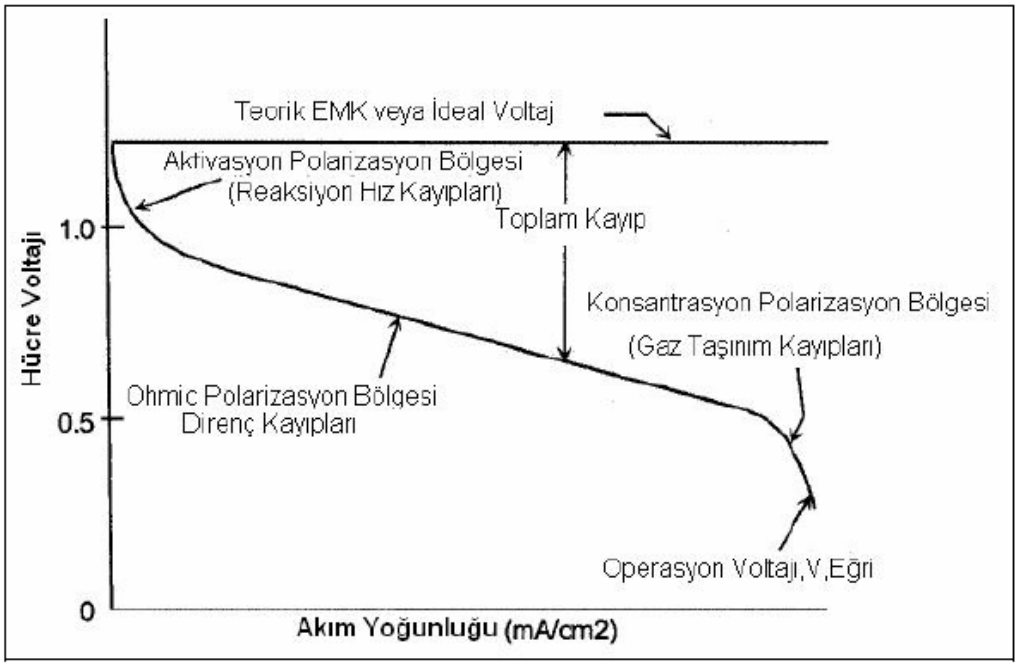
3.7 Yakıt Hücresinde Polarizazsyon

Teorik olarak yakıt hücresinden 1,229 V voltaj elde edilmektedir fakat yakıt hücresindeki tersinmez kayıplar yüzünden bu değer elde edilemez. Tersinmez kayıplara polarizasyon denir. Yakıt hücrelerinde 3 farklı kayıp şekli vardır. Bunlar aktivasyon polarizasyonları, direnç polarizasyonları ve konsantrasyon polarizasyonlarıdır. [61]

Aktivasyon Polarizasyonları, yakıt hücresinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan voltaj farkından kaynaklanmaktadır.

Direnç polarizasyonları, iyonların elektrolitten ve elektronların elektrot maddesinden geçişi sırasında oluşan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonu, membranın iyon iletkenliğini arttırılarak düşürülebilir.

Konsantrasyon polarizasyonları, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenen reaktantlar ve yeni gelecek olan reaktantların yeterince hızlı iletmemesi sonucu görülen kayıplardır[61].



Şekil 3.9 Tafel Eğrisi

Şekil 3.9'de hücre voltajına karşı akım yoğunluğu grafiği görülmektedir. Teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj değeri yakıt hücresindeki kayıplar nedeniyle farklılaşmıştır. Bu kayıpların çoğuda elektrolit membranda meydana gelmektedir.

3.8 Yakıt Hücre Avantaj ve Dezavantajları

Clean Energy Research Institute' nün yaptığı araştırmalara göre heryıl fosil yakıtlardan dolayı çevreye 3 trilyon dolar zarar vermektedir. Yapılan araştırmalarda Türkiyenin bu yıl küresel ısınmadan kaybı ise yaklaşık 100 milyar dolar civarındadır. [62]

Yakıt hücreleri, konvansiyonel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir.

- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla çalışabilir. (Doğal gaz, LPG, Metanol ve Nafta)

- Egzoz ısısı yeniden kazanılabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Montaj süresi kısadır.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmez.
- Güvenilir bir sistemdir.
- İşletim karakteristiği uygulamada kolaylıklar sağlar.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur.
- Güç yoğunluğu yüksektir.
- Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilir.

Verimliliği;

1 ton kömür- benzine dönüştürme-otobüs çalıştırma-708 km yol

1 ton kömür-elektriğe dönüştürme-otobüs çalıştırma-772 km yol

1 ton kömür-hidrojene dönüştürme-otobüs çalıştırma- 1 030 km yol

Yakıt Hücreli Araçların (FCEV), İçten Yanmalı Motorlu Araçlara (ICE) GöreAvantajları;

- Doğrudan enerji dönüşümü mevcut (kompleks yanma mekanizması yok).
- Enerji dönüşümünde hareketli parça yok. Dolayısıyla kayıplar ve gürültü az.
- Enerji kullanımı çok düşük, emisyon yayınımı çok düşük
- Reformer kullanılarak, farklı yakıtların kullanımı mümkün.
- Verimliliği, sistemin boyutlarına bağlı değil.
- Yakıt hücresi verimliliği yarım yükteki çalışmalarda hissedilir şekilde değişmez.

Yakıt Hücreli Araçların (FCEV), İçten Yanmalı Motorlu Araçlara (ICE) Göre Dezavantajları;

- Pazara giriş maliyeti yüksek
- Bazı yakıt türleri için bir dağıtım altyapısı gerekli
- Teknik problemleri tamamen çözümlenemedi [63].

Yakıt Hücrelerinin Geliştirilmesi için

1 – İyonomoer Membranların Mekanik özelliklerinin belirlenmesi

2 – Uygun bünye denklemlerini kullanarak yakıt hücrelerinin modellenmesi

3 – Yakıt hücrelerinin ömrünün belirlenmesine yönelik kullanımlar için hasar mekanizmalarının tesbiti gerekmektedir.

3.8.1 Yakıt Pilinden İstenilen Özellikler

Membran PEM tipi yakıt hücresinin en önemli bileşenlerinden birisidir. Yüksek verime ulaşılması için membranın aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- Minimum direnç kaybı ve sıfır elektronik iletkenliğiyle yüksek akım sağlamak için yüksek
- Proton iletkenliği,
- Yeteri kadar mekanik güç ve dayanıklılık,
- Çalışma koşulları altında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- Dizin içerisinde nem kontrolü sağlanabilmesi,
- Kolombik verimliliği maksimize etmek için çok düşük yakıt ve oksijen geçişi,
- Üretim fiyatının amaçlanan uygulamalar için uygun olması

3.8.2 Membrandan Beklenen Özellikler

1- Proton geçirgenliğine sahip olmak

2- Su , hidrojen , oksijn ve havadaki diğer gazları geçirmemesi

3 – Mekanik dayanımı yüksek olmalı

4 – Uzun süreli kullanımda ısıl ve kimyasal direnci yüksek olmalı

5 – Ucuz ve emniyetli olmalı.

Otomotiv sektöründe yakıt hücreleri -+0 +120 derece sıcaklık aralığında çalışmalı ve ayrıca en az 5000 saatlik ömür vermelidir yapılan çalışmalar bunları geliştirme aşamasındandır.

3.8.2.1 İletkenlik

İletkenlik, PEM yakıt hücrelerinin kullanımını etkileyen en önemli özelliklerden biridir. İletkenliği etkileyen bir kaç faktör vardır. Bunlar; iyon boyutu, iyon tipi ve membranın iyon taşıyıcı kısmıdır. En çok iletkenliğe sahip membran elektrolitler, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olanlardır.

3.8.2.2 Su Geçirgenliği

Yakıt hücrelerinde su geçirgenli verimi etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Su transferinin önemi, göç eden iyonların, suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu durum suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek dirence sahip olmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan membranın dehidrasyon özellikiğinin membranın fiziksel boyutları ve elektrolit direnci üzerindeki çok önemlidir.

3.8.2.3 Kimyasal Dayanıklılık

Yakıt hücrelerinde hidroksit ve oksitleyicilere karşı dayanıklılığı çok önemlidir. Yakıt hücrelerinde, reaktant gaz geçişi, hidrojen peroksit formasyonu ve katyonik kirleticilerin hepsi polimer membranın kimyasal olarak bozulmasına neden olan faktörler olarak ele alınabilir.

3.8.2.4 Mekanik Dayanıklılık

Çalışma esnasında, yakıt hücresinde ki sıcaklık ve nemdeki değişimler membranda çevrimsel gerilmelere ve zorlanmaya neden olurlar ve yakıt hücre uygulamalarında mekanik hataya neden olan etkiyen kuvvet olarak ele alınır. Özellikle yakıt hücrelerinde açma/kapama esnasında meydana gelen çevrimsel değişimlerden dolayı mekanik hasarlar oluşur.

3.9 Yakıt Hücre Çeşitleri

1. Proton değişim zarlı yakıt hücresi (PEMFC)
2. Alkalin yakıt hücresi (AFC)
3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)
4. Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC)
5. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)
6. Direkt metanol yakıt hücresi (DMFC)

3.9.1 Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PEMFC)

Bu tür yakıt hücreleri elektrolit olarak katı polimer kullanılar. Sıcaklıkları 100 santigrad dereceyi geçmez. Çok küçük bi zaman aşımında yüksek güç verimi düşük güç verimi arasındaki değişimlerde hiç zorluk çekmezler. Be nedenle dizel makinelerle araçlarda kullanımı daha iyi performans vermektedir. Günümüzde PEM yakıt pilleri otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmektedir.

PEM yakıt pillerinde, elektrotlar karbon yapılı olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer membrandır. Bu membran, poli[perflorosulfonik] asit veya NafionTM'dur. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. Hidrojen anot üzerine akarken, elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlarına (proton) ve elektronlarına ayrılır. Oluşan hidrojen iyonları ince membrandan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektrotlar dış devreden geçerek güç oluştururlar. Havadan sağlanan oksijen katot üzerinde hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek suyun oluşmasını sağlar.

PEM yakıt pillerinin otomotiv sektöründe kullanımını sağlayan önemli avantajları vardır. Bu avantajlar; küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleridir. Bunların yanında, yüksek

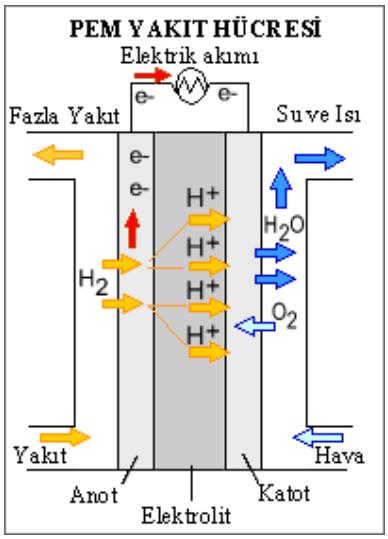
verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt pillerini tercih edilir konuma getirmektedir.

Reaksiyon Denklemleri

$2H_2 \rightarrow 4H+ + 4e^-$ anot reaksiyonu

$4e- + 4H+ + O_2 \rightarrow 2H_2O$ katod reaksiyonu

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ hücre reaksiyonu



Şekil 3.10 PEM yakıt hücre şeması [64]

3.9.2 Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMFC)

Metanol ve havanın özel bir tarzda yanmasından ortaya çıkan termodinamik potansiyelin kullanımıyla çalışır. DMFC elektriği hareketli parçacıklar yardımı ile değil de kimyasal bir proses yardımı ile üretmektedir. Elektrik üretiminde yanmaya veya yakıt stokunun ayarlanmasına gerek duymaz. Aynı zamanda gaz halde hidrojen üretmeye de gerek yoktur. Bu ihtiyaç hali hazırda PEM tarafından gerçekleştirilmektedir. DMFC'yi geleneksel pillerden

ayıran nokta enerji depolayıcı olmayıp direkt enerji üretici olmasıdır. Aynı zamanda sadece metanol ve hava verilmeye devam edildiği sürece enerji üretmeye devam edecektir. Tekrar şarjedilmeye ihtiyaç duymaz. DMFC'de termodinamik potansiyel; sadece belirli kimyasal özelliklerin geçmesine izin veren bir polimer elektrolit membran sayesinde oluşturulmaktadır. Bu membranın bir tarafında metanol ve su karışımı bir anot katalizöre beslenmektedir. Bu katalizör, metanol molekülünü hidrojen ve karbondioksite ayrıştırmaktadır. Ayrılan hidrojenler elektronlarını bırakırlar ve hidrojenler elektronları olmaksızın zardan katoda geçerler. Katot kısmında protonlar (elektronları anotta kalan hidrojenler) havanın içindeki oksijenle tepkimeye girerler. Burada bir elektronu eksik su oluşmaktadır. Bu eksik elektron iletken bir tel yardımı ile anottan katoda doğru akar. Akan elektronlar hidrojenin bırakmış olduğu elektronlardır. Böylece oluşan eksik tür tamamlanır. Termodinamik açıdan elektronlar katoda belirli bir sayıda geçmek istemektedir. Buna açık devre voltajı denilir, voltmetre ile ölçülebilmektedir.

Metanol ve oksijenin tepkimeleri sistem dengeye erişinceye dek sürecektir bu da membranın iki tarafındaki enerjilerin eşitlendiği noktadır. Bu noktada enerji üretilmeyecektir. Kullanılabilir enerji ancak membranın karşı tarafının voltajını eşdeğer noktanın altında tutmakla üretilebilir. Bunu sağlamak için anot ile katodu birleştiren telin üzerine akımın geçebileceği zayıf bir ısıtıcı konulur. Böylece orada küçük bir voltaj farkı oluşturulur. Zaten daha fazla bir voltaj farkı ile daha fazla bir enerji sağlanamaz.

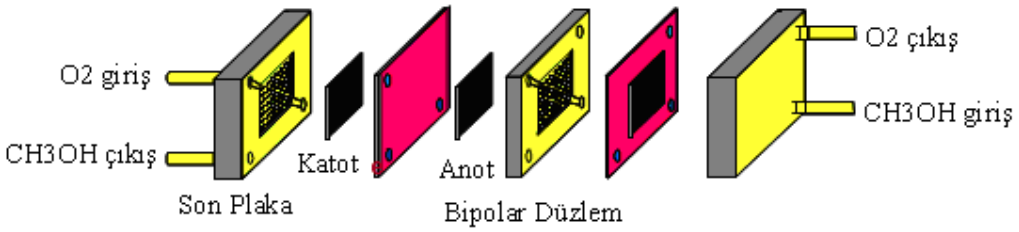
Bu hücreler, PEM yakıt pillerinden daha yüksek bir çalışma sıcaklığına sahip olup, 120 °C civarında çalışabilmektedirler. Verimleri ise % 40 civarındadır. Metanolün düşük sıcaklıkta CO2 ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt pillerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMFC için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sıvı yakıt kullanımına imkan sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olması ise önemli avantajlarıdır.

Şekil 3.11 de bir doğrudan metanol yakıt hücre iç yapısı gösterilmiştir.

Reaksiyon Denklemleri

Katot: $1.5\ O2 + 6H+ + 6e^- \rightarrow 3H2O$

Anot: $CH3OH + H2O \rightarrow CO2 + 6H+ + 6e^-$



Şekil 3.11 DM yakıt hücre şeması

3.9.3 Alkalin (Bazik) Yakıt Hücreleri (AFC)

Bazik yakıt hücrelerinde KOH elektrolit olarak kullanılmaktadır (ağırlıkça 30-45%). Bu hücreler oda sıcaklığında çalışırlar ve diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek voltaj verimi elde edilir.

Bazik ortamda karbondioksit karbonata dönüştüğünden dolayı, gaz girişinde CO2 bulunmasına izin verilmemektedir. Poroz nikel anot ve katotla kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda Pt katalizör elektrotlar üzerine konularak kullanılmaktadır. Bazı hücreler yaklaşık 200°C'de ve yüksek basınçlarda çalışabilmektedir. AFC sistemleri uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve denizaltılarda kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde uzun çalışma ömrüne ulaşılabilmektedir. Kullanılan pahalı katalizörlerden, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir.

Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabilmesi AFC'yi ekonomik yapmaktadır.Ancak elektrolitin CO2 gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesi emisyon oranından dolayı sorun yaratır.

Alkali sistemler oda sıcaklığında çok iyi çalışır ve diğer tüm yakıt sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptirler.Ayrıca birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden AFC'ler uzun işletim ömrüne sahiptir.

Üretim ve kullanımlarında birtakım güçlükler bulunmaktadır. Bu güçlükler;

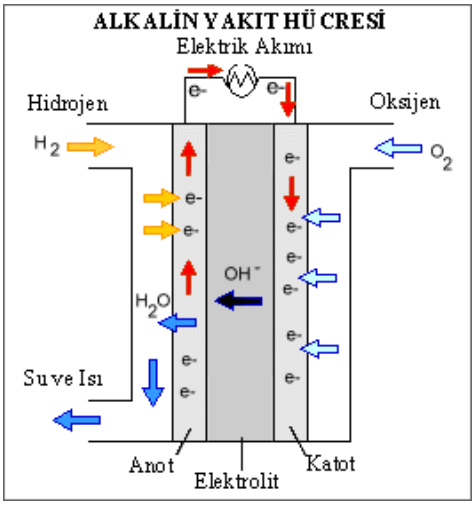
- KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO2 absorpsiyonu nedeniyle mobil uygulamalarda pratik değildir.
- Anot olarak Ni ve katot olarak Ag kullanılmakta olup, bu katalizörler ile güç üretimi düşüktür.

Reaksiyon Denklemleri:

$2H_2\ (g) + 4OH^-\ (l) \rightarrow 2H_2O\ (l) + 4e^-$ anotde reaksion

$O_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-\ (aq)$ katot reaksion

$2H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2H_2O\ (l)$ hücre reaksiyonu



Şekil 3.12 Alkalin yakıt hücre şeması

3.9.4 Fosforik Asit Yakıt Hücreleri

PAFC, en gelişmiş ticari yakıt pili tipidir. PAFC, hastaneler, oteller, resmi daireler, okullar şebeke güç istasyonları ve hava alanı terminalleri gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. PAFC, içten yanmalı motorların %30 verimine karşılık eğer atık ısı kojenerasyon ile kullanılırsa yaklaşık %85, kullanılmazsa %40 ve daha fazla verimle elektrik üretir. İşletim sıcaklığı 200°C dır[65].

Bu hücrelerde ince silikon karbür matris içindeki fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan elektrolit kararlıdır ve bu hücreler karbondioksit içeren hava ile de çalışabilirler. Sistemin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 170–200°C arasındadır. Oldukça yüksek çalışma sıcaklıkları katalizörlerin CO ile zehirlenmesini azaltır. Sistem oldukça düşük maliyetlidir ve yaklaşık olarak 40.000 saat çalışma ömrüne ulaşılabilir.

Elektrolitik olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde bağıl olarak temiz yakıtlar (doğalgaz, LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı kullanılır.Pazara en yakın iki uygulama üzerinde durulmaktadır.Bunlar güç santralleri ve kojenarasyon üniteleridir.

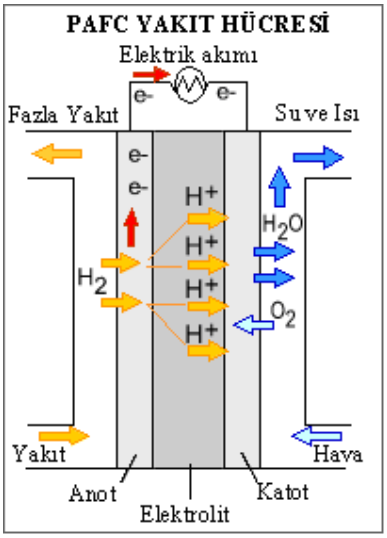
PAFC sistemleri yeryüzündeki uygulamalarda en çok gelişme gösteren sistemlerdir. Çoğunlukla apartmanlar,alışveriş merkezleri gibi yerlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar.PAFC'ler 250 W'dan 200 kW'a kadar,24 V'luk elektrik jenaratörü şeklinde ticari olarak piyasaya sunulma aşamasındadır.Yakıt olarak doğalgaz kullanan 200 kW'lık bir PAFC sisteminde yatırım maliyeti 287 $/kW'dır. PAFC'ler sabit bir çıkış seviyesinde en iyi verimde çalışabilmektedirler.Hibrit bir sistem ile ivmelenmenin gerektirdiği yüksek güç gereksiniminin başka araçlarla karşılanması durumunda daha iyi performans göstermektedir.PAFC'lerin en güzel uygulamaları ağır yük taşıtları yada lokomotiflerde olacaktır.

Reaksiyon Denklemleri:

$H_2\ (g) \rightarrow 2H^+\ (aq) + 2e^-$ anot reaksiyonu

$1/2O_2\ (g) + 2H^+\ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2O$ katot reaksiyonu

$2H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O$ hücre reaksiyonu



Şekil 3.13 Fosforik Asit yakıt hücreleri

3.9.5 Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri

MCFC sistemlerinde elektrolit olarak LiAlO2 matrisi üzerine tutuklanmış erimiş lityum-potasyum karbonat karışımı kullanılmaktadır.

Sistemde meydana gelen reaksiyonlar:

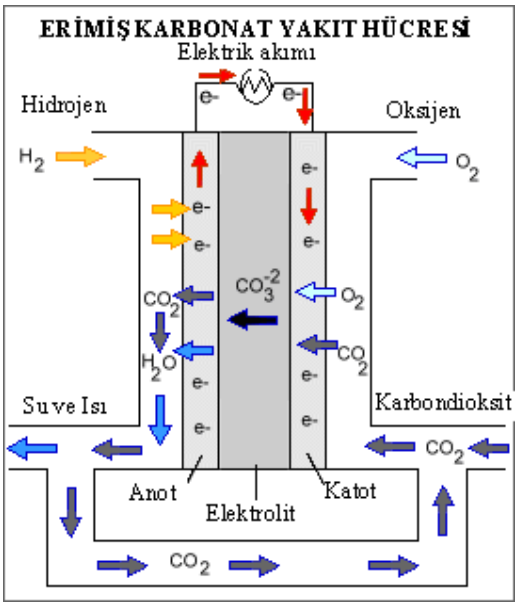
$H_2\ (g) + CO_2^{-2} \rightarrow CO_2\ (g) + H_2O + 2e^-$ anot reaksiyonu

$1/2O_2\ (g) + CO_2\ (g) + 2e^- \rightarrow CO_2^{-3}$ katot reaksiyonu

$2H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O$ hücre reaksiyonu

Bu tür yakıt hücre sistemlerinin çalışma sıcaklığı 500–700°C arasındadır. Bu sıcaklıklarda elektrotları aktifleyen Pt gibi katalizörler kullanılmaktadır. Hidrokarbonlar yakıt olarak kullanıldıklarında hücreye direk olarak beslenirler ve burada hidrojen içeren gazlara dönüşürler. Yakıt hücresinin dayanımı önemli bir problemdir. Hücrenin yapımında kullanılacak düşük maliyetli materyallerin bulunması da karşılaşılan önemli bir zorluktur.

Bu sistemlerde meydana gelen sorunların temelinde termal yalıtkanlığa sahip olan malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozunarak karbonlaşmaları ve yakıt pili yığınları arasında kısa devre oluşturmalarıdır.



Şekil 3.14 Erimiş Karbonat Yakıt Hücre şeması

3.9.6 Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Bu tür yakıt hücrelerinde elektrot ve elektrolit arası kararlı itriyum oksit ya da zirkonyum gibi katı oksit seramik bir materyalden yapılmıştır. Bu materyaller 800°C'nin üstünde O2- iyonlarını iletirler. Ağırlıkları açısından endüstriyel eneri üretiminde kullanılmaları daha uygundur.

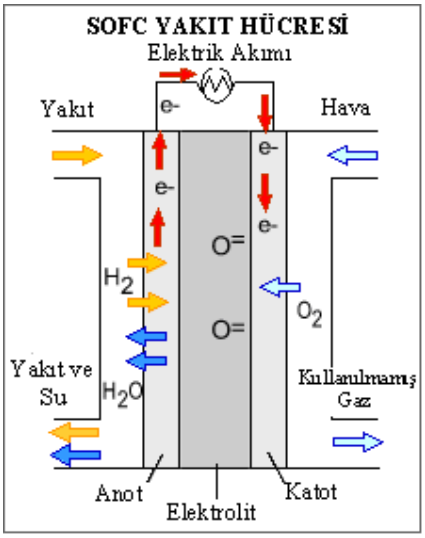
Eğer hücre 900°C civarında çalışıyorsa meydana gelen reaksiyonlar:

$aH_2\,(g) + bCO\,(g) + (a+b)\,O^{2-} \rightarrow bCO_2\,(g) + aH_2O + 2(a+b)\,e^-$ anot reaksiyonu

$½(a+b)\,O_2\,(g) + 2(a+b)\,e^- \rightarrow (a+b)\,O^{2-}$ katot reaksiyonu

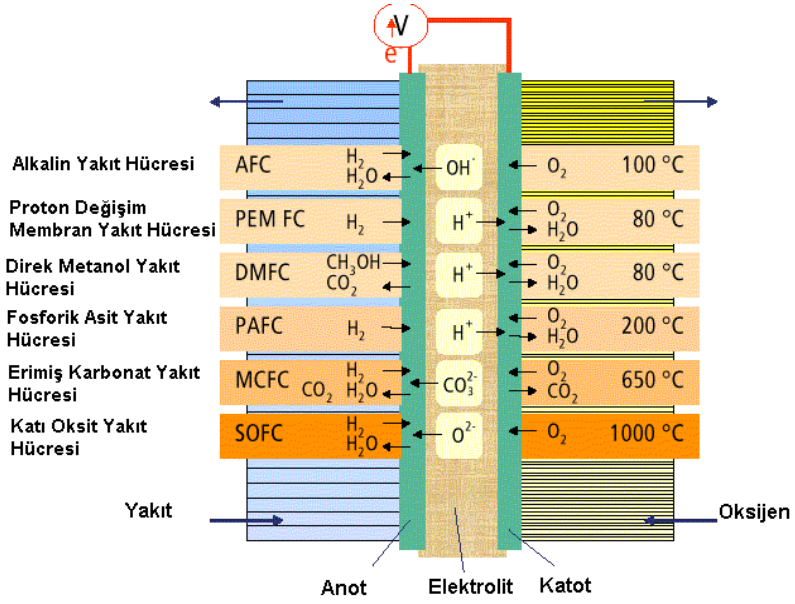
$½(a+b)\,O_2\,(g) + aH_2\,(g) + bCO\,(g) \rightarrow aH_2O(g) + bCO_2\,(g)$ hücre reaksiyonu

Yakıt olarak CO ile birleşmiş halde hidrojen kullanılmaktadır ve reaksiyon ürünü olarak ta su buharı ve CO2 çıkmaktadır. SOFC'ler kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de ısının kullanılabileceği yerlerdir.1000 ºC dahi elde edilecek buhar ile bir buhar türbini çevrimini kombine olarak birleştirebilir. Böylece toplam sistem verimi %50-55 mertebesine ulaşabilmektedir. Aşağıda katı oksit yakıt hücresinin bir şeması verilmiştir.



Şekil 3.15 Katı Oksit yakıt hücre şeması

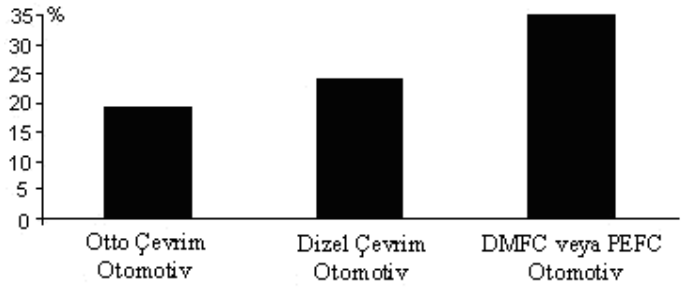
Şekil 3.16 da tüm yakıt hücre çeşitlerinin kullandığı yakıt türü türü ve çalışma sıcaklıkları aynı anda verilmiştir. Çizelge 3.1 de ise yakıt hücrelerinin kullanıldığı yerler, verimlilikleri ve çalışma sıcaklıkları karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.16 Yakıt Hücresi Türleri genel şeması[66]

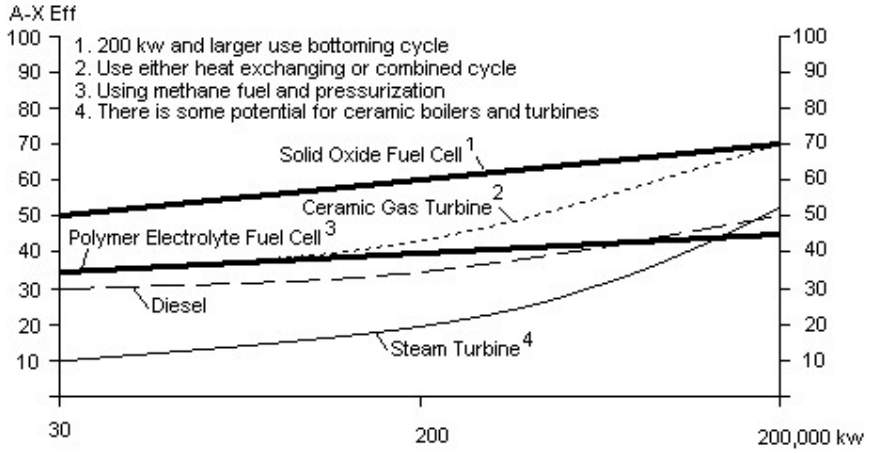
Çizelge 3.1 yakıt hücre çeşitleri

Yakır Hücre Çeşidi	**Çalışma sıcaklığı (°C)**	**Verimliliği**	**Uygulama alanları**
Alkalin (AFC)	80-100	60%	Uzay, Otomotiv
Erimiş Karbonat (MCFC)	600-650	45-60%	Geniş Durağan
Fosforik Asit	200-220	40-45%	Geniş Durağan
Proton Değişim Membran (PEMFC)	70-80	35-45%	Küçük Durağan, Otomotiv, Taşınabilir
Katı oksit (SOFC)	800-1000	50-65%	Durağan, Otomotiv



Şekil 3.17 Otto, Diesel ve Yakıt Hücreli Araçların Verim Karşılaştırması[67]

Şekil 3.17 de yakıt hücre Proton değişim membran yakıt hücresi ile otto çevrim ve dizel otomotivlerin verimleri şekil 3.18 de ise geleceğin elektrik santrallerinin verimleri karşılaştırılmıştır. Şekilden de görültüğü gibi yakıt hücreleri çok yeni bir enerji üretim yöntemi olmasına rağmen şu anda bile yüksek verimi ile bir gözde olmaya adaydır.



Şekil 3.18 Gelecekteki Elektrik Santrallerinin Verim Oranları PEM ile SOFC yakıt pillerinin,buhar türbini,seramik gaz türbini ve dizel yakıt ile elektrik üretimi koşullarında karşılaştırılması. [67]

3.10 Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları

- Uzay Çalışmaları/Askeri Uygulamalar
- Evsel Uygulamalar
- Sabit Güç Üretim Sistemi/Yüksek Güç Üretim Sistemi Uygulamaları
- Taşınabilir Güç Kaynağı Uygulamaları
- Atık/Atık Su Uygulamaları
- Taşıt Uygulamaları [65,68]

Aşşağıda Yakıt Pili Uygulamalarının bir kısmı guruplandırılarak verilmiştir.

1. Sabit Güç Uygulamaları

▪ Güç Üretim İstasyonları

▪ Yedek Üniteler

▪ Dağıtılmış Güç Üretimi

▪ Kombine Isı ve Güç Üretim Sistemi Olarak Konutsal Kullanım

2. Ulaşım Uygulamaları

▪ Otobüsler, Kamyonlar, Tüm araçlar

▪ İlerki yıllarda hava ve demir yolu araçları

3. Taşınabilir Uygulamalar

▪ Bilgisayarlar

▪ Cep telefonları

▪ Mutfak aletleri

3.10.1 Uzay Çalışmaları/Askeri Uygulamalar

Yakıt pillerinin ilk uygulanma alanı, uzay çalışmalarıdır. ABD'de NASA'nın çalışmaları kapsamında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde H2-O2 yakıt pili birbirine bağlı 3 ünite olarak kullanılmıştır. Toplamda 93 adet olmak üzere her ünitede 31 adet yakıt pili kullanılmıştır. Toplam üretilen güç 1.4 kW ve voltaj 27-31 Volt'tur. Pillerin ağırlığı 111 kg'dır. 1995 saatlik uçuş süresince 450 kg su ve 325 kW/h'lik enerji üretilmiştir. Gemini gemisinde ise, farklı olarak PEM tipi yakıt pili kullanılmıştır. Her ünitede 32 adet pil bulunmakta ve 1 kW güç sağlanmaktadır. Bu üç gemide de 2 ünite ihtiyacı karşılamak için yapılırken, 3. ünite acil ve özel görev için hazırda tutulmuştur. Bugün uzay mekiği elektriği 12 kW'lık yakıt pilleri ile üretilmektedir. Amerikan UTC Fuel Cell firması NASA ihtiyacını karşılamaktadır.

3.10.2 Evsel Uygulamalar

Hidrojen yardımıyla çalıştırılacak yakıt hücreli bir sistem yüksek verimi, sessiz çalışması, düşük emisyon seviyeleri, bakım gerektirmemesi gibi özellikleri sayesinde bu ihtiyacı karşılamaya adaydır. Kurulacak olan bir yakıt hücresi sistemi direkt olarak hidrojenle veya bir reformer vasıtasıyla doğalgaz veya benzeti yakıtlarla çalıştırılabilir. Sistemin ana çıktısı olan elektriğin dışında, sistemde oluşacak atık ısıdan yararlanılarak evdeki sıcak su ihtiyacı karşılanabilir. Böylece toplam sistem verimi daha yüksek değere ulaşmış olacaktır[69].

Sessiz çalışan yakıt pilleri, evlerde veya apartmanlarda ısıtma ve elektrik ihtiyacını sağlamak için kullanılabilecek bir alternatiftir. Bu tipte kullanılabilecek yakıt pilleri, propan ve doğal gazdan üretimi sağlayarak elektrik üretmekte ve oluşan ısı geri kazanılarak ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. 3-5 kW'lık yakıt pilleri evsel tüketim için uygundur. Amerikan hükümeti hidrojenli yakıt pili uygulamaları için konutlarda 1000$/kW vergi indirimi uygulamaktadır.

Sabit Güç Üretim Sistemi/Yüksek Güç Üretim Sistemi Uygulamaları Dünyada şu anda yüzlerce sabit güç kaynağı olarak kurulmuş yakıt pili istasyonu bulunmaktadır. Bu enerji

üreteçleri; hastanelerde, otellerde, iş yerlerinde, okullarda, güç istasyonlarında, havaalanlarında gerek elektrik gerek ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu sistemleri kullanan şirketlerin enerji harcamalarında %20- 40 arasında bir düşüş görülmektedir. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PEM) santrallerinde verim %55 civarındadır. Üretimde açığa çıkan karbon dioksit ve su buharı ek bir elektrik üretiminde değerlendirilirse, enerji verimi %80'e çıkmaktadır.

Yakıt pilli güç üretim sistemleri az yer kaplamaktadır. 2 MW'lık bir santral 20 m^2'den az bir alanda kurulabilmektedir. Minibüs büyüklüğündeki bir santral ile 20 kW güç üretebilmektedir.

3.10.3 Taşınabilir Güç Kaynağı Uygulamaları

Telekomünikasyon alanında, bilgisayar dünyasında, görüntü teknolojisinde, alarm sistemlerinde yakıt pili taşınabilir güç kaynağı uygulamaları söz konusudur. Bu tip uygulamalar üzerinde çalışmalar sürmektedir. Minyatür yakıt pilleri pazara çıktıkları zaman, cep telefonu sahipleri cep telefonlarını bir ay şarj etmeden kullanabileceklerdir. Bu tip yakıt pilleri metanol ile çalışabilen, çok küçük boyutta üretilen pillerdir.

3.10.4 Atık/Atık Su Uygulamaları

Atık su ve atıkların işlenmesi sırasında yanma reaksiyonları sonucunda oluşan emisyonları azaltmak ve oluşan metan gazından güç elde etmek için yakıt pilleri kullanılmaktadır.

3.10.5 Taşıt Uygulamaları

Elektrikli taşıtlar 2000'li yılların yeni-temiz alternatif uygulamaları arasında ön sırada yer almaktadır. Elektrikli taşıtlar:

- Enerjiyi doğrudan hattan alarak (tren, troleybüs, tramvay, metro gibi)
- Enerjiyi depolanmış bir sistemden kullanarak (akülü taşıtlar, ultra kapasitörlü taşıtlar)

- Taşınabilir bir sistemden anında enerji üreterek (yakıt pilli taşıtlar, güneş pilli-fotovoltaik pilli taşıtlar)
- Hibrit elektrikli taşıtlar (benzin-yakıt pili, motorin-yakıt pili taşıtları) şeklinde uygulamadadır. Bu uygulamalar içinde yakıt pilli elektrikli taşıtlar pek çok avantaj ile öndedir ve geleceğin otomotiv teknolojisi içinde hidrojen kullanan yakıt pilli elektrikli taşıt uygulaması çok büyük alan kaplayacaktır.

Denizaltılarına güç sağlayan yakıt pili gelişimi Alman şirketler tarafından incelenmektedir. Bazı şirketler su altında bağımsız hava tahriki için PEM yakıt hücrelerinin uygulamasını araştırmaktadırlar. Bu çalışmalarda 100-200MWh' lik bir enerjiyi depolamak için kullanılacak olan bir PEM yakıt pili hibrit sistemi 300-400kW'a ihtiyaç duyacaktır.

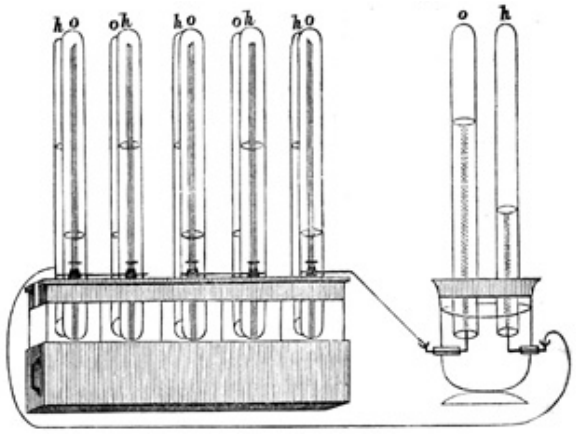
Burlington Northem ve General Elektrik şirketleri, lokomotifler için alternatif bir güç kaynağı olarak yakıt pillerini araştırmaktadır. Analytic Power şirketi tarafından geliştirilen 56 PEM yakıt pilinden oluşan 100kW'lık bir DC güç tesisi geliştirmektedir.

Gallard Güç Sistemleri, ilk olarak sıfır emisyon aracı yakıt hücre otobüsü geliştirmişlerdir. 20 yolcu kapasiteli bu otobüs 35 hücreden oluşan 24 yığın ile 100-120kW'lık bir güç gerektirir. Otobüs 70km/saat 'lik maksimum hız ve 160 km'lik yol aralığına sahiptir. Yakıt pilinin performansının ve hidrojen deposunun geliştirilmesiyle yolcu kapasitesi ve seyahat aralığı arttırılacaktır.

Acar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, elektrik ihtiyacının büyük bir kısmını iklimlendirme sistemine harcayan, tipik toplum binalarında kullanılan şebeke elektrik enerjisinin yerine Proton Değişim Membranlı (PEM) yakıt pili sisteminden elde edilen elektrik enerjisinin kullanılması sonucu ortaya çıkan ekonomik ve çevresel faktörler analiz edilmiştir. Çalışmada 600 kişinin çalıştığı tipik bir toplum binası için ihtiyaç duyulan yıllık elektrik ihtiyacı belirlenerek elektrik ihtiyacının şebeke elektrik enerjisinden ve PEM yakıt pili sisteminden elde edilmesi sonucu ortaya çıkan ekonomik ve çevresel faktörler karşılaştırılmış, iki sistem arasında maliyet analizi yapılmıştır[70]. Şebeke elektrik enerjisinin yerine, PEM yakıt pili tarafından üretilen elektrik enerjisinin kullanılması ile çevresel kirlilikte hesaba katılarak yıllık elektrik tüketim maliyetinde yaklaşık % 8,5'lik bir azalma tespit edilmiştir.

3.11 Yakıt Hücresi Tarihçesi

Yakıt hücreleri yaklaşık 150 yıldır kullanılmaktadır. İlk yakıt hücresi 1839 da sir William Robert Grove tarafından tasarlanmıştır. Onun yapmış olduğu yakıt pilinde elektrolit banyosu olarak sülfürik asit, elektrot olarak da gözenekli platin kullanılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. Bu harika buluş ne yazık ki kullanılabilir düzeyde bir elektrik üretememiştir.



Şekil 3.19 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi

Ludwing Mond asistanı ile birlikte 1889 da, hava ve endüstriyel kömür gazı kullanarak çalışan bir yakıt pili çalışması yapmıştır.

Aynı yıllarda, William White Jaques eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmış bu teknolojiye bir isim kazandırmış "fuel cell" (yakıt hücresi) terimini kullanmıştır. O kendi yakıt hücresinde elektrolit banyosu olarak fosforik asit kullanmıştır.

1920'li yıllarda, Almanya da günümüzdeki karbonat dönüşümü ve katı oksit yakıt hücrelerinin temeli atılmıştır.

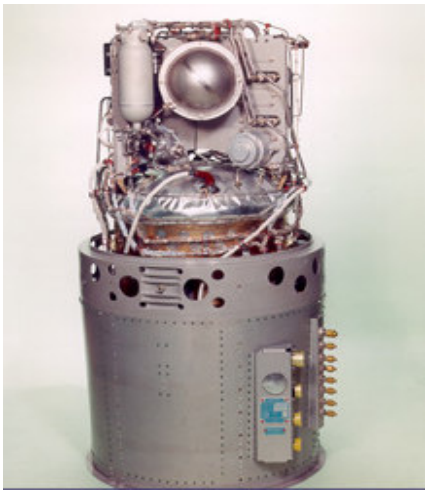
1932 yılında Dr. Francis T. Bacon önemli bir çalışmaya imza atmıştır. Kendisinden öncekilerin kullandığı yöntemlerdeki platin elektrot pahalı ve kullanılan elektrolit banyosundaki asitler korozif olduğundan geliştirilmesi gerekliydi. Dr. Bacon pahalı olmayan nikel elektrot ve daha az korozif olan alkalin elektrolit kullanmıştır. Çalışması 1959'a değin sürmüş ve geliştirdiği yakıt hücresi ile 5 kW'lık üretim yapmıştır. Yapmış olduğu yakıt hücresini bir kaynak makinesinde kullanmıştır. İsmi meşhur Franchis Baco'nun gölgesinde kalmasına rağmen o, meşhur yakıt hücresine ismini vermiştir (Bacon Cell). Yapılan bu çalışma belki de yakıt pilinin günümüzdeki yere gelmesindeki en önemli çalışma olmuştur. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır.

Şekil 3.20 1959 Yılında Üretilen 5 kW Alkalin Yakıt Hücresi

1937 yılında Emil Baur, 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır.

1959'da Hary Karl Ihring, yakıt hücresi ile çalışan ilk tekerlekli araç olan, 20 beygir gücündeki traktörü yapmıştır.

1960'lı yılların ilk yarısında, general elektrik yakıt hücresi bazlı elektrik sistemlerini NASA'nın Gemini ve Apollo uzay kapsüllerinde kullanmıştır. General elektik bu işlemi "Bacon Cell" teknolojisi ile yapmıştır. Hali hazırda uzay teknolojisinde kullanılan teknoloji aynıdır. Diğer yandan kullanılan bu teknoloji ile mürettebatın içme suyu ihtiyacı karşılanmaktadır."



Şekil 3.21 Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi

Amerikan savunma dairesinden (DARPA) Dr. Lawrance H. Dubais, Kaliforniya üniversitesinden Dr. Surya Parakash ve Dr. George A. Olah değişik hidro karbonlarla çalışabilen bir yakıt hücresi tasarladılar ve adını DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) olarak duyurdular[71].

4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Solasi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sıcaklık ve nemdeki değişikliklere maruz bir rijit çerçeve içinde sabitlenmiş iyonomer membranın mekanik davranışı araştırılmıştır. Dışardan etkiyen bir kuvvet olmaksızın, kimyasal reaksiyonlar ve çevrimsek hidrasyon tarafından membranın güçsüzleşeceğini ve mekanik olarak zayıflayacağının anlaşılması önemlidir. Hidrasyon, çerçevelenmiş membrandaki delik/çatlakların formasyonu ve mekanik ihlaller için etki kuvveti olarak davranır. Yapılan deneylerde sıcaklığın, özellikle akma gerilmesinde nemden membranın mekanik özelliklerine daha fazla etkisinin olduğu görülmüştür. Membranda nem ve sıcaklık sonucu oluşan delik formasyonunu incelemek için membranın ortasında delik açılmış ve deliğin açıldığı taktirde stress değerleri malzemenin en büyük stressini aşabildiği sonucuna varılmıştır[72].

Bayrakçeken ve arkadaşlarının Ortadoğu Teknik Üniversitesinde PEM yakıt hücreleri performansında membran elektrot bütünü bileşenlerinin etkilerinin araştırıldığı çalışmada, zar (membran) kalınlığı, zar üzerinde veya zar eletrot montajındaki gaz difüzyon tabakasının (GDL) sıcak baskı durumları ve GDL içindeki PEM yakıt hücre performansı üzerindeki teflon: karbon oranı incelenmiştir. Yapılan çalışma sorasında yakıt hücre performansının membranın kalınlığıyla ters orantılı olduğu gözlenmiştir ayrıca su yönetiminin PEM yakıt hücresi performansı için çok önemli olduğu görülmüştür. Eğer membran yeterince nemli değilse zar resistansı yükselir. Sonuç olarak ohmik kayıplar oluşur bu da bazı performans kayıplarına yol açar. İstenilen nemlilik oranını sağlamak için tepki veren gazların nemli olması gerekmektedir. Ayrıca GDL deki teflon: karbon oranı , PEM yakıt hücre performansını belirli bir değere kadar yükseltir, fakat bu orandaki daha fazla bir yükselme performansı kötüleştirir yani karbon oranı için optimum bir değer saptanmalıdır [73].

Tang ve arkadaşları, realistik kondisyonların altında yakıt hücre bütünü yapılarındaki hidro ve termal gerilmeleri incelemişlerdir. MEA'nın her iki tarafındaki kanallar için 2 farklı diziliş şekli akış alan bütününün geometrisinin etkilerini incelemek için seçilmiştir. İki durum için de geometrik boyutlar aynıdır sadece dizilimler farklıdır. Ayrıca membranın kalınlığının etkilerini incelemek için 3 farklı membran kalınlığı ele alınmıştır. Yapılan analizlerde $85^{\circ}C$ 'de %35'den %100 relative neme Nafionun boyutsal değişimi tahmini %15' dir. Grafit

düzlemlerdeki kanallar, membrana ve membrandan gaz taşınması için kullanılır. Bazı durumlarda, MEA'nın her iki tarafındaki kanallar diğer taraf ile hizalanır fakat bazı durumlarda yapılmazlar bu çalışmada bunun etkileri incelenmiştir. Ayrıca iki farklı sabitleme metoduda incelendi. 1. metod, üst grafit plakanın yüzeyine uygulanan sabit bir basınç(1MPa)' daki sabit yük metodu. İkinci metod, kalınlık yönünde net bir yerdeğiştirmede sonuçlanan sabitlenmiş grafit plakalardaki sabit yerdeğiştirme metodu. Yapılan incelemelerde, en büyük gerilmeler üzlem içi gerilme olan σ_{XX} üzerinde olduğu görülmüştür. Ayrıca bipolar düzlemlerin yerleştirilmesi gerilme dağılımını etkilediği görülmüştür ve gaz kanallarının aligned yani sıralı dizilimi alternating dizilim kanallara göre daha küçük gerilmeler oluşturur. Ayrıca bu araştırma, sabit yerdeğiştirme MEA da, sabit yükleme bütününden daha geniş gerilmeler gösterir. Membran kalınlığının gerilmeler üzerinde pek etkisinin olmadığı görülmüştür[30].

Yukarıdaki çalışmanın bir benzeri Kuşoğlu ve arkadaşları tarafından yapılmıştır ve boşaltma esnasındaki artık gerilmelerin gelişmesinin ve düzlem içi çekme gerilmelerinin hesaba katılmasının önemi görülmüştür. Nafion filmlerinin çekme testleri $25^{\circ}C$'den 80 $^{\circ}C$'e sıcaklık aralığında ve %30' dan %90 nem değişimi içindeki çevresel odada , her sıcaklık ve nem noktasında doğru stress-strain eğrileri elde etmek için gerçekleştirilmiştir. Aynı kalınlıkta ve derinlikleri aynı olan gaz kanallarıyla ilgili 2 geometri modellendi ayrıca 2 sabitleme metodu incelenmiştir: sabit kuvvet ve sabit yerdeğiştirme. Yapılan çalışmaları sonucunda düzlem-içi gerilmeler herzaman düzlem-dışı gerilmelerden daha yüksektir. Bununla beraber sabit yerdeğiştirme için düzlem-dışı gerilmeler çekmeye aittir oysa düzlem dışı gerilmeler küçük ve basmaya ait olduğu görülmüştür. Ayrıca sıralı durum için maximum düzlem-içi gerilmeler sol sonda, alternatif durum içi sol ve sağ sonda görülür ve max. düzlem-dışı gerilmeler, sıralı durum için sağ sonda, alternatif durum için orta noktadadır[74].

Tang ve arkadaşları nafion polimer elektrot membranın dayanıklılığını ve sağlamlılığını etkileyen, çeşitli mekanik, kimyasal ve polarizasyon faktörleri araştırılmıştır. Sonuçlar açıklar ki Nafion membranlar çok küçük gerilmeler altında dahi deforme olabilir. İyi bilinir ki, yakıt hücrelerindeki çevrimsel gerilme, gaz ve sudan oluşur ki bu gaz ve su difuzyon katmanlarını geçer ve membrana dik olarak itici bir kuvvet etkisi yapar. Yakıt hücresinin membranındaki gerilme, ayrıca çekilmeden (buzulme) dolayı sonuçlanabilir ve bundan dolayı membranın boyutsal değişikliğini ve özellikle düzlem-içi yönünde boyutsal değişiklik olur ki bundan

dolayı yakıt hücresindeki membran dört tarafından sabitlenir. Nafion 111'in yorulma dayanimi ve çevrimsel guvenlik limiti membranin cekme dayaniminin 1/10'u dur. RH cevrimi tarafindan sebep olunan çevrimsel gerilme ve boyutsal değişiklik muhim olabilir. Örneğin, su emilmiş durumun RH çevriminden %25 RH durumuna membranin boyutsal değişimi yaklaşik %11'dir. Gaz geçişinin membran bozulmasına neden oldugu ve tekrar eden unite kayiplarindaki artis ile proton degisim membraninda boşluk ve delikler görülmüştür[75].

Yaliang Tang ve arkadaşları, Bir perfluorosulfonic asid (PFSA) membranin mekanik özelliklerini bir çevresel odada farklı nem ve sıcaklıklarda incelendiler. Sonuclar gosterdi ki, membranın young modulu ve akma dayanımı, nemin ve sicaklığın artışı kadar azalır. Daha yüksek sicaklık daha düşük kırılma gerilmesini ve daha yüksek kırılma strain'ine yöneltir. Membran elektrot butunundeki (MEA) membran hasarlari, elektrik potansiyeli ve reaktive gazlar olmaksizin islak ve kuru calisma kondisyonlari arasindaki devrik calismadan dolayi tamamen hizlandi. Bu bozukluklar, membranda küçük delikler olarak veya polimer membran ve gaz difusyon tabakalari arasinda ayrişma olarak görülmüştür. Ayrıca nemim kırılmadaki uzama ve kırılma gerilmesi üzerindeki etkisi küçüktür. Ayrıca, membranın farklı sıcaklık ve nemdeki boyutsal değişikliği incelendi ve membranlar daha yüksek sıcaklıkta daha yüksek şişme katsayısı verdiği görülmüştür[76].

Liu ve arkadaşları, Bronsted asit bazlı birleşik zar sulfonik poli'de (fenilin oksit) benzimidazol yakalanarak katkılama oranları düzenlenerek hazırlanan membranların Isıl sabitlikleri, dinamik mekanik özellikleri ve proton iletkenlikleri orta sıcaklıkta proton değişim zarı (PEM) yakıt hücre işlemi koşullarında araştırdılar ve ayrıca, farklı bağıl nemde SPPO-xBbIm aktivasyon enerjileri de araştırmışlardır. Son zamanlarda, PEMFC'lerin orta sıcaklıkta (120-200ºC) kullanılmasının; daha yüksek reaksiyon oranları, daha kolay ve daha etkili su yönetimi, platin elektrotun gelişmiş CO toleransı, daha hızlı ısı çıkarma oranları ve daha iyi sistem entegrasyonu gibi pek çok avantajlar sağlayacağı düşünülmüştür. Ancak, Nafion gibi geleneksel şekilde su ile karıştırılmış (hidratlanmış) perflurosülfonik asit (PESA) zarları [77,78] bu kadar yüksek sıcaklıklarda dengesiz olurlar ve zarda su kaybı olduğu için proton iletkenliği birden düşer. Bronsted asit bazlı polimerler şu anda çok ilgi konusu, çünkü orta sıcaklıklarda iyi performans sergileyen yeni bir proton iletken zar sınıfıdırlar[79]. Bu tür melez (karışık) madde türlerinde karşılaşılan sorun ya asit süzmesini (arıtımını) karıştırmak ya da melez zarın mekanik özelliklerinin kalitesini düşüren yüksek asit karıştırma seviyeleri ile

ilgilidir. Bu konuya ulaşmak için, imidazol ve benzimidazol gibi hafif katkı maddelerinin kullanımını araştırılmış ve bu açıdan oldukça umut verici bulunmuştur. Nitrojen kenarların güçlü proton alıcıları görevi gördüğü ve protonik şarj taşıyıcılar oluşturduğu da belirtilmeli. Katkı oranını arttırarak, örneklerin iletkenliği arttı ve sonunda maksimum iletkenliğe ulaştı. Proton iletkeni içindeki benzimidazol katkı maddesi donörlerin ve Grotthuss mekanizmasına katılan alıcıların konsantrasyonunun artmasına neden olur. Ana olarak proton alıcısı görevi gören benzimidazol oranını daha fazla arttırırsak, proton donörünün ($-SO_3H$) konsantrasyonu sulandırılmış olur ve iletkenliği düşürdüğü görüldü. Yapılan çalışmalar sonunda Bronsted asit bazlı bileşik zarlar sülfonik poli (fenilin oksit) ve benzimidazol katılarak hazırlanan membranlar yüksek ısıl sabitliğine ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu kanıtlanmıştır[80].

Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu danışmanlığında Levent Akyalçın tarafından yapılan doktora tez çalışmasında, PEM yakıt hücresinde maaliyeti etkileyen etmenlerden biri de elektrotlarında katalizör olarak pahalı bir soy metal olan platinin kullanılmasıdır. Düşük katalizör içerikli membran elektrot bileşkesi üretilmesinde alternatif olarak sputter(buharlaştırmalı püskürtme) yöntemi kullanılmaktadır. Sputter yöntemiyle üretilen elektrotların performansı ince film yöntemiyle üretilenlere göre daha biraz daha azdır ancak katalizör yüklenmesinde belirgin bir düşüş sağlanmaktadır. bu doktora tez çalışmasında bir PEM yakıt hücresi deneme istasyonu kurulmuş, bir PEM yakıt hücresinin çalışma koşullarının en iyileştirilmesine yönelik olarak belli yöntemler kullanılarak deneyler yürütülmüştür ve bir PEM yakıt hücresi üretilmiş ve optimize edilmeye çalışılmıştır[81].

Taşıtlarda PEM yakıt pillerinde güç arttırıcı birçok çalışma yapılmıştır. Bunun için akım yoğunluğu yüksel olan elektrot- elektolit çiftine ihtiyaç vardır. Ar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Elektrot- elektrolit çifti içten yanmalı motorlarla kıyaslanmış ve sonuçta gelişmiş bir eletrolit- elektrot çifti ile yakıt pili paketleri seri olarak üretildiğinde, karşılaştırılan tüm değişkenlerde belirgin farkla içten yanmalı motordan daha iyi olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada 0,62V gerilim ve 0,8 A / cm2 akım yoğunluğu elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, mevcut yakıt pilinin içten yanmalı motorlardan %25, gelişmiş yakıt pillerinden %75 daha hafif fakat yapılan yakıt hücresinin %20 daha ağır olduğu görülmüştür. İçten yanmalı motorların mevcut yakıt pillerinden 2 kat daha fazla hacim kapladığı görülmüştür. Verim kıyaslaması yapıldığında ise içten yanmalı motorlar sürtünme ve ısı kayıplarından

dolayı verimi %20-25 dolaylarında olmasına rağmen yakıt hücrelerinden verim %40-60 arasındadır[82].

Gottesfeld ve arkadaşları, ilk olarak PEM Yakıt hücre bütününün otomotivde kullanımı için bir analiz yapmış ve bunun sonucunda geliştirilen yakıt hücresinden 0,6V gerilim ve 0,3W/cm2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Daha sonra taşıtlarda kullanılmak üzere geliştirilen PEM yakıt hücresinde 80kW lık bir güç için 33.000$' lık platin kullanılmış fakt gelişen teknoloji ile ince film teknolojisi kullanılarak aynı güçteki yakıt hücresi 500$'dan daha az platin ile kaplanmıştır[83].

Anand ve arkadaşları, geliştirdikleri elektrolit-elektrot çifti ile 0,9V gerilim ve 1,22A/cm2 akım yoğunluğuna ulaşmışlardır[84].

Hidrojenin depolanmasından doğan sorunlara yönelik bir çalışma Milenium Cell ve Chrysler ortak çalışması ile teknik açıdan çözümlenmiştir. Sodyum borhidrür'ün hidrojen üretmek gibi bir fonksiyona sahip olduğu bir sistemle, araç için gerekli hidrojen araç seyir esnasındayken üretilmektedir.[85]

Baş ve arkadaşları, doğal gaz beslemeli PEM (Proton Değişim Membranlı) yakıt hücresi enerji dönüşüm sisteminin tasarımı yapılmıştır. Doğal gazdan hidrojen elde edilmesi, hidrojen ayrıştırılması, saflaştırılması ve depolanması, yakıt pili yığını ve elektrik enerjisine dönüşüm basamaklarının PEM yakıt hücreli sisteminde çalışma prensipleri anlatılmıştır. Doğal gazın uygunlaştırma ünitesinde (reformer) buhar ile reaksiyona girerek bileşim gazlar (H2, CO, CO2, CH4 ve H2O) haline dönüştürülmesi, hidrojen yoğunluğunu artırmak amacıyla elde edilen bileşim gazların gaz kayması reaksiyonları ile iki çıkışlı gaz ayırıcı HTS (yüksek sıcaklık kayma) ve LTS (düşük sıcaklık kayma) reaktör ünitelerinden geçirilmesi, Pd membran reaktörü olan son saflaştırma ünitesi, hidrojen depolama ünitesi, yakıt hücresi yığını, ısı-su-egzos gazı kontrol ünitelerinin temel çalışma prensipleri belirtilerek tasarımı açıklanmıştır[86].

Devrim ve arkadaşları, poli(MA-alt-S-ko-AMPS)/PEG membranlar hazırlanmış ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak stiren (S), maleik anhidrit (MA) ve 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) monomerleri kullanılarak, farklı AMPS içeriğine sahip poli(MA-alt-S-ko-AMPS) terpolimerleri kompleks radikal terpolimerizasyonu ile sentezlenmişlerdir. Çalışmanın ikinci bölümünde, sentezlenen poli(MA-alt-S-ko-AMPS) terpolimerlerinden polietilen glikol (PEG) kullanılarak poli(MA-alt-S-ko-AMPS)/PEG membranlar hazırlanmıştır. Karakterizasyonlarda ayrıca poli(MA-alt-S-ko-AMPS)/PEG membranların su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenlik değerleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranlarda proton iletiminin sağlanması için membran yapısında bulunan hidrofilik grupların büyük önemi bulunmaktadır. Bu nedenle membranların yakıt hücresi kullanımına uygunluğunun sağlanabilmesi için membran yapısında hidrofobik/hidrofilik denge oluşturulmuştur. Membran yapısında kurulan hidrofilik/hidrofobik denge, membranlara ısıl kararlılık ve yüksek mekanik özellikler kazandırmıştır. Çapraz bağlanma sonucunda, ester ve eter bağları ile oluşan moleküller arası bağlar, membranların esnek olmalarını sağlamıştır.

Membran yapısındaki AMPS biriminin artmasıyla, yapıdaki kuvvetli proton verici –SO3H grupları artmış ve gerilme kuvveti değerlerinde belirgin bir artma gözlenirken, uzama değerlerinde azalma görülmüştür. -SO3H gruplarının artmasıyla artan gerilme kuvveti, moleküller arası kuvvetli H-bağlarının oluşması ve membran hazırlanma işlemi sırasında, sülfonik asit grupları ve PEG makromolekülü arasında meydana gelen ekstra çapraz bağlanma ile çapraz bağlı bölgenin artması ile açıklanabilmektedir. Terpolimer membranların proton iletkenlik çalışmalarında, AMPS içeriğinin artmasıyla proton iletkenlik değerlerinde hızlı bir artış gözlenmiştir[87].

Sethuraman ve arkadaşları tarafından, iki farklı tür membranın(perfluorosulfonic acid type: Nafion112 ve biphenyl sulfone hydrocarbon type: BPSH-35) kimyasal dayanıklılığı üzerine nemin etkisi açık devre voltajı (OCV) düşüşüne ve yüksek sıcaklıklarda potansiyel devrik testlere ve düşük giriş gaz nemine maruz membran - elektrot bütünü tarafından incelendi. BPSH-35 membranları nafion membranlarla karşılaştırıldıklarında Fenton testlerinde düşük

kimyasal kararlılık gösterdiler ama yakıt hücre kondisyonları altında, BPSH-35 membranları OCV çürüme ve potansiyel devrik testlerin ikisinde de daha iyi sonuç gösterdi. İki membran için, 1) verilen sıcaklıklarda, düşük nemde membran bozulması daha fazla telafüz edildi. 2) verilen bir relativ nem kondisyonunda, artan hücre sıcaklığı membran bozulmasını hızlandırdı. Bu iki çeşit membranın mekanik kararlılığı, relativ nem çevrimi kullanılarak incelendi. Islatma kurutma çevrimi esnasında azalan şişme ve büzülmeden dolayı Nafion 112 membranları, RH çevrimsel testinde BPSH-35 membranlarından daha uzun dayandı[88].

Hung ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yüksek rijitlikte ve elektrik iletimi grafitten daha iyi olan korozyana karşı metal bipolar düzlemler polimer eletrolit membran yakıt hücre uygulamaları için geliştirildi ve test edildi. Dört tane yakıt hücre için üretildi; grafit kompozit bipolar düzlemlerden 2 tane ve diğer iki tane ise aliminyum ile kaplandı. Karbon kaplı GDL ile Nafion 112 ve platin yüklü anot ve katot bütünü MEA, belirli kondisyonlar altında çalıştırıldı. 2 grafit hücreden elde edilen dataların ortalaması alındı ve çizildi (plotted). Ve diğer 2 alüminyum hücrelerin datası ele alındı ve karşılaştırma için aynı grafiğin üzerine benzer olarak çizildi. Genel olarak, işlenmiş metalik bipolar düzlem grafitle karşılaştırıldığında hidrojen tüketiminde aşşağı yukarı %22'lik bir kazanç sağladı. Bu, grafitle ilişkili olarak bu çalışmada kullanılan alüminyum kaplı plakanın yüzey temas direnci ve düşük hacimle alakalıdır. Devrik yükleme kondisyonları altında 70 C sıcaklıkta yürütülmüş ömür testlerinin sonuçları, yaklaşık olarak 1000 saat için metal korozyonundan dolayı güç bozulmasının olmadığını gösterdi[89].

Kundu ve arkadaşları, kuru ve nemli durumlar altında nafion kullanılarak membranın dinamik-mekanik özellikleri ve mekanik (stess-strain eğrileri) özelliklerinin bir incelenmesini raporladılar. Membranları nemlendirme mekanik özellikleri düşürdüğünü gördüler ve özellikle, test edilmiş farklı membranların geçiş sıcaklığı ve Young modülü, akma dayanımında önemli değişiklikler gözlemişlerdir. Ayrıca kirletici iyonların mevcudiyeti, seçilmiş Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} iyonlarının kullanılması ile bir iyon değişim tekniği incelendi. Nemlendirilmiş numunede ki iyon değişimi, malzemenin sertliğini arttırdı hem de iyonik yarı çapı arttırmak için malzemenin akma dayanımını arttırmıştır[90].

Wu ve arkadaşları, sulfonated polybenzimidazole (SPBI) ve Sulfonated Polyarylenethioethersulfone(SPTES)'dan oluşmuş ana polimer kompozit membranlar %30'dan %70 oranındaki değişik aralıkta SPTES'in bileşiminde solüsyon dökülmesi ile hazırladılar. Kompozit membranların proton iletimi, farklı sıcaklıklarda impedans spektroskopy araştırması ile ölçüldü. En yüksek proton iletimi 85C - %85 relativ nemde SPTES/SPBI (70/30) polimer kompozit membran için bulundu ve proton iletimi, SPTES içeriği arttığında arttığı gözlenmiştir[91].

Ekström ve arkadaşları, Nafion ve ticari elektrotlar kullanılarak hidrojen/oksijen yakıt hücresi içinde bir sulfophenylated polysulfone membran malzemesi geliştirildi. Karışlaştırmalı ölçümler, potansiyel kayıpların farklı kaynakları arasındaki farkı görmek için nafion membranlar ile gerçekleştirildi. 60-110C arasında deneyler gerçekleştirildi ve farklı nem kondisyonlarının etkisi incelendi. 300 saat üzerinde tamamen nemlendirilmiş kondisyonlar altındaki membranlar hücre dayanımında çok az bir artış gösterdi. Düşük nemlendirme seviyelerinde, hücre dayanımı önemli şekilde arttı. En iyi yakıt hücre performansı bu membranlar için 90C' de ve 100 C' de bulundu[92].

Proton değişim membran yakıt hücreleri üzerinde yapılan deneyler ve araştırmalar, yüksek verimli sistemlerde ve sağlam tasarımda kritik bir faktör olarak su yönetimini işaret etmektedir. Çeşitli su yönetim stratejileri önerilmesine rağmen, su hala tipik olarak katot kanallarına akış hızı yakıt hücre stoichiometrisi tarafından ihtiyaç duyulandan önemli derecede daha hızlı olan akış hızında pompalanan hava tarafından taşınır. Bazı metodlar termodinamik yönden olumsuzluklara sahiptir bu yüzden bu çalışmada Cullen R. Buie ve arkadaşları, katot akış kanallarından suyu aktif şekilde taşıyan düzlemsel elektroosmotic (EO) pompalama yapısını ile beraber bir proton değişim yakıt hücresi geliştirdiler. Elektroosmotic pompalar yakıt hücrelerinde verimli su yönetimini kolaylaştırır ve katot tasarım engellerini azaltabilir. EO pompaları, hareketli parçalara sahip değildir ve geniş bir uygulama aralığında çalışırlar. Çalışmada, tek bir kanal katot akış yapısındaki kontrol edilmiş deneyler kullanılarak EO su pompalamanın yararı belirlenmiş ve ispatlanmıştır. Sonuçlar, gerekli çalışma kondisyonları altında tümleşik EO pompalama yapılası kullanılarak katottan su taşınımının yakıt hücre performansını ve dayanıklılığını geliştirdiğini göstermiştir[93].

Kuşoğlu ve ark., bir yakıt hücre bütünündeki proton değişim membranlarının mekanik cevabını sabit bir sıcaklıkta (85 C) ve nem çevrimleri altında araştırdılar. Hidrasyon-dehidrasyon çevrimleri altında membranın davranışı catottan anota bir nem eğilimi yüklemesi ile simule edildi. İzotropik sertleşme ile lineer elastik, plastik kurucu davranış ve sıcaklık ve neme bağlı malzeme özellikleri, membran için simulasyonlarda kullanıldı. Nem çevrimleri esnasında gerilmelerin ve plastik deformasyonun gelişimi, 2 sabitleme metodu ve şişme anizotropinin çeşitli seviyeleri için sonlu eleman modelleri kullanılarak belirlendi. artan anizotropi ile gerilme şiddetinin olduğu güçlü bi şekilde şişme anizotropiye bağlı olan membranın cevabı azalır. Bu sonuçlar, daha iyi yorulma dayanımı elde etmek ve yakıt hücre membranlarının dayanımını potansiyel olarak arttırmak için bir membranı şişme anizotropiyle ilgili olarak optimize edilebiliceğini göstermektedir[94].

Yunfeng ve arkadaşları, fosforik asit katılmış nafion polybenzimidazol membran üzerine çalışmalar yapmış ve 150 C'de tekli hücrede belirli H_2 / O_2 yakıt oranlarında membranların performansın ölçümlerini gerçekleştirmişler ve tek hücre sonunda sentezlenen membranın PEM yakıt hücrelerinde kullanılabileceğini göstermiştir[95].

Yapılan literatür taramaları sonucunda proton değişim membran yakıt hücrelerine dışardan yapılan tek etkinin sıcaklık ve nem olduğu ve bu etmenlerden dolayı membranda küçük delikler ve çatlaklar meydana geldiği sonucuna varılmıştır ayrıca yapılan literatür taraması sonucunda membranın sıcaklık ve nemden aşırı etkilenmesinden dolayı istenilen ömrü veremediği, aynı zamanda yapılan modelleme çalışmalarında Nafion membranın mekanik davranışının tam anlamıyla modellenemediği görülmüştür. Bu kapsamda ilerki bölümlerde açıklanacağı gibi literatür taramalarından çıkarılan sonuçlar dikkate alınarak membran çalışma koşulları sağlayacak şekilde çekme, DTA-TG ve iklimlendirme deneyleri yapılmış ve bu deneysel verilere bakılarak Nafion membranın mekanik davranışı oda sıcaklığı ve belirli yüksek sıcaklıklarda modellenmiştir.

5. YAPILAN DENEYLER

5.1 Çekme Deneyi

Proton değişim membran yakıt hücrelerinde en çok kullanılan ticari Nafion 112 malzemesinin mekanik özelliklerinin; elastisite modülü, çekme dayanımı, akma noktası, kırılmada uzama gibi özelliklerinin tespit edilmesi için oda koşullarında bir seri çekme deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu çekme deneyi sonucunda elde edilen veriler Nafion 112 malzemesinin modellenmesinde kullanılacaktır. Bunun için Nafion film şeklinde malzeme olarak ilk önce 10 x 24mm ölçülerinde belirli küçük kuvvetler altında dahi çekme özelliği gösterebilen DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyse) çekme cihazında çekilebilmesi için kesilmiştir ve DMTA cihazına bağlanması için Nafion malzemenin yapısına zarar vermeyecek uygun uçlar cihaza takılmıştır ve literatür taramasından elde edilen verilerden yararlanılarak belirli çekme hızlarında çekilerek malzemenin oda sıcaklıkğında mekanik özellikleri elde edilmiştir.

Nafion 112 malzemesi üzerinde 2 tane çekme-kopartma deneyi yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır. Yapılan çekme deneylerinde çekme hızı yüksek tutulmuştur.

Deney koşulları:

Sicaklik: 23 $^{\circ}C$ (Oda sıcaklığında)

Çekme hizi: 25.0 mm/min

Ortalama sonuçlar:

Young modülü: 220 Mpa

Ultimate tensile strength: 27 Mpa

Kırılmada Uzama: 90%

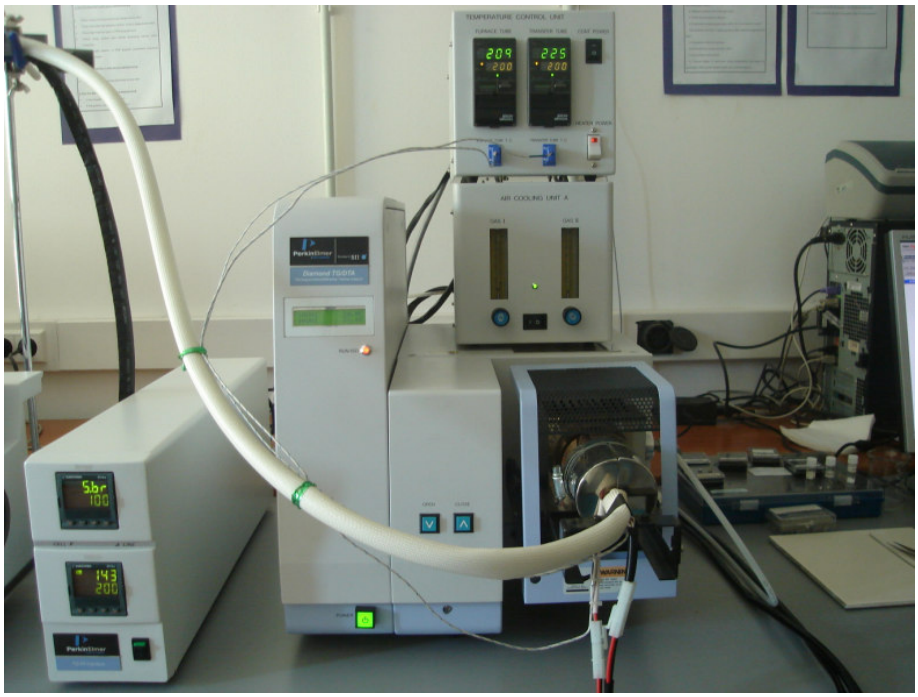
Kopan örneklerin uzunluklarina bakarak çıkarılan sonuçlardan Recovery oldukça az veya hysteresis fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2 DTA - TG Artan Sıcaklığa ve Zamana Bağlı Olarak Kütle Kaybı Testi

Yapılan literatür taramaları dikkate alınarak, Nafion membranın yüksek sıcaklıklara dayanamadığı ve malzemede ağırlık kayıpları meydana geldiği sonucuna varılmıştır.

Yaptığımız DTA-TG deneyinin amacı ise Nafion 112 malzemesini proton değişim membran yakıt hücre çalışma koşullarında ısıtılarak malzemedeki kayıpları görmek hem de malzemeyi yüksek sıcaklıklara kadar ısıtarak hangi sıcaklıklara kadar dayanabileceğinin tesbitini yapmaktır. Ayrıca malzeme üzerinde farklı ısıtma hızları denenmiş ısıtma hızının malzemedeki kayıplara etkisi incelenmiştir. Malzeme farklı 2 ortamda ısıtılarak kullanılan ortamın malzeme üzerine etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.

Nafion 112 malzemesi yaklaşık 2,5 mg ağırlığında parçalara ayrılarak farklı 2 ortamda 3 farklı ısıtma hızlarında olmak üzere toplam 6 deney yapılmış ve numuneler $400^{\circ}C$'e kadar ısıtılmıştır ve malzemenin zamana ve sıcaklığa göre kayıpları Perkin-Elmer marka TG-DTA Thermogravimetric/Differential Thermal analyzer cihazında (Şekil 5.2.) incelenmiştir.



Şekil 5.1 DTA-TG cihazı

Tüm deneyler Nafion 112 üzerinde denenmiş ve ağırlık yaklaşık olarak 2.5mg'dır.

5.2.1 AZOT Ortamında Yapılan Deneyler

1. Deney:

Malzeme ağırlığı: 2,591 mg

Isıtma Hızı: 5 $^{\circ}C$ /dak.

1) 120 dakika 30 $^{\circ}C$ 'de tut.
2) 30 $^{\circ}C$ 'den 50 $^{\circ}C$ 'e 5 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
3) 50 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
4) 50 $^{\circ}C$ 'den 70 $^{\circ}C$ 'e 5 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
5) 70 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
6) 70 $^{\circ}C$ 'den 400 $^{\circ}C$ 'e 5 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma

2. Deney:

Malzeme ağırlığı: 2,349 mg

Isıtma Hızı: 10 $^{\circ}C$ /dak.

1) 120 dakika 30 $^{\circ}C$ 'de tut.
2) 30 $^{\circ}C$ 'den 50 $^{\circ}C$ 'e 10 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
3) 50 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
4) 50 $^{\circ}C$ 'den 70 $^{\circ}C$ 'e 10 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
5) 70 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
6) 70 $^{\circ}C$ 'den 400 $^{\circ}C$ 'e 10 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.

3. Deney:

Malzeme ağırlığı: 2,582 mg

Isıtma Hızı: 15 $^{\circ}C$ /dak.

1) 120 dakika 30 $^{\circ}C$ 'de tut.
2) 30 $^{\circ}C$ 'den 50 $^{\circ}C$ 'e 15 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
3) 50 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
4) 50 $^{\circ}C$ 'den 70 $^{\circ}C$ 'e 15 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
5) 70 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
6) 70 $^{\circ}C$ 'den 400 $^{\circ}C$ 'e 15 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.

5.2.2 OKSİJEN Ortamında Yapılan Deneyler

1. Deney:

Malzeme ağırlığı: 2,557 mg

Isıtma Hızı: 5 $^{\circ}C$ /dak.

1) 120 dakika 30 $^{\circ}C$ 'de tut.
2) 30 $^{\circ}C$ 'den 50 $^{\circ}C$ 'e 5 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
3) 50 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
4) 50 $^{\circ}C$ 'den 70 $^{\circ}C$ 'e 5 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
5) 70 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
6) 70 $^{\circ}C$ 'den 400 $^{\circ}C$ 'e 5 $^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.

2. Deney:

Malzeme ağırlığı: 2,600 mg

Isıtma Hızı: $10^{\circ}C$ /dak.

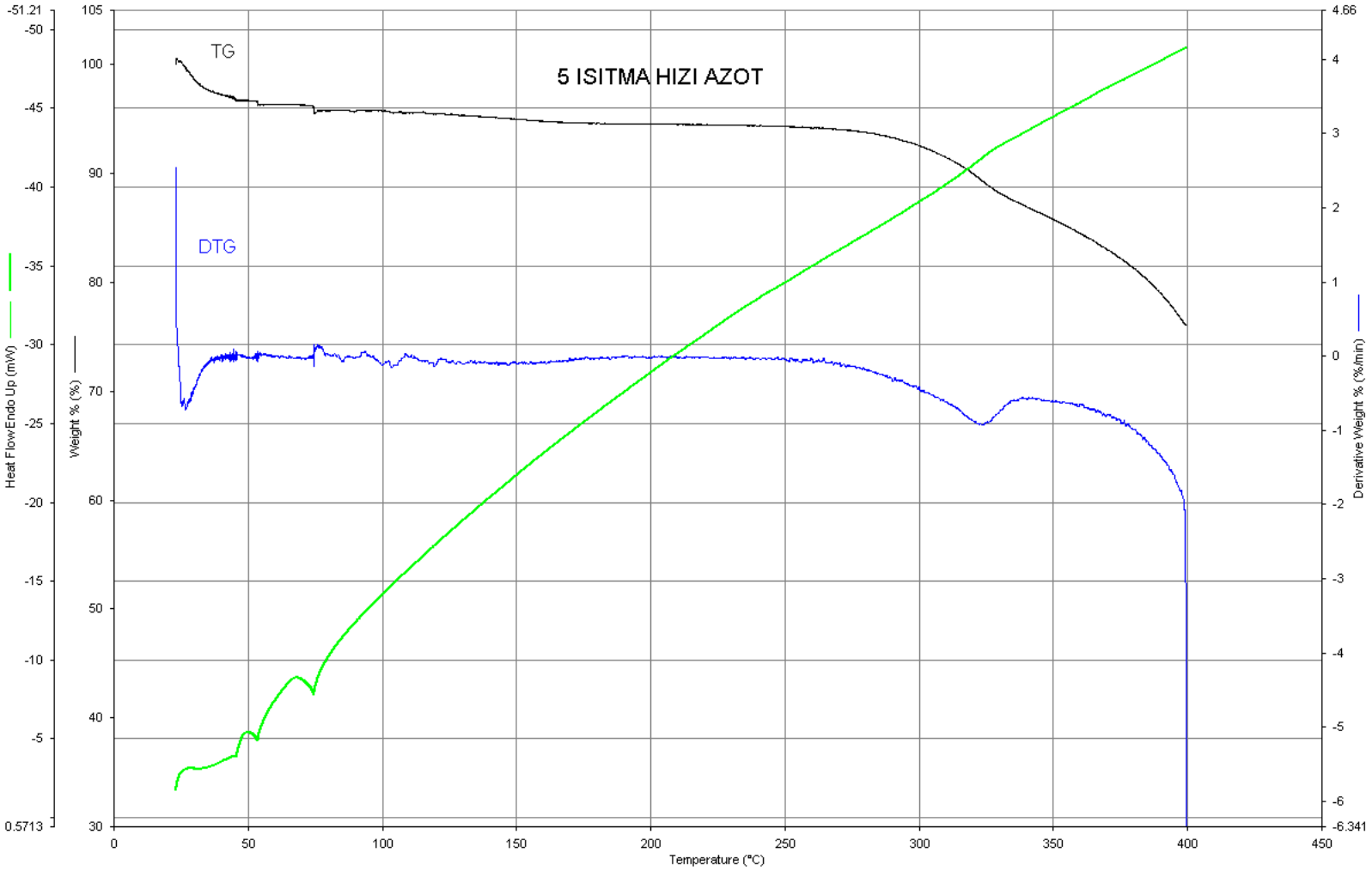
1) 120 dakika 30 $^{\circ}C$ 'de tut.
2) 30$^{\circ}C$ 'den 50$^{\circ}C$ 'e 10$^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
3) 50 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
4) 50$^{\circ}C$ 'den 70$^{\circ}C$ 'e 10$^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
5) 70 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
6) 70$^{\circ}C$ 'den 400$^{\circ}C$ 'e 10$^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.

3. Deney:

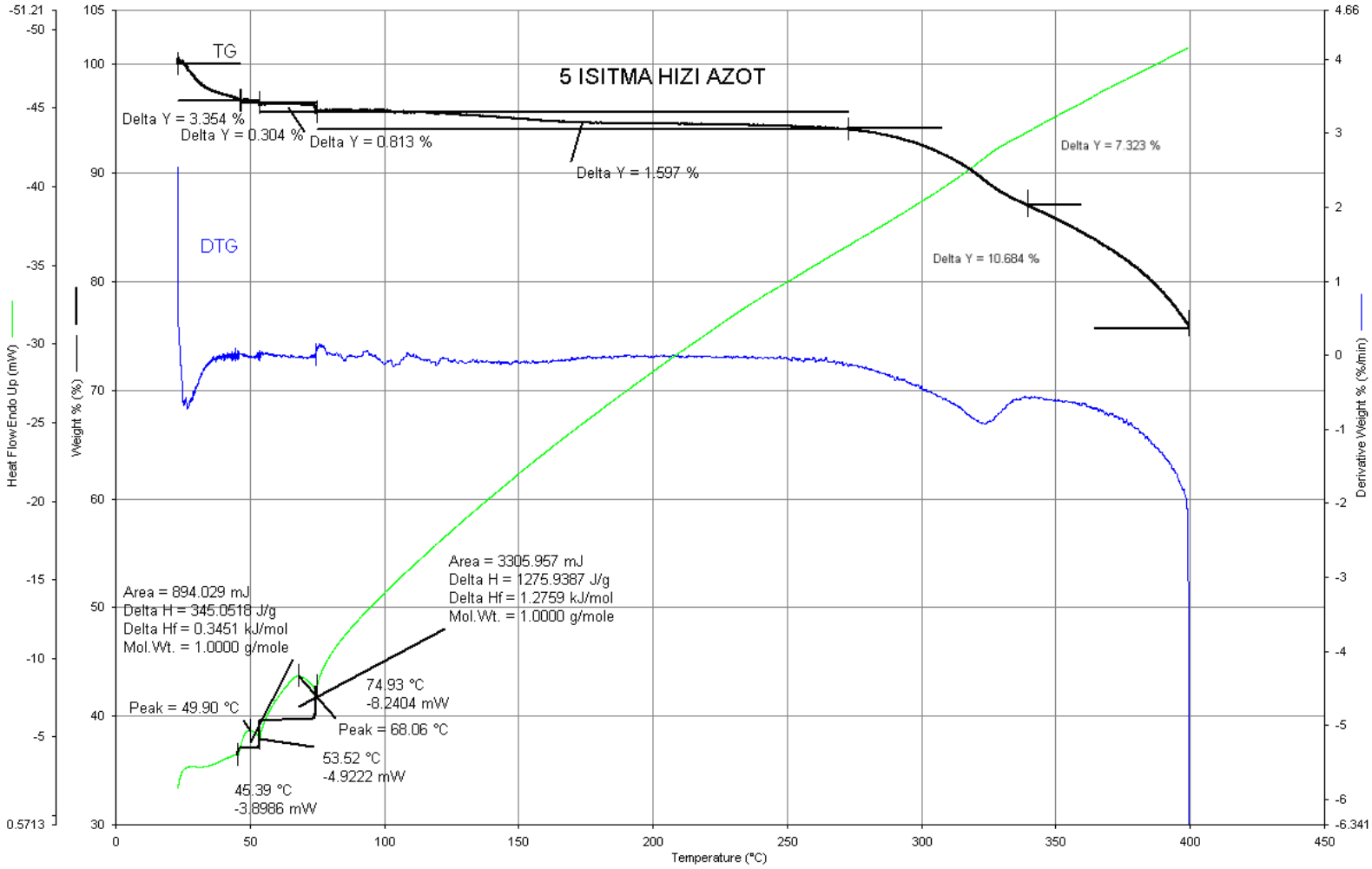
Malzeme ağırlığı: 2,740 mg

Isıtma Hızı: $15^{\circ}C$ /dak.

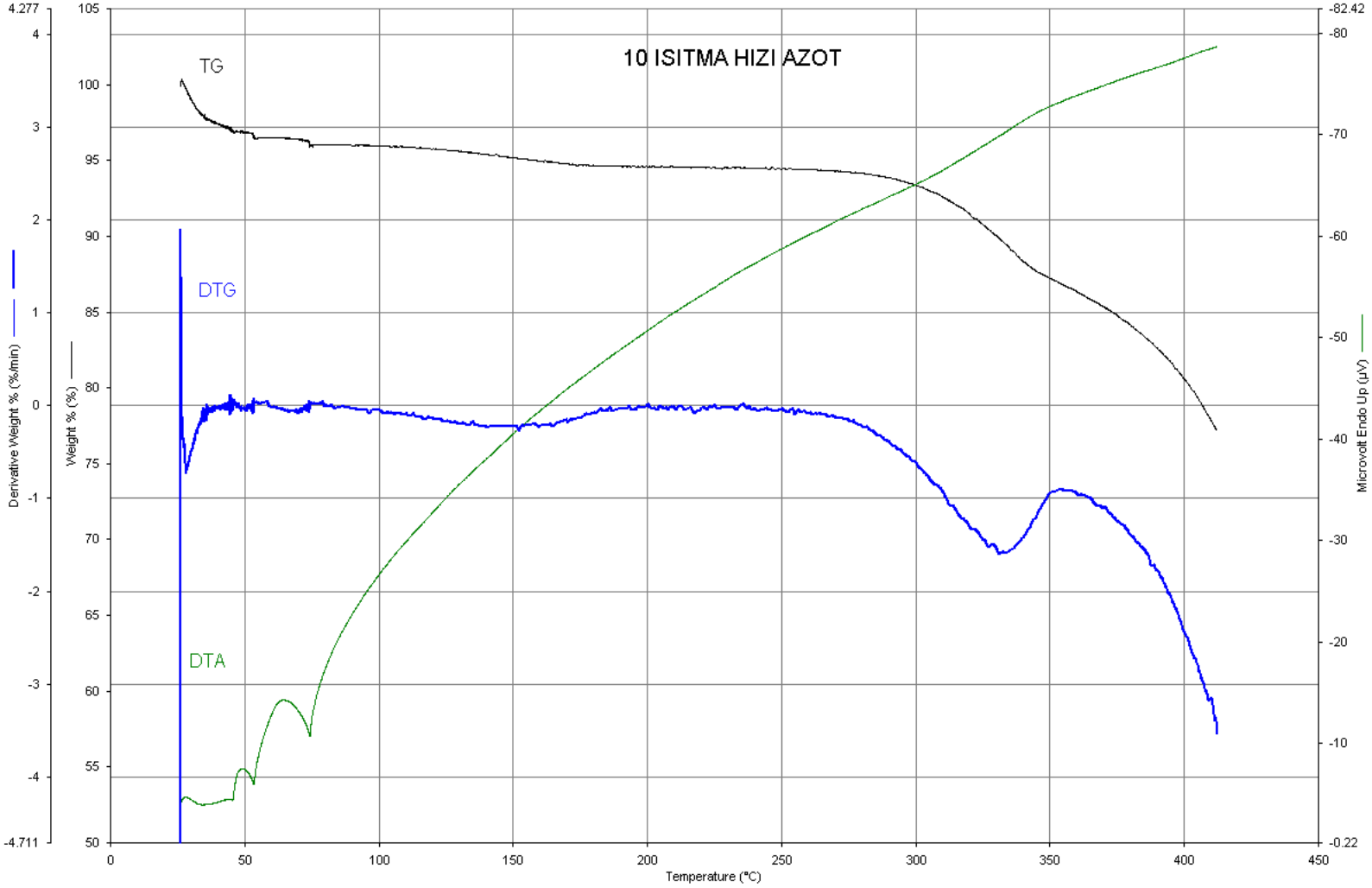
1) 120 dakika 30 $^{\circ}C$ 'de tut.
2) 30$^{\circ}C$ 'den 50$^{\circ}C$ 'e 10$^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
3) 50 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
4) 50$^{\circ}C$ 'den 70$^{\circ}C$ 'e 10$^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.
5) 70 $^{\circ}C$ 'de 120 dakika tut.
6) 70$^{\circ}C$ 'den 400$^{\circ}C$ 'e 10$^{\circ}C$ / dak. hızla ısıtma.



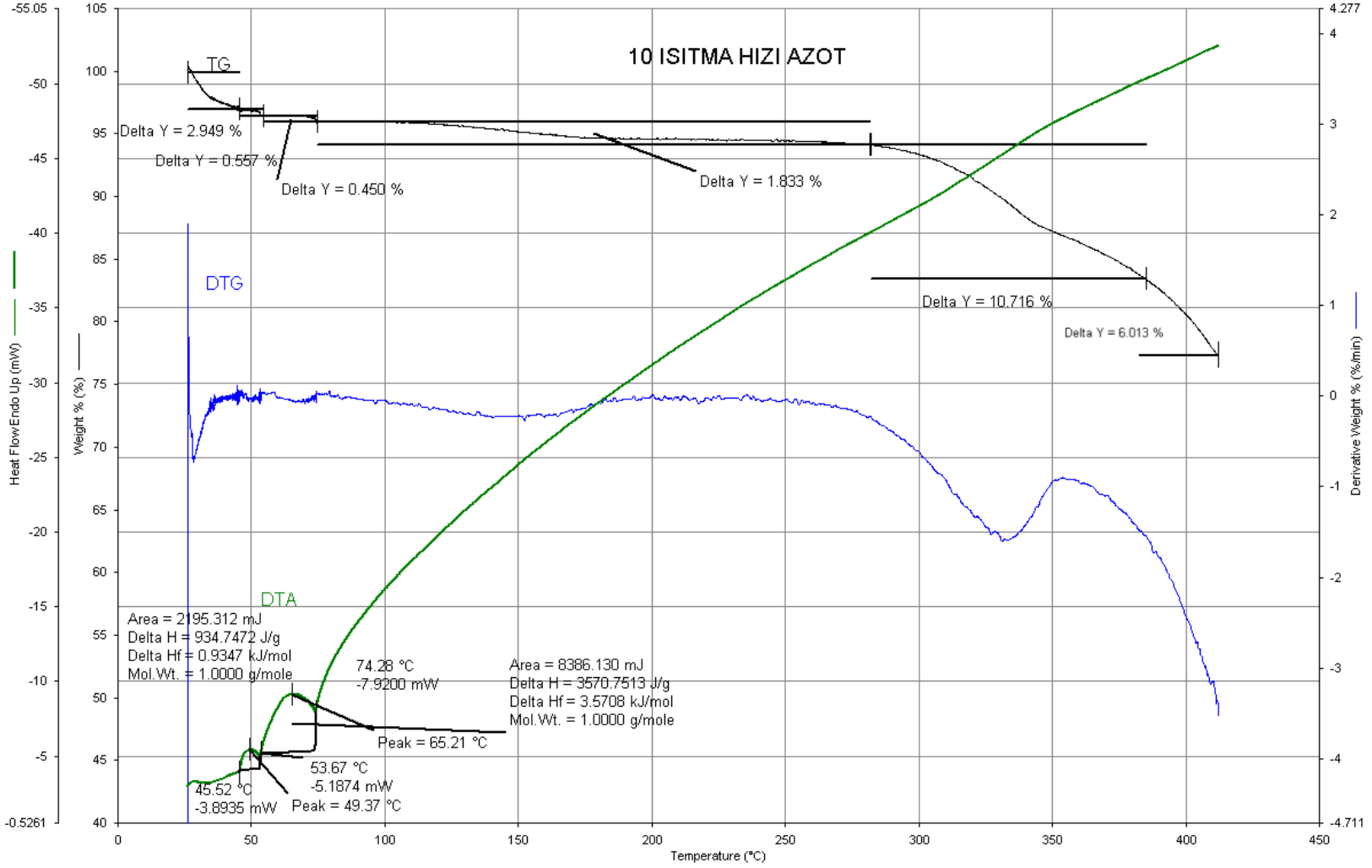
Şekil 5.2 Azot ortamında 5 ısıtma hızı (işlenmemiş)



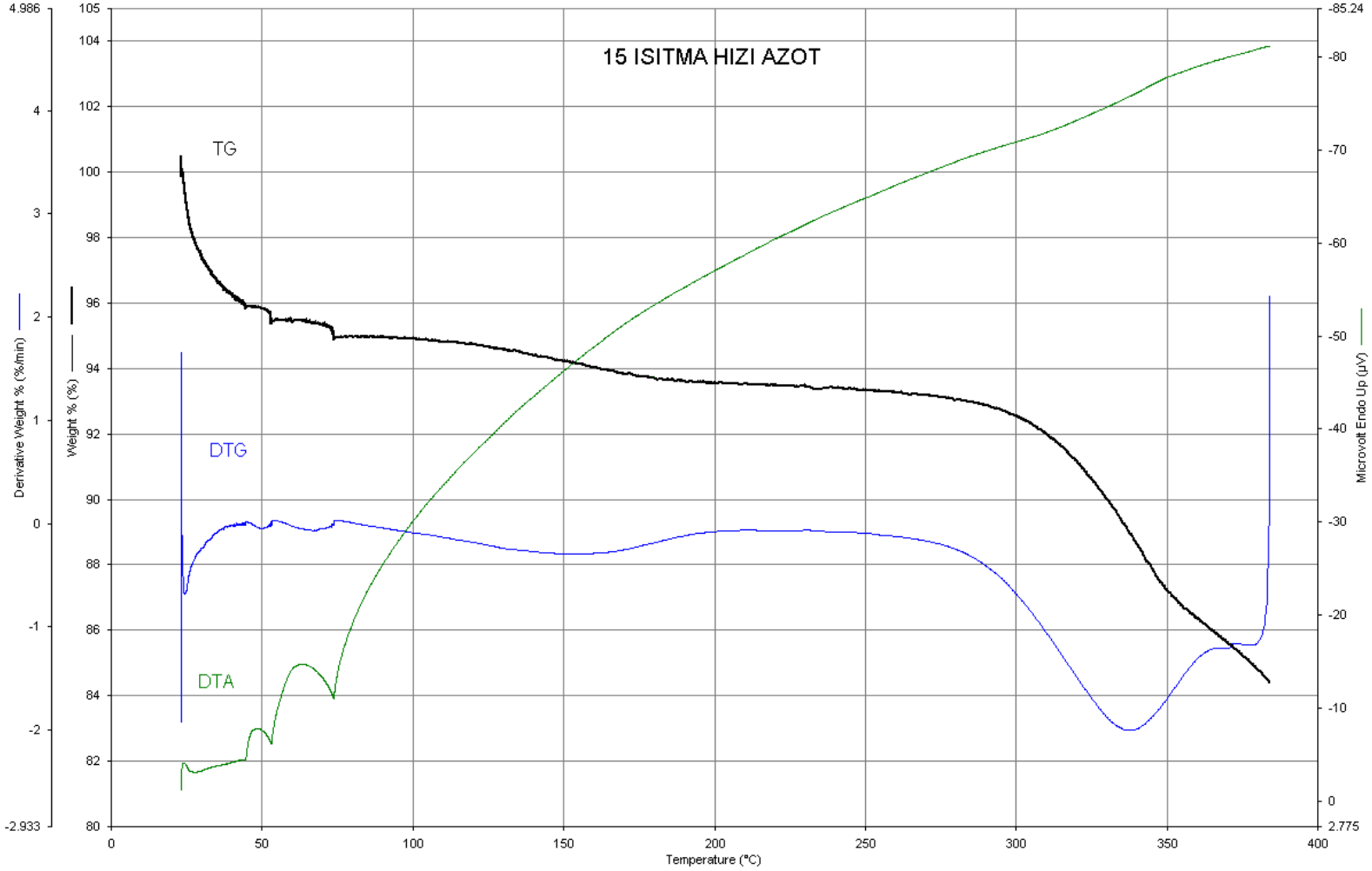
Şekil 5.3 Azot ortamında 5 ısıtma hızı



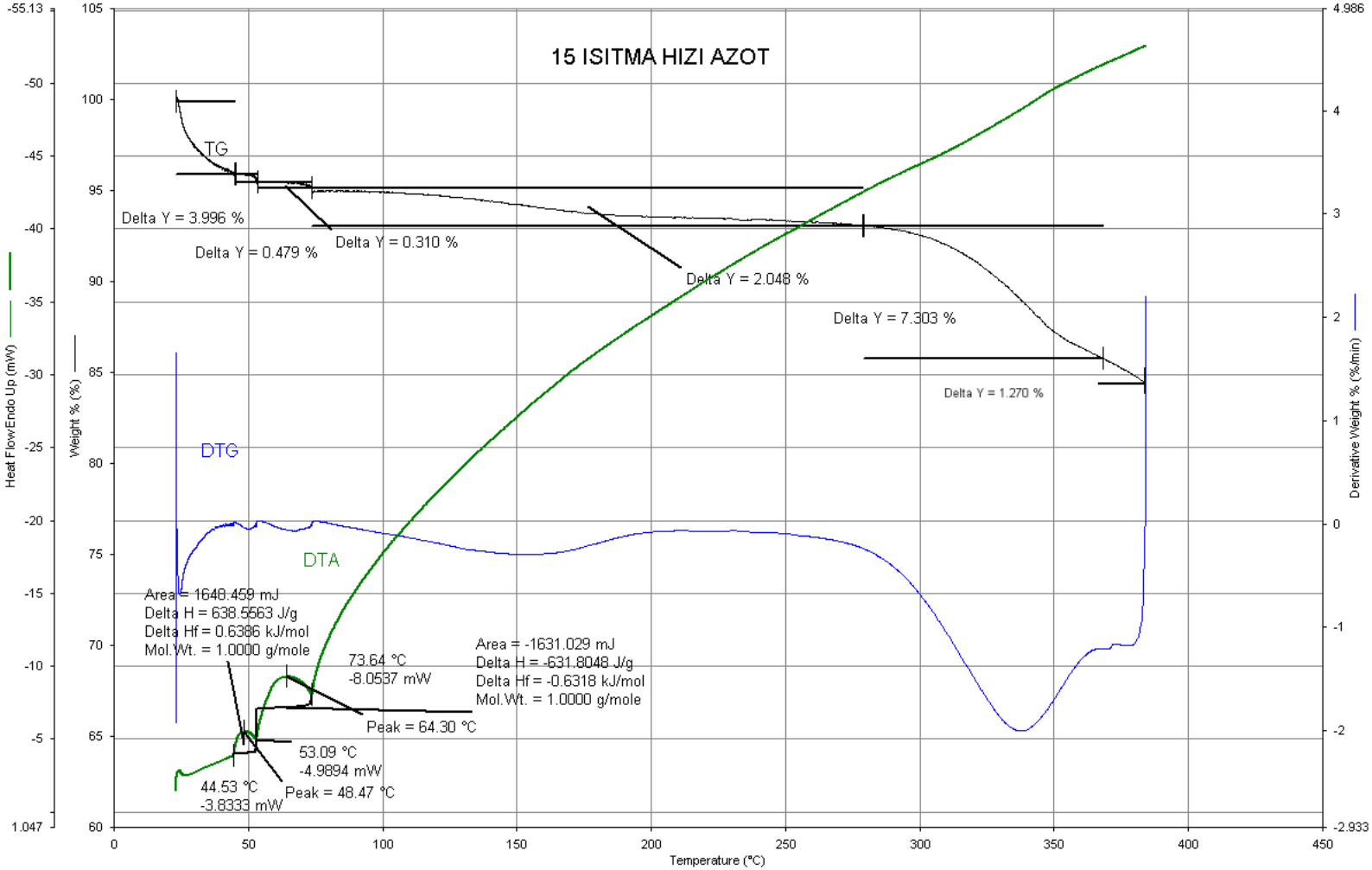
Şekil 5.4 Azot ortamında 10 ısıtma hızı (işlenmemiş)



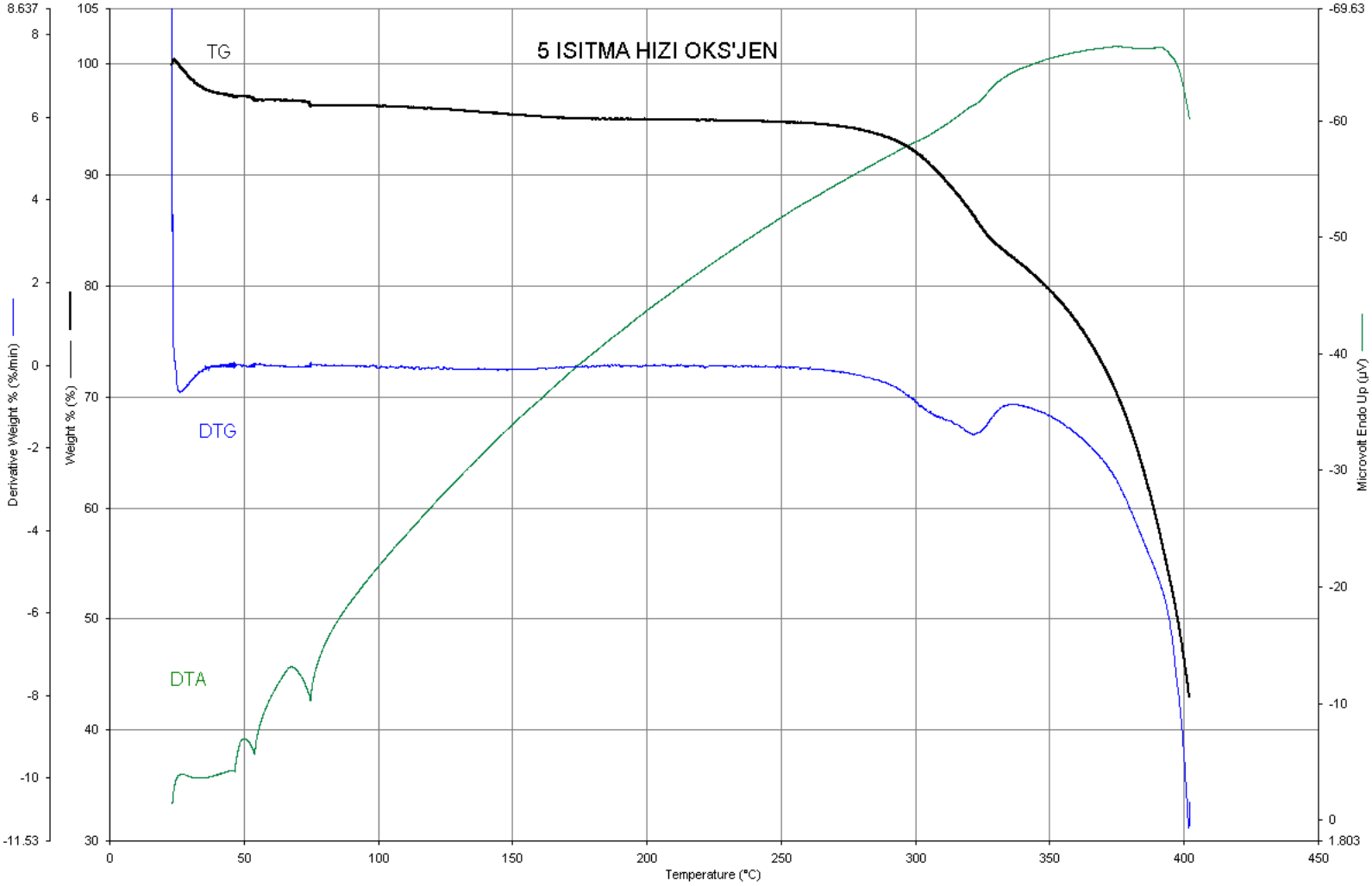
Şekil 5.5 Azot ortamında 10 Isıtma hızı



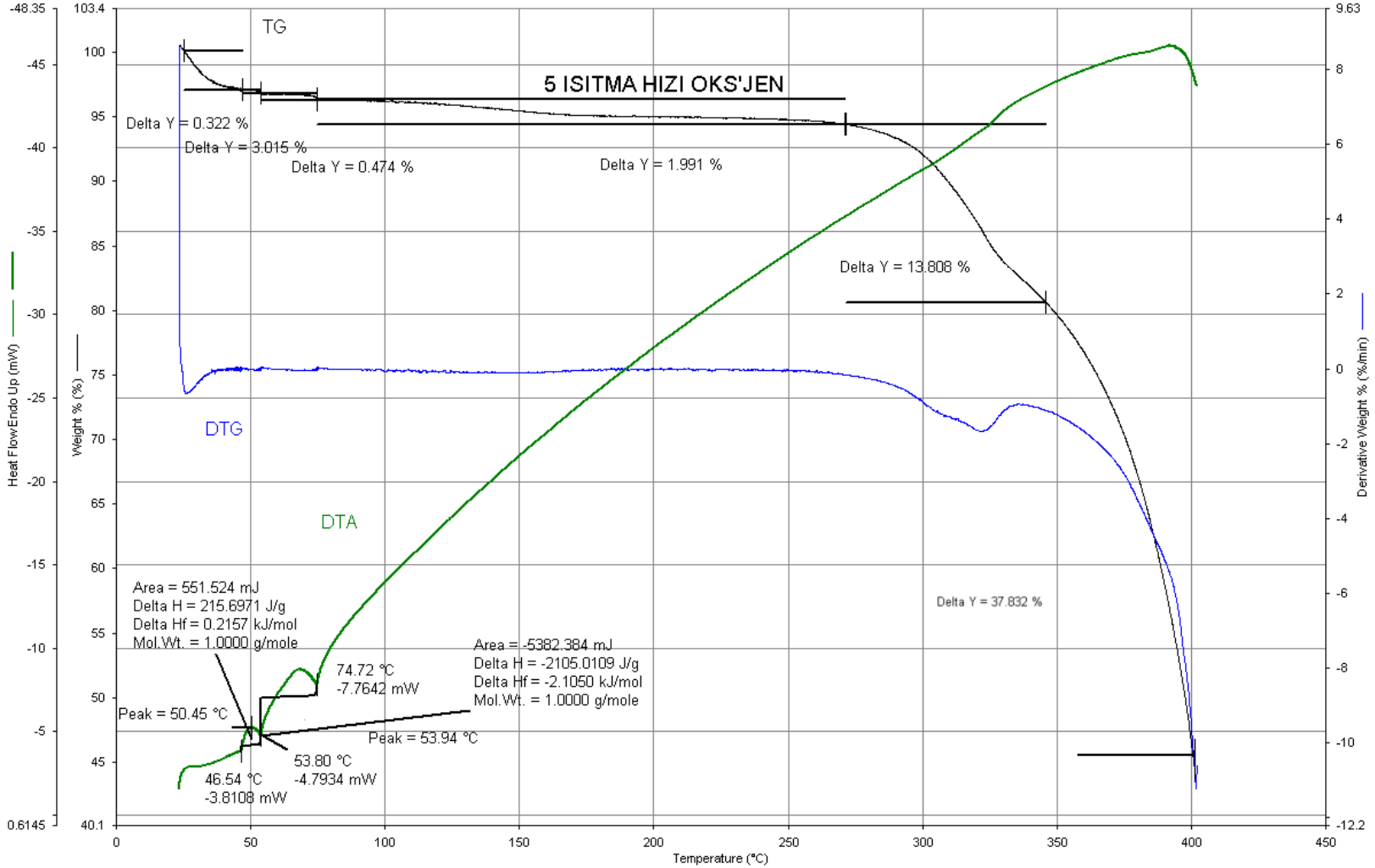
Şekil 5.6 Azot ortamında 15 ısıtma hızı (işlenmemiş)



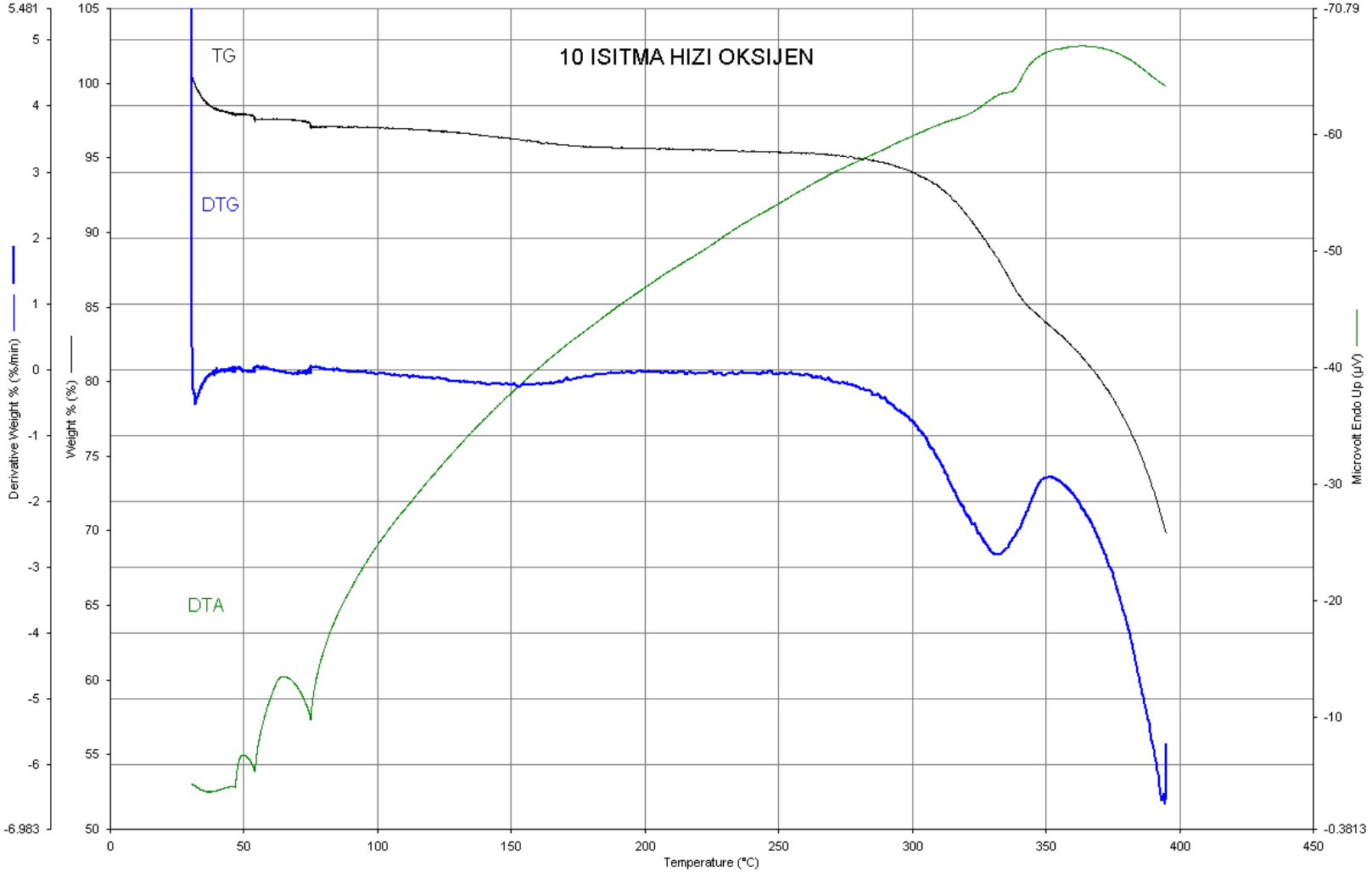
Şekil 5.7 Azot ortamında 15 ısıtma hızı



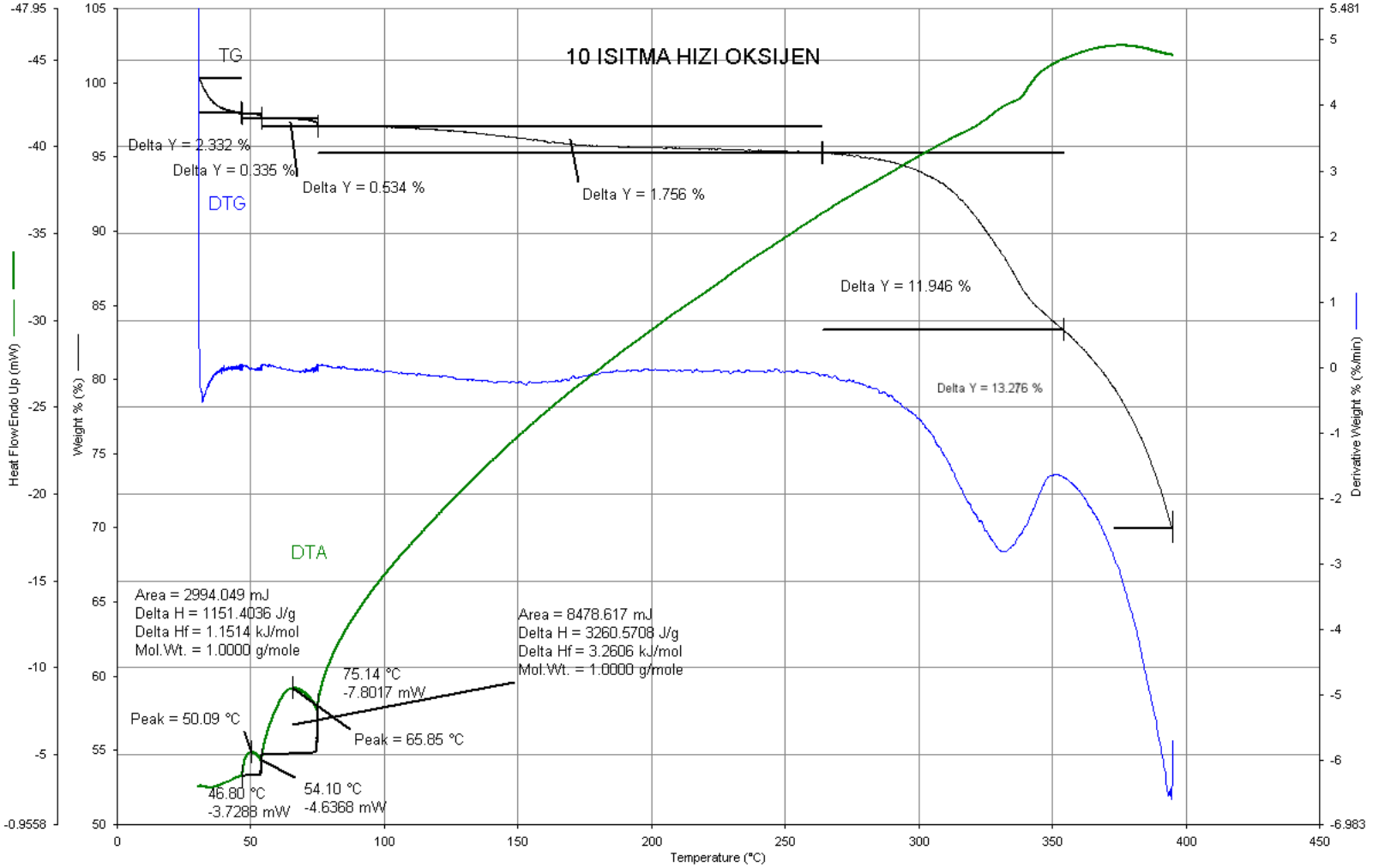
Şekil 5.8 Oksijen ortamında 5 ısıtma hızı(işlenmemiş)



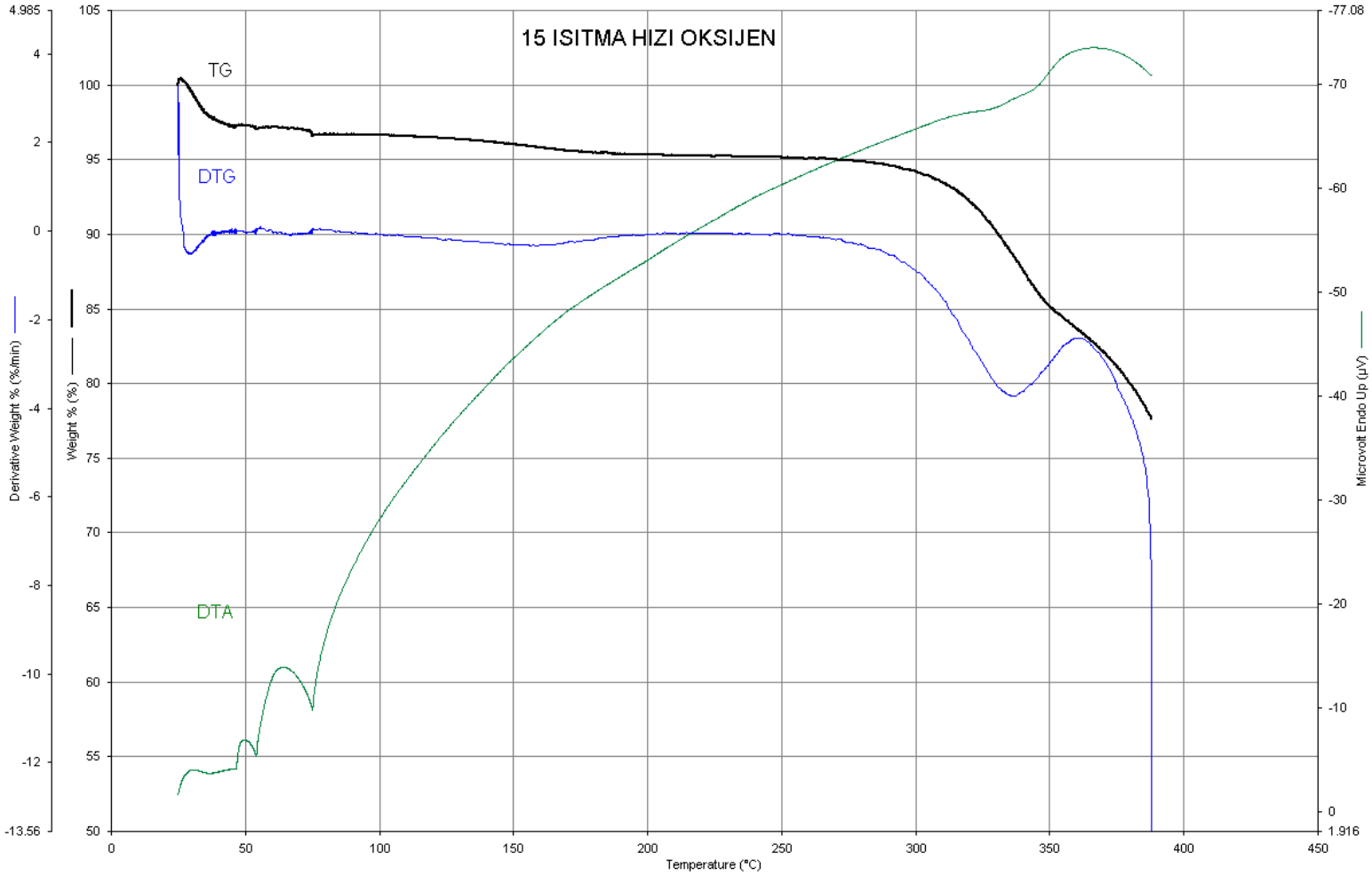
Şekil 5.9 Oksijen ortamında 5 ısıtma hızı



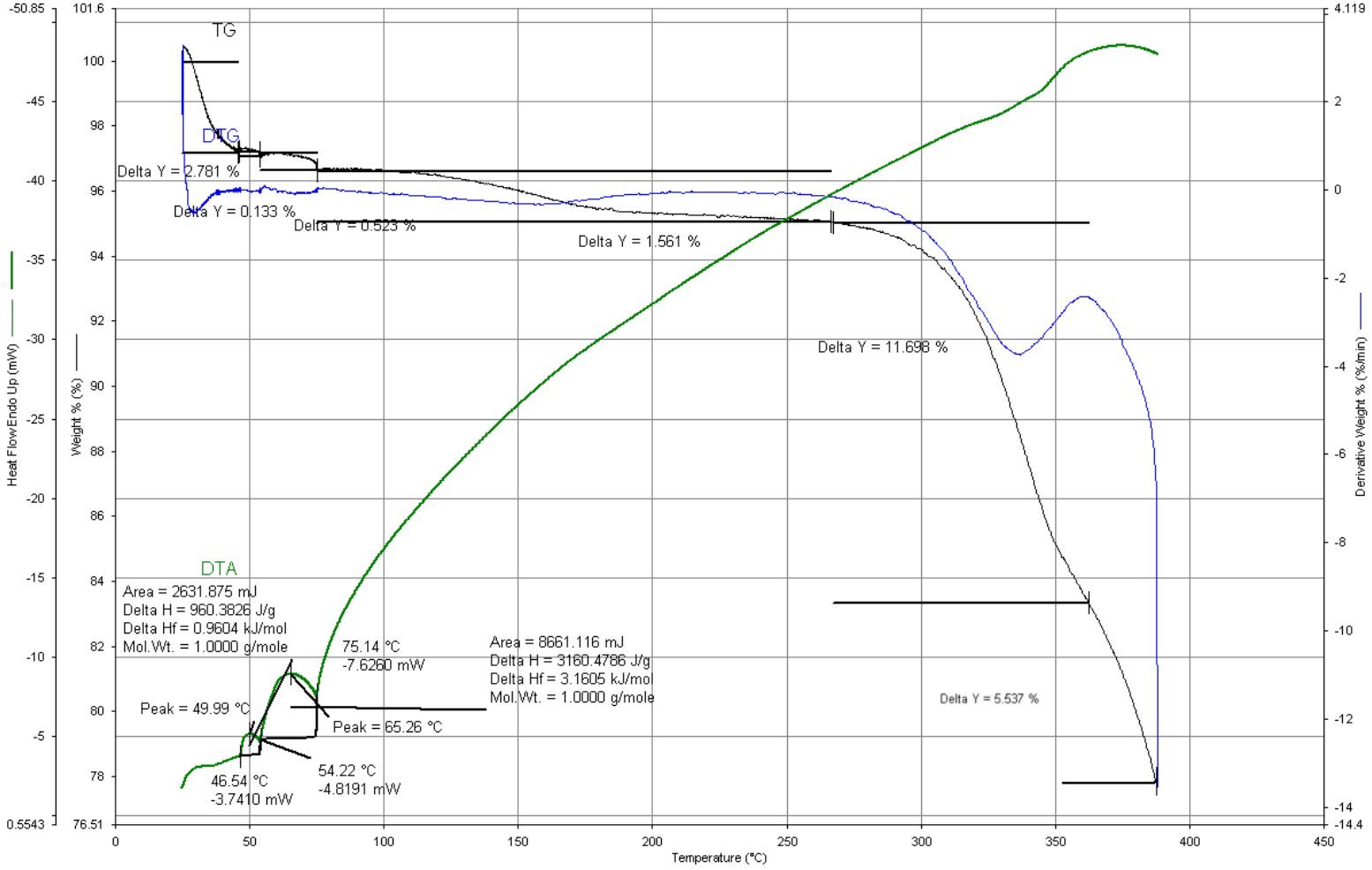
Şekil 5.10 Oksijen ortamında 10 ısıtma hızı (işlenmemiş)



Şekil 5.11 Oksijen ortamında 10 ısıtma hızı



Şekil 5.12 Oksijen ortamında 15 ısıtma hızı (işlenmemiş)



Şekil 5.13 Oksijen ortamında 15 ısıtma hızı

Yapılan incelemeler sonucunda oksijen ortamında yapılan ısıtmalarda azot ortamında yapılan ısıtmaya göre çok daha fazla ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Azot ortamında yapılan deneylerde endotermik reaksiyonlarda yapısal değişim söz konusu değildir, yapı bozulmuyor fakat farklı faza geçiyor gibi bir eğri meydana gelmiştir.

Yapılan deneyler sonucu elde edilen eğrilerden malzemenin 250 $^{\circ}C$ civarına kadar çok yavaş bu sıcaklıktan sonra çok daha hızlı ağırlık kaybı olduğu görülmüştür.

Oksijen ortamında yapılan deneylerde, azot ortamından daha fazla kayıp olmasını nedeni oksijenin yakma özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Oksijen ortamındaki deneylerde 1. kısımda (250$^{\circ}C$'e kadar) parçalanma, 2. kısımda (250$^{\circ}C$'den sonra) ise hızlı bir ağırlık kaybı görülmüştür fakat azot ortamındaki ısıtma deneylerinde ağırlık kaybından ziyade daha çok malzemede parçalanma görülmüştür.

Yapılan incelemeler sonucunda pik noktalarına bakarsak malzemenin kristalize sıcaklıkları yani faz geçiş sıcaklıkları T = 50 $^{\circ}C$ ve T = 70$^{\circ}C$ dolaylarındadır.

İncelemeler göstermiştir ki, ısıtma hızı arttıkça malzemedeki kayıplar azalmıştır.

5.2.2.1 Azot Ortamında

Çizelge 5.2 azot ortamında yapılan deneylerde endotermik reaksiyonlardaki ısıtma aralığında gerekli enerji miktarını ve belirli sıcaklıkta malzemede meydana gelen kütle kaybını göstermektedir.

Çizelge 5.1 Azot ortamında $5^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri

Isıtma Hızı	$5^{\circ}C$ /dak
$30^{\circ}C$ 'den $50^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	345,0518 J/g
$50^{\circ}C$ 'den $70^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	1275,9387 J/g
$270^{\circ}C$ 'e kadar malzemede ağırlık kaybı	%5,55
Toplam Ağırlık Kaybı	%24,075

$5^{\circ}C$ /dak. ısıtma hızı AZOT ortamı deneyine bakarsak $270^{\circ}C$ 'e kadar malzemede sadece %5,55 ağırlık kaybı olduğu fakat $270^{\circ}C$ sorasına baktığımızda bu kaybın katlanarak arttığını görmekteyiz.

Toplam ağırlık kaybı : %24,075

Çizelge 5.2 Azot ortamında $10^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri

Isıtma Hızı	$10^{\circ}C$ /dak
$30^{\circ}C$ 'den $50^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	934,7472 J/g
$50^{\circ}C$ 'den $70^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	3570,7513 J/g
$270^{\circ}C$ 'e kadar malzemede ağırlık kaybı	%5,789
Toplam Ağırlık Kaybı	%22,518

$5^{\circ}C$ /dak. ısıtma hızı AZOT ortamı deneyine bakarsak $270^{\circ}C$ 'e kadar malzemede sadece

%5,789 ağırlık kaybı olduğu fakat 270˚*C* sorasına baktığımızda bu kaybın katlanarak arttığını görmekteyiz.

Çizelge 5.3 Azot ortamında 15˚*C* /dak ısıtma hızında malzeme değerleri

Isıtma Hızı	15˚*C* /dak
30˚*C* 'den 50˚*C* 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	638,5563 J/g
50˚*C* 'den 70˚*C* 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	-631,8048 J/g
270˚*C* 'e kadar malzemede ağırlık kaybı	%6,83
Toplam Ağırlık Kaybı	%15,406

5˚*C* /dak. ısıtma hızı AZOT ortamı deneyine bakarsak 270˚*C* 'e kadar malzemede sadece %6,83 ağırlık kaybı olduğu fakat 270˚*C* sorasına baktığımızda bu kaybın katlanarak arttığını görmekteyiz.

Toplam ağırlık kaybı : %15,406

5.2.2.2 Oksijen Ortamında

Çizelge 5.4 Oksijen ortamında 5˚*C* /dak ısıtma hızında malzeme değerleri

Isıtma Hızı	5˚*C* /dak
30˚*C* 'den 50˚*C* 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	215,6971 J/g
50˚*C* 'den 70˚*C* 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	-2105,0109 J/g
270˚*C* 'e kadar malzemede ağırlık kaybı	%5,82
Toplam Ağırlık Kaybı	%57,442

5$^{\circ}C$ /dak. ısıtma hızı AZOT ortamı deneyine bakarsak 270$^{\circ}C$ 'e kadar malzemede sadece %5,82 ağırlık kaybı olduğu fakat 270$^{\circ}C$ sorasına baktığımızda bu kaybın katlanarak arttığını görmekteyiz.

Toplam ağırlık kaybı : %57,442

Çizelge 5.5 Oksijen ortamında 10$^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri

Isıtma Hızı	10$^{\circ}C$ /dak
30$^{\circ}C$ 'den 50$^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	1151,4036 J/g
50$^{\circ}C$ 'den 70$^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	3260,5708 J/g
270$^{\circ}C$ 'e kadar malzemede ağırlık kaybı	%4,957
Toplam Ağırlık Kaybı	%30,179

5$^{\circ}C$ /dak. ısıtma hızı AZOT ortamı deneyine bakarsak 270$^{\circ}C$ 'e kadar malzemede sadece %4,957 ağırlık kaybı olduğu fakat 270$^{\circ}C$ sorasına baktığımızda bu kaybın katlanarak arttığını görmekteyiz.

Toplam ağırlık kaybı : %30,179

Çizelge 5.6 Oksijen ortamında 15$^{\circ}C$ /dak ısıtma hızında malzeme değerleri

Isıtma Hızı	15$^{\circ}C$ /dak
30$^{\circ}C$ 'den 50$^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	960,3826 J/g
50$^{\circ}C$ 'den 70$^{\circ}C$ 'e çıkarken gerekli enerji Delta H	3160,4786 J/g
270$^{\circ}C$ 'e kadar malzemede ağırlık kaybı	%4,998
Toplam Ağırlık Kaybı	%22,233

$5^{\circ}C$ /dak. ısıtma hızı AZOT ortamı deneyine bakarsak $270^{\circ}C$ 'e kadar malzemede sadece %4,998 ağırlık kaybı olduğu fakat $270^{\circ}C$ sorasına baktığımızda bu kaybın katlanarak arttığını görmekteyiz.

Toplam ağırlık kaybı : %22,233

NOT: 400 $^{\circ}C$ ve sonrasında malzemedeki ağırlık kaybı devam etmektedir, deneyler $400^{\circ}C$ 'den sonra devam ederse sonuçlar elde edilebilir.

5.3 İklimlendirme Deneyi

Literatür incelemesinden elde edilen bilgiler dahilinde malzemenin çalışma koşullarında sadece sıcaklık ve nemden etkilendiği görülmüş ve bu koşullar gerçekleştirilerek malzemede ne gibi bir değişim olduğu incelenmek üzere bu çalışmalar yapılmıştır. Belirli ölçülerde kesilen Nafion 112 malzemeleri üzerinde 3 farklı ortamda iklimlendirme yapılmıştır. Bu iklimlendirme koşulları malzemenin çalışma koşullarını vermektedir. Proton değişim membran yakıt hücreleri devamlı çalışma anında $85^{\circ}C$ ve %95 relativ nem kondisyonlarında çalışmaktadır fakat cihaz kapatıldığında nem ve sıcaklık oda koşullarına yani $25^{\circ}C$ ve %30 nem koşullarına düşmektedir bunun için 1 çevrimsel sıcaklık ve çevrimsel nem kondisyonlarında, bir kuru havada $85^{\circ}C$ 'de ki bu koşul Nafion membran için en büyük tehlike inşa eden çalışma koşuludur ve bir de malzemenin devamlı çalışma durumu olan $85^{\circ}C$ ve % 95 relativ nem koşullarında iklimlendirilmiştir.

Yapılan bu iklimlendirmelerdeki amaç iklimlendirme sonrasında Nafion112 malzemelerin elektron mikroskobunda (SEM) incelenerek meydana gelen çatlak ve deliklerin tayininin yapılmasıdır.

Yapılan deneylerde Nafion 112 malzemesi çok hafif bir malzeme olduğu için iklimlendirme cihazında uçmasını engellemek için malzeme bir demir kafes içine konulmuş ve kafes

tamemen nafion malzemenin çıkması engellenicek şekilde örülmüştür. Bu sayede malzemenin direk hava ile temasta olması ve uçması engellenmiştir.

10x12 mm boyutlarında kesilmiş Nafion 112 numuneler 3 farklı şekilde iklimlendirilmiş ve boyut ve yüzey deformasyonları incelenmiştir.

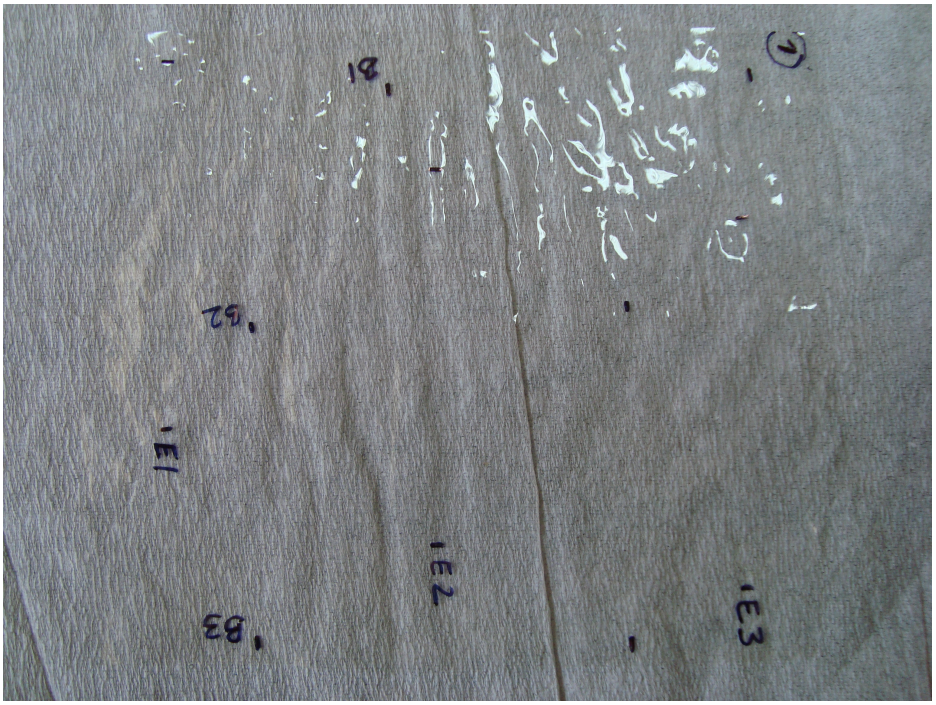
1. Deney:

Çizelge5.7 İklimlendirme koşulları

	Sıcaklık	Bağıl Nem	Süre
İklimlendirme koşulu	85 $^{\circ}C$	$\%91 \pm 2$	1 gün

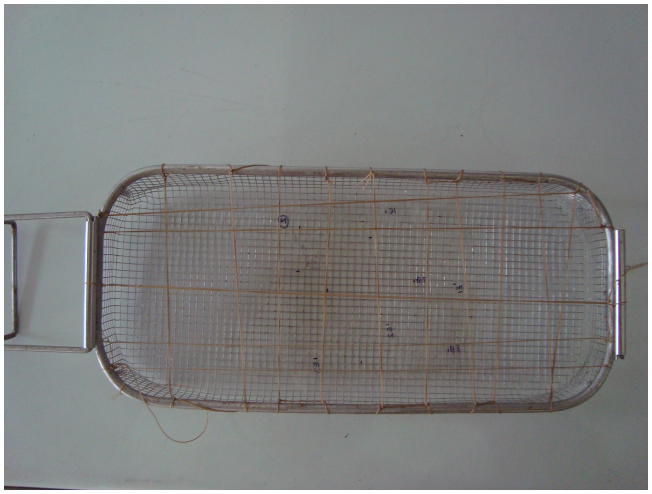
Çizelge 5.7 uygun ölçülerde kesilen Nafion 112 membran malzemenin hangi koşullarda iklimlendirildiğini göstermektedir.

Belirli ölçülerde kesilmiş ve boyut değişimini gözlemek için işaretlenen numune 85 $^{\circ}C$'de ve $\%91 \pm 2$ bağıl nemde 1 gün boyunca ACS CH340 C iklimlendirme cihazında tutulmuştur.



Şekil 5.14 Sıcaklık ve neme maruz kalıcak işaretlenmiş Nafion 112 numune

İşaretlenen numune iklimlendirme cihazında fandan etkilenmemesi için kafes içine konulmuş ve kafes örülmüştür (şekil 5.15).



Şekil 5.15 Numunenin konulduğu çelik kafes

Şekil 5.16 İklimlendirme kabini

Şekil 5.17 İklimlendirme kabini sıcaklık-nem gösterimi

Şekil 5.18 İklimlendirme kabinine yerleştirilmiş numune

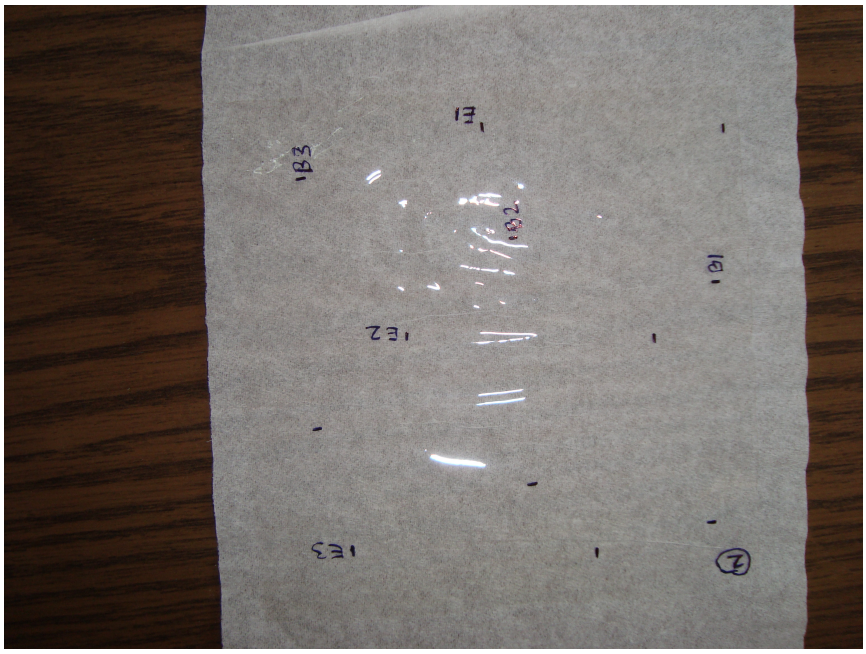
Şekil 5.19 Nem ve sıcaklığa maruz kalıcak malzeme (kabin içinde)

2. Deney

Çizelge5.8 İklimlendirme koşulları

	Sıcaklık	Bağıl Nem	Süre
Çevrim 1. Basamak	85 $^{\circ}C$	Kuru hava	1 gün

Belirli ölçülerde kesilmiş ve boyut değişimini gözlemek için işaretlenen numune 85 $^{\circ}C$'de kuru havada 1 gün boyunca Heraus UT 12 iklimlendirme cihazında tutulmuştur(Çizelge 5.8).



Şekil 5.20 Sıcaklığa maruz kalıcak ölçülendirilmiş Nafion 112 numune

İşaretlenen numune iklimlendirme cihazında fandan etkilenmemesi için kafes içine konulmuş ve kafes örülmüştür.

Şekil 5.21 Kuru sıcaklıkla iklimlendirilen numunen konulduğu Heraus UT 12 iklimlendirme cihazı

3. Deney

Belirli ölçülerde kesilmiş ve boyut değişimini gözlemek için işaretlenen numune devrik sıcaklık ve bağıl neme 1gün boyunca maruz bırakılmıştır. Deney koşulları çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge5.9 İklimlendirme koşulları

	Sıcaklık	Bağıl Nem	Süre
Çevrim 1. Basamak	85 $^{\circ}C$	$\%91 \pm 2$	2 saat
Çevrim 1. Basamak	25 $^{\circ}C$	$\%91 \pm 2$	2 saat

Kullanılan Cihaz: ACS CH340 C

Şekil 5.22 Devrik sıcaklık ve neme maruz kalcak numune

3. deneyde toplam 8 çevrim çalışılmıştır. 4. çevrim yarım olarak çalışılmış ve bu çevrimde 1. basamak tamamlandıktan sonra 5. çevrime geçmeden önce 2 saat duraklama yapılmıştır. Bu esnada sıcaklığın kendi kendine inmesi beklenmiş ve $85^{\circ}C$'den $55^{\circ}C$'e düşünceye kadar beklenmiş ve sonra çevrime devam edilmiştir. Toplam çevrim süresi duraklama ayarlamalar hariç 33,5 saattir.

SONUÇ:

İklimlendirme sonrası numuneler incelendiğinde kuru sıcaklığa maruz kalmış numunenin gözle görülür değişikliklere maruz kaldığı görülmüş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Numune:

Kuru sıcağa maruz kalmış numunede kararma ve incelme meydana gelmiş ve boyutsal değişimi aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.10 Kuru sıcağa maruz kalmış numunedeki boyutsal değişim

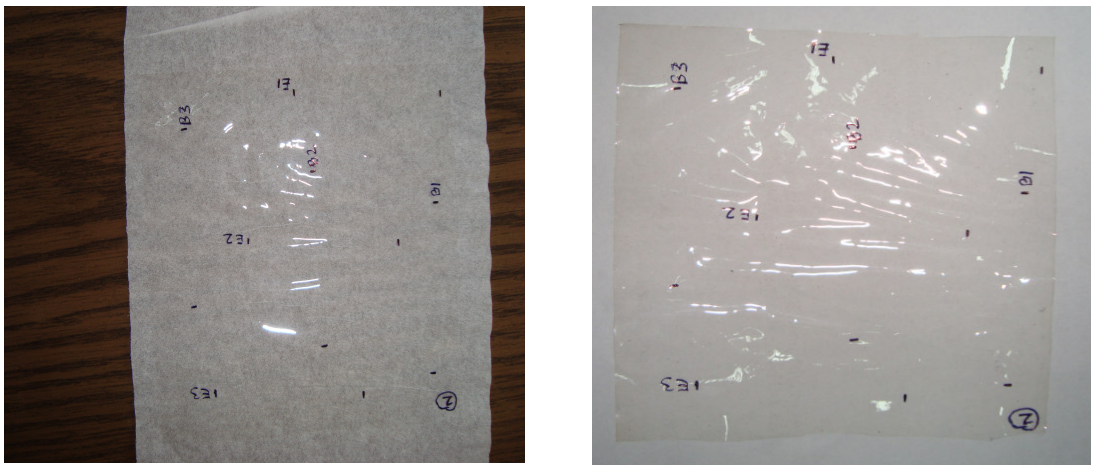
En Yönünde Değişim			
	İşlem öncesi	işlem sorası	% değişim
1. ölçüm	50 mm	49,5	1
2. ölçüm	50 mm	49,5	1
3. ölçüm	50 mm	49,5	1

Yapılan iklimlendirme sonrası incelemelerde kuru havaya maruz kalan numunede daha fazla boyutsal değişim meydana geldiği malzemenin küçüldüğü görülmüştür fakat nemlendirilen numunelerde çok fazla dikkate alınabilecek değerde bir boyutsal değişim meydana gelmemiştir.

5.3.1 İklimlendirme Cihazından Çıkan Numunelerin Karşılaştırılması

İklimlendirme öncesi

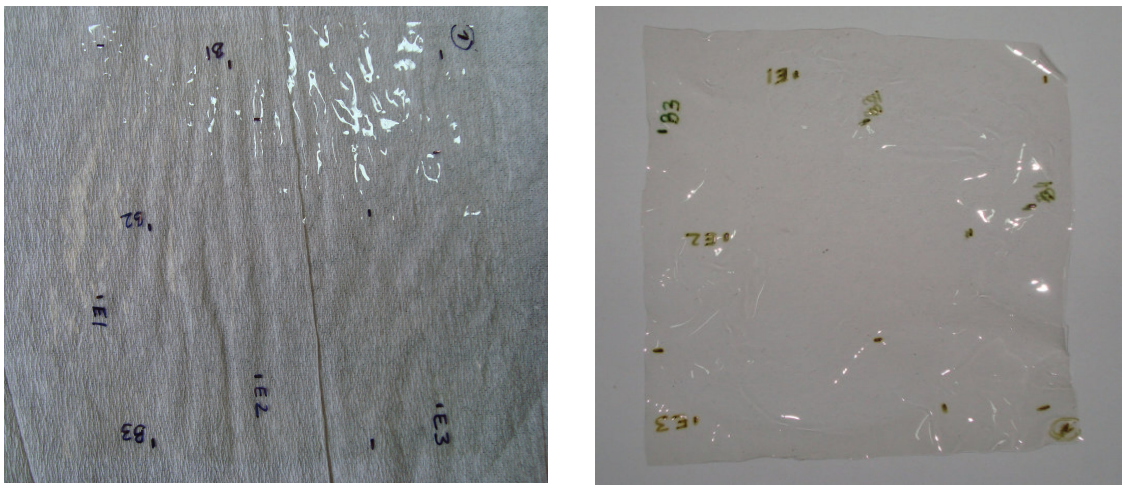
İklimlendirme sonrası



Şekil. 5.23 Sıcaklığa maruz kalmış numunenin giriş ve çıkış görüntüsü

İklimlendirme Öncesi

İklimlendirme Sonrası



Şekil 5.24 Sıcaklık ve neme maruz kalmış numunenin giriş ve çıkış hali

5.4 İklimlendirilen Numunelerin SEM (Scanning Electron Microscopy) Cihazında İncelenmesi

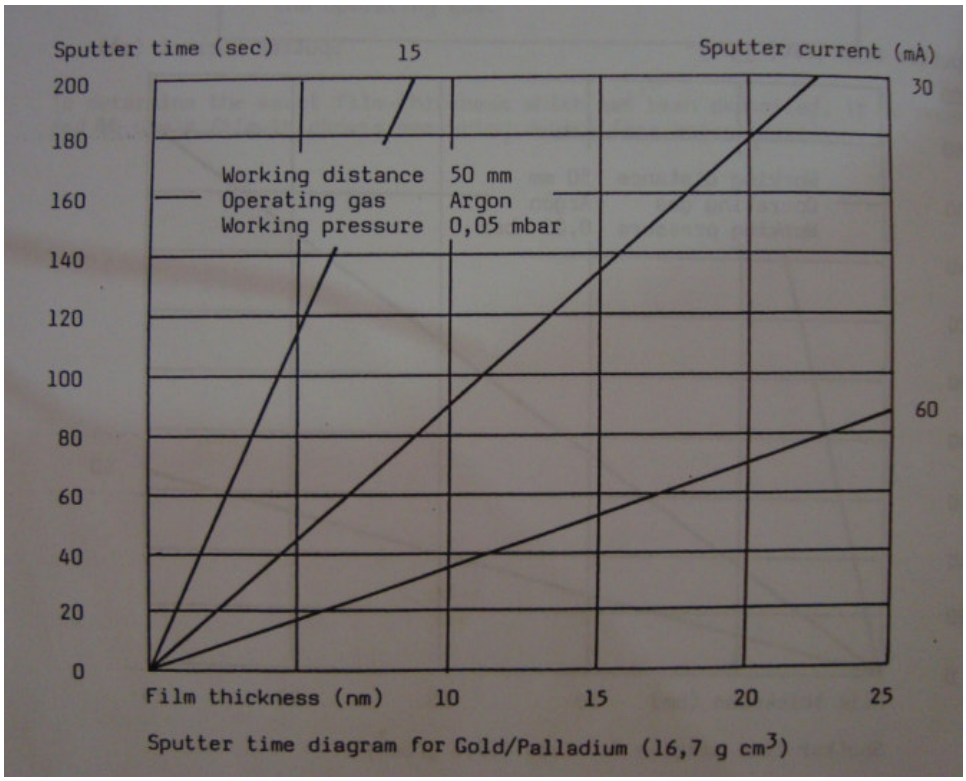
İklimlendirilen malzemelerde meydana gelen deformasyonu görmek için malzemeler normal mikroskoplara nazaran daha hassas sonuç veren elektron mikroskobunda incelenmeye alınmıştır. Numuneler deney cihazından alınır alınmaz üzerindeki nem gitmeden ve deformasyon elastik özelliklerden dolayı kaybolmadan direk SEM cihazında incelenmeye alınmıştır.

Farklı sıcaklık ve bağıl nemde iklimlendirilen numuneler scanning electron microscopy (SEM) cihazında incelenmiştir. İlk incelemelerde malzeme direk mikroskopa konularak incelenmiş fakat malzemenin ısıl dayanımı çok yüksek olmadığından yoğun elektrona maruz kaldığında malzemelerde yanmalar meydana gelmiştir ve bu yüzden numuneler SEM cihazında incelenmeden önce daha iyi bir görüntü almak için BAL-TEK SCD 005 Sputter Coater kaplama cihazında çizelge 5.13'e göre altın-platinyum kaplanmıştır.

İlk denemelerde numuneler 30mA'de 90 saniye boyunca kaplanmış fakat iyi sonuç alınmadığı için kaplama süresi daha sonra 150 saniyeye çıkarılarak yaklaşık olarak 18nm kalınlıkta altın/paladyum ile kaplanmıştır.

Yapılan kaplamalar Nafion malzemesinin elektron etkisinden ötürü yanmasını engellicek hem de daha iyi bir görüntü kalitesi elde edilmesine neden olucaktır.

Çizelge 5.11 Altın / Platinyum kaplama kalınlığı tayini eğrisi

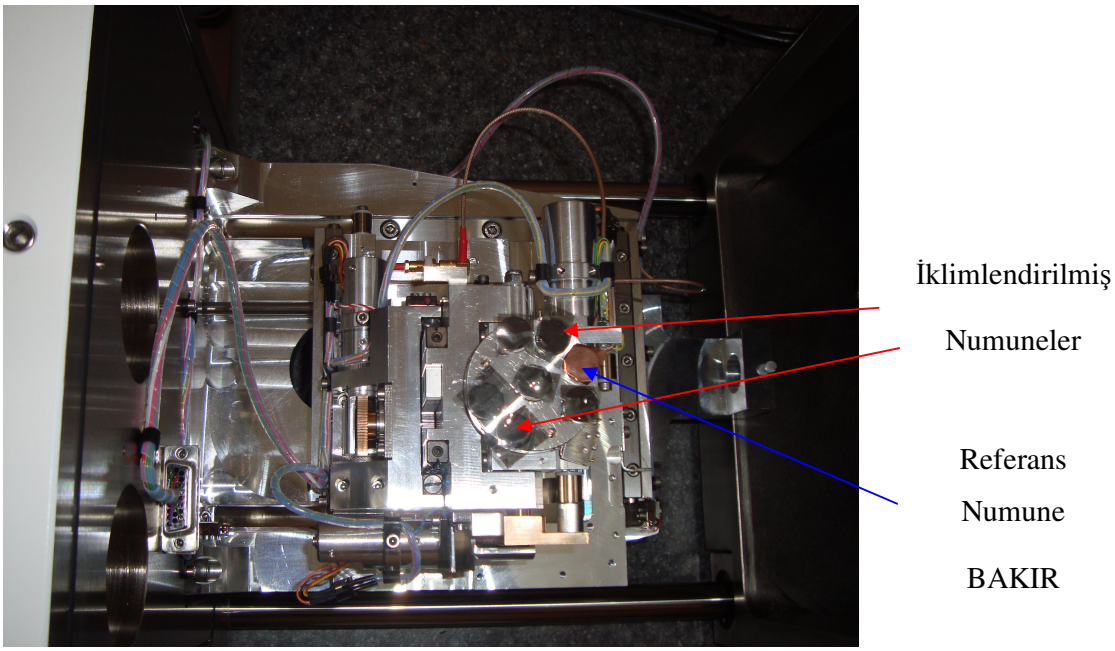


Şekil 5.25 Kaplama Cihazı

Şekil 5.26 Kaplama cihazında Altın/Paladyum kaplanmış malzemeler

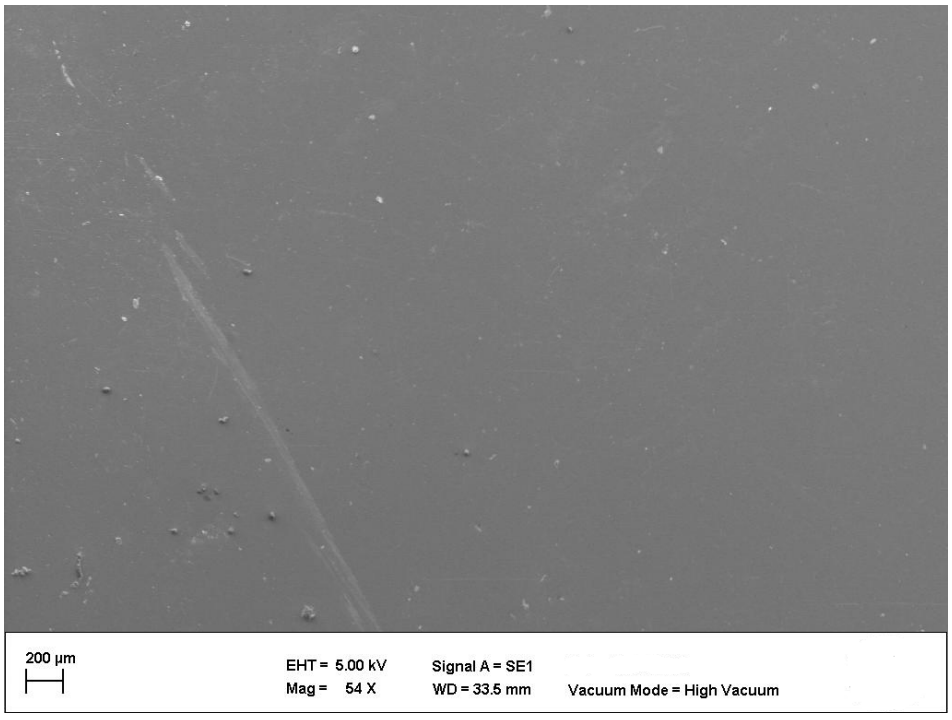
5.4.1 SEM Cihazında Yapılan İncelemeler

Şekil 5.27 SEM cihazı

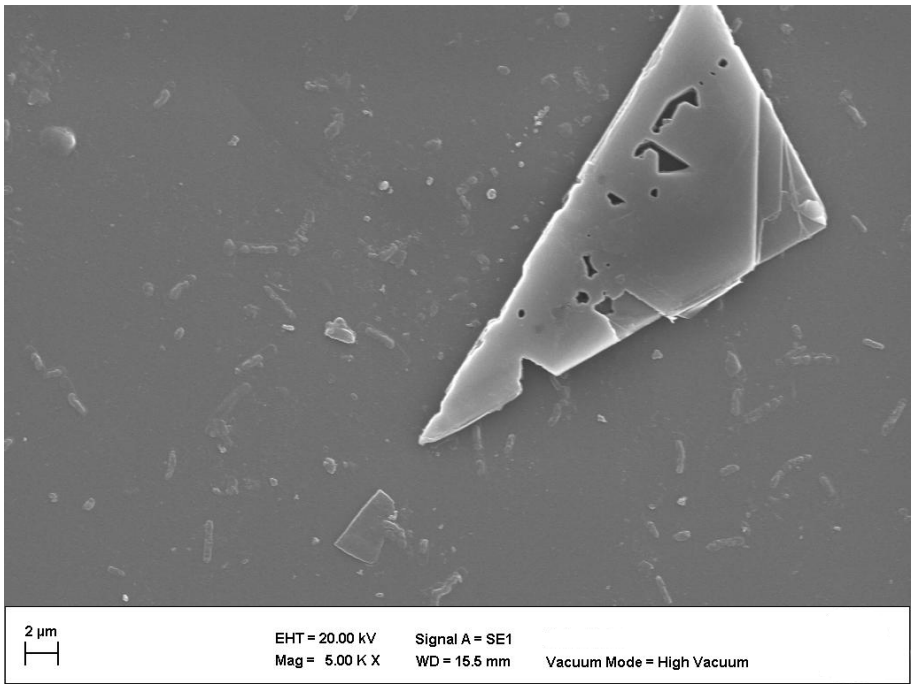


Şekil 5.28 Kaplanan numunelerin SEM'e yerleştirilmesi

Orjinal Numune:



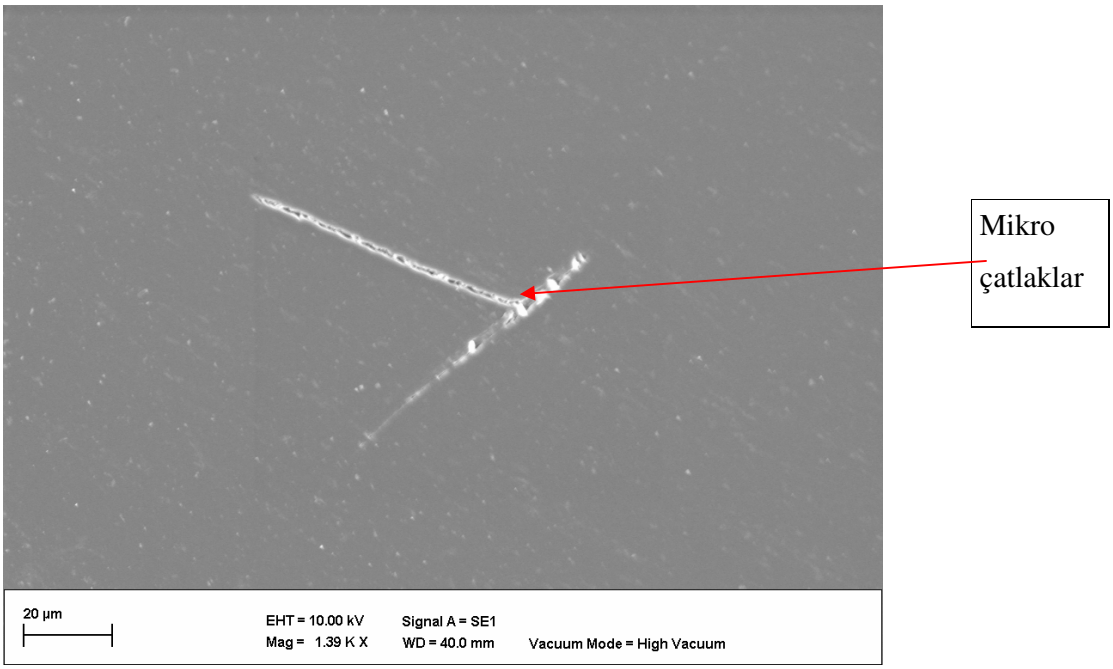
Şekil 5.29 Orjinal Numunenin SEM cihazında görüntüsü



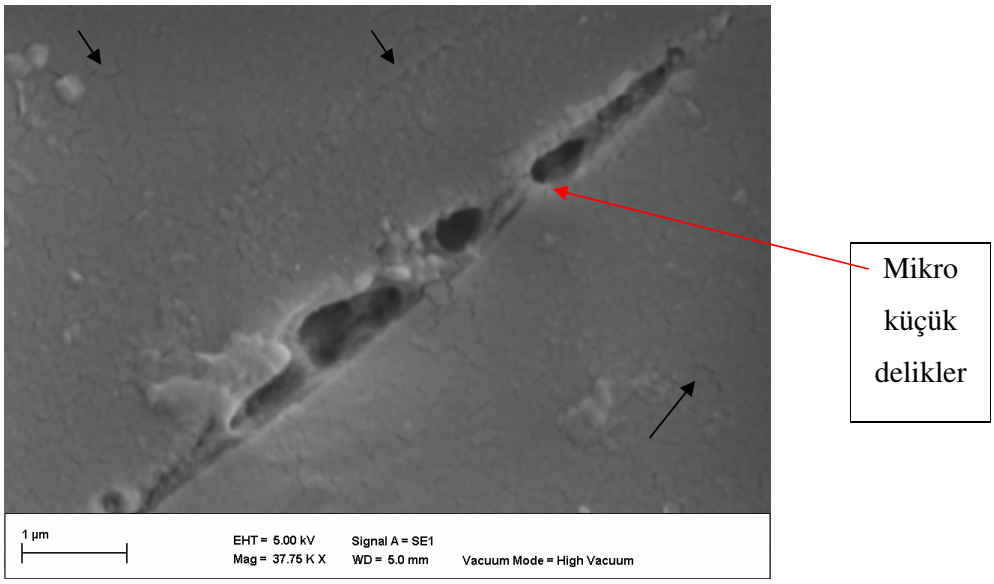
Şekil 5.30 Orjinal Numune görüntüsü (içinde parkikül bulunduruyor)

1. numune:

Sıcaklığa maruz kalmış numunede mikro çatlaklar ve küçük delikler görülmektedir.



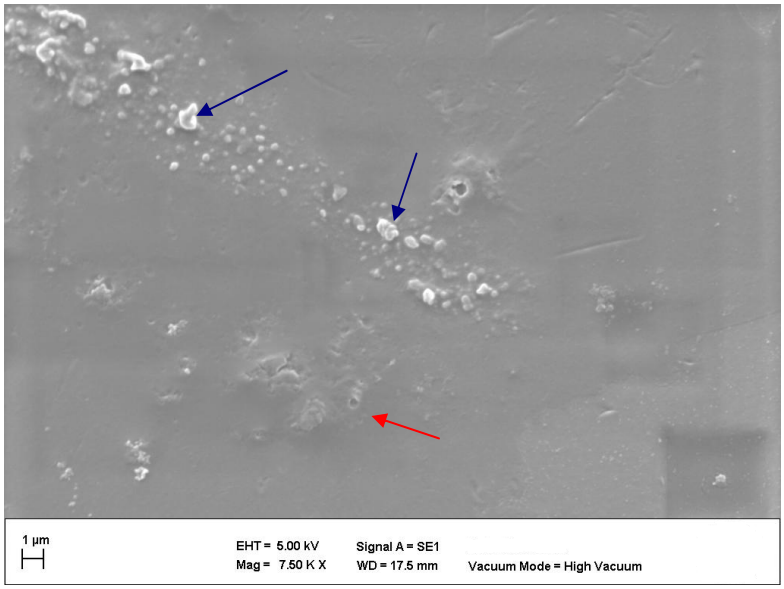
Şekil 5.31 Kuru sıcaklığa maruz malzemedeki yüzey bozukluğu



Şekil 5.32 Yüzeyde meydana gelen mikro çatlaklar

→ Mikro Çatlaklar

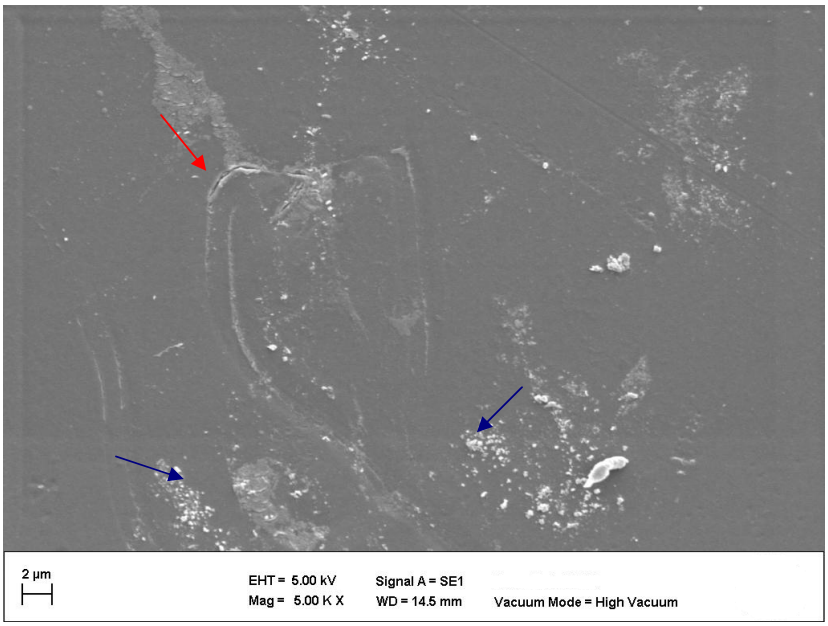
2. Numune: Nemlendirilmiş numunede malzemenin iç yapısındaki partiküller daha belirgin şekilde malzemenin yüzeyinde görülür hale gelmiştir (şekil 5.33).



Şekil 5.33 Nemlendirilmiş numunede belirginleşen partikuller

↙ Malzemenin yapısında nemlendirme sorası belirginleşen partiküller.

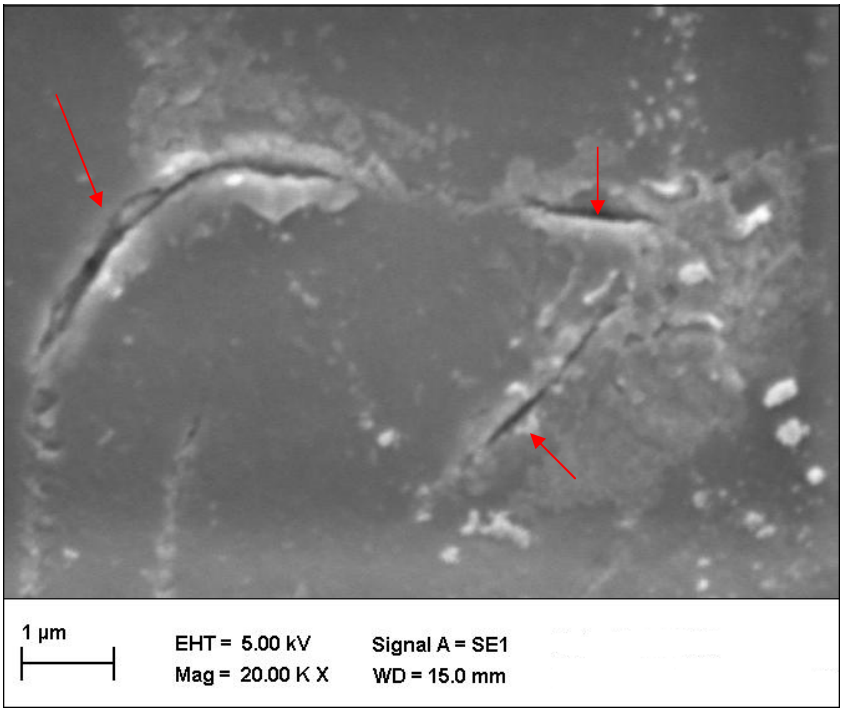
↙ Nemlendirme sorası oluşan mikro delikler.



Şekil 5.34 Nemlendirilmiş numunedeki mikro çatlak ve partikül artışı

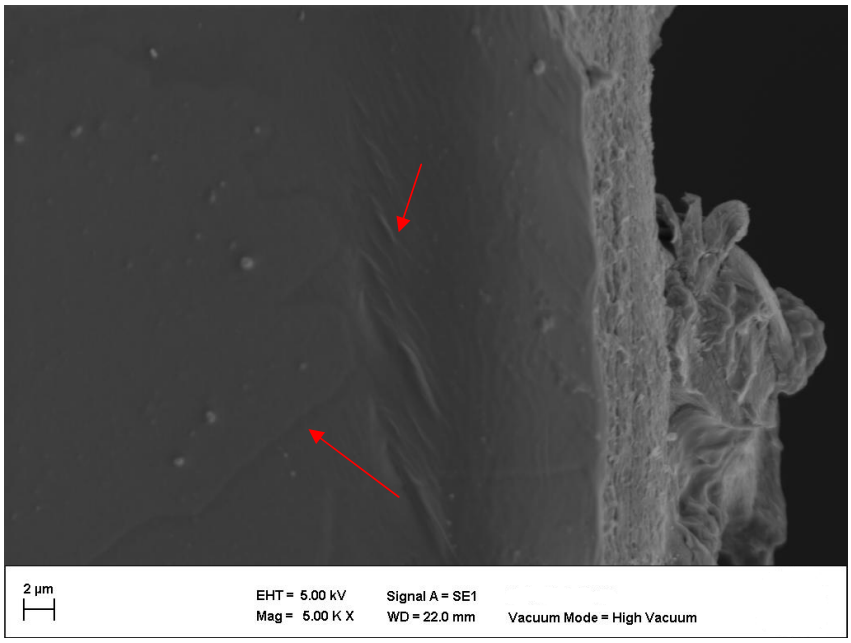
↙ Malzemenin yapısında nemlendirme sorası belirginleşen partiküller

↙ Nemlendirme sorası oluşan mikro çatlaklar



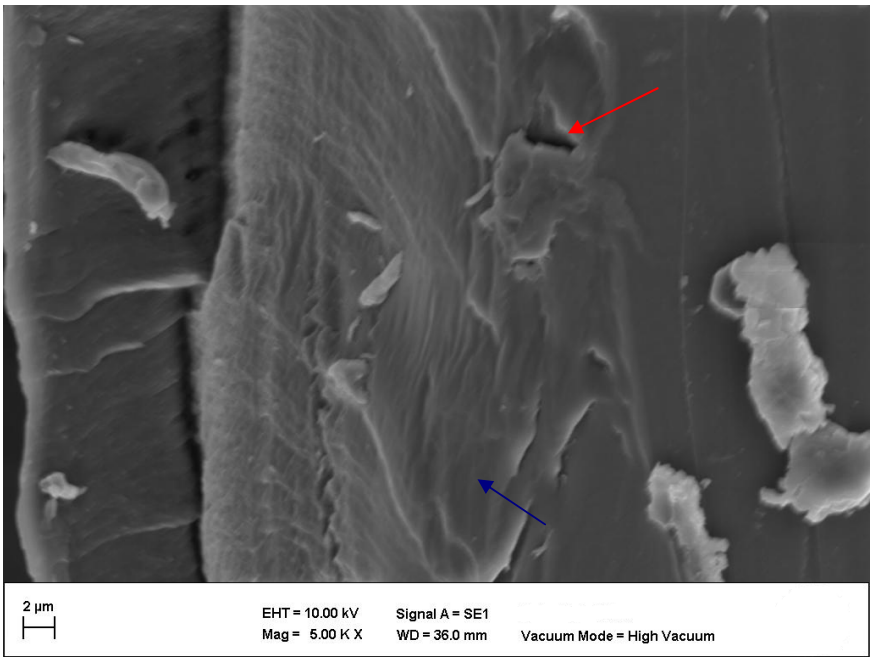
Şekil 5.35 20KX kadar girilmiş görüntü

↙ Mikro çatlaklar



Şekil 5.36 Nemlendirilmiş numunenin yan ve yüzey görünüşü

Nemlendirme sorası oluşan değişiklik



Şekil 5.37 Nemlendirme sorası kenarlardaki değişim

Mikro delik oluşumu

Kenar bölgesinde meydana gelen yüzey bozukluğu

5.4.2 SEM'de İncelenen Numunelerin Analizi

Farklı koşullarda iklimlendirilen Nafion 112 malzemeleri SEM cihazında incelendiğinde kuru havada $85^{\circ}C$ de iklimlendirilen numunede çok fazla deformasyon meydana geldiğine, çatlaklar ve delik oluşumunun başladığına ve eğer bu çalışma koşullarının süresi arttırılırsa bu yarıkların artıcağının sonucuna varılmıştır.

Nemlendirilen numuneler orjinal ve diğer farklı koşularda iklimlendirilen numunelerle karşılaştırıldığında, malzemenin iç yapısında bulunan partiküllerin daha fazla görülür hale geldiği, dışarıya çıktığı gözlenmiştir be bu partiküllerin çevresinde çatlak başlangıçlarının olduğu gözlenmiştir.

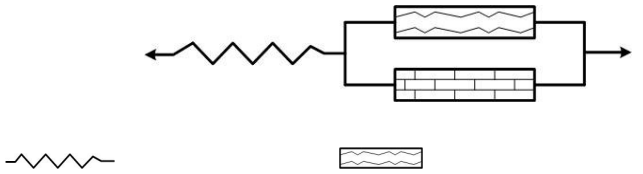
6. MODELLEME ÇALIŞMALARI

6.1 "Overstress" Kavramına Dayanan Viskoplastisite Teorisi (VBO Model)

"Overstress"e kavramına dayanan viskoplastisite (VBO) modeli aslında metallerin mekanik davranışını açıklamaya yönelik olarak geliştirilmiştir. Bordonaro ve Krempl (1992); Naylon66, PEEK ve PEI gibi katı polimerik malzemelerin mekanik davranışının metalik malzemelerinin davranışına benzer olduğu sonucunu çıkarmışlardır. Bu sonuçtan hareketle VBO modeli polimerik malzemelerin mekanik davranışını açıklamak üzere kullanmışlardır. Doğal olarak metalik ve polimerik malzemeler arasında bir kısım farklılarda mevcuttur. Bu farklılıkların başlıcaları; sıfır gerilmede toparlanma, polimerik malzemede geniş bir gerinim aralığında gerçekleşirken, metalik malzemelerde daha dar bir aralıktadır, boşaltma davranışı polimerik malzemelerde konkav bir eğri verirken metallerde neredeyse düz bir doğrudur. Deneysel sonuçlar ışığında görülen benzerlikler; lineer olmayan hız hassasiyeti, kısa dönem sünmesi ve plastik akış otuştuğunda meydana gelen gevşemedir. Bütün bu sonuçlar ışığında viskoplastisiteye dayanan VBO modelin polimerik malzeme davranışını modelleyebileceği sonucuna varılmıştır.

Yapılan çalışmalarda VBO modelin, monotonik yüklemede şekil değişim hızı hassasiyetini, sünme ve gevşeme için açıklayabildiğini fakat çevrimsel yükleme ve boşaltma için açıklayamadığını görmüşlerdir. Bu çalışmalarda kullanılan VBO'nun ilk formatında denge gerilmesi sadece gerinimin bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlamadan dolayı denge gerilmesi yükleme ve boşaltmada aynı eğri üzerinden gitmekte, histerisiz göstermemektedir.

VBO model, reolojik yaklaşıma dayanan standart lineer katı (SLS) modelini temel alır (Şekil 6.1). SLS modelin hızlı ve yavaş cevaplarını içerir. VBO model, SLS modelin birçok özelliğini içinde barındırır. Bunlar lineer olmama, yükleme hassaslığı ve kısmi toparlanmadır. Bu özellikler VBO modelinde viskozite fonksiyonu (F) tarafından kontrol edilir. Bu fonksiyon sayesinde denge gerilmesi histerisiz yaparak farklı lineer olmayan yükleme ve boşaltma eğrileri elde edilir.



Lineer yay Lineer olmayan yay Lineer olmayan sönüm elema

Şekil 6.1 Modifiye edilmiş Standart Lineer Katı Model

En basit lineer viskoelastik katı; sünme, gevşeme ve hız hassasiyetine bağlı yükleme gösterir ve bu malzeme standart lineer katı olarak bilinir. Standart lineer katı SLS modeli, VBO modelin temelini oluştur. Matematiksel olarak SLS modelin ifadesi "overstress" formatına getirilerek VBO model için temel alınır.[96]

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma - aE_2\varepsilon}{a\eta} \tag{6.1}$$

Sembol üzerindeki nokta zamana bağlı değişimi gösterir. ε, σ Cauchy (gerçek) gerinim ve gerilme, E_1, E_2 yay modüllerini, η viskozite fonksiyonu; *gerilme x zaman* boyutundadır. $a = \frac{E_1}{E_1 + E_2}$ olmak üzere aE_2 ifadesi iki yayın efektif modülü olarak isimlendirilir.

Son derece yavaş yüklemede gerilme cevabı seride bulunan iki yay tarafından verilir ve sönüm elemanın hiçbir etkisi olmaz. Şekil değiştirme hızı sıfıra yaklaşırken cevap $\sigma=aE_2\varepsilon$ dir. Bu ifade deki $aE_2\varepsilon$ denge gerilmesi olarak adlandırılır ve $\sigma - aE_2\varepsilon$ = "overstress"'tir. Son derece hızlı şekil değişim hızı için SLS'in cevabı ön kısımdaki yay ve seri koldaki sönüm elemanınca verilir (sönüm elemanı rijittir). Matematiksel olarak;

$$1 - \frac{d\sigma/d\varepsilon}{E_1} = \frac{\sigma - aE_2\varepsilon}{a\eta\dot{\varepsilon}} \tag{6.2}$$

şeklinde ifade edilir.

Bu eşitlik şekil değiştirme hızını sonsuza götürür. Bu değerin dışındaki bütün şekil değişim hızları sonsuz hızlı ve yavaş cevaplar arasındadır. Sabit şekil değişim hızı ile yüklemede modelin cevabı, geniş zaman sürecindeki denge gerilme-gerinim eğrisinin eğimine eşittir. Bu denklem (4.18)'in her iki tarafından $a\frac{E_2\dot{\varepsilon}}{E_1}$ ifadesinin çıkarılmasıyla bulunur.

$$\dot{\varepsilon}\left(1-\frac{aE_2}{E_1}\right)=\frac{d}{dt}\left(\frac{\sigma-aE_2\varepsilon}{E_1}\right)+\left(\frac{\sigma-aE_2\varepsilon}{a\eta}\right) \tag{6.3}$$

Bu denklem sabit VBO için bir çözüm sağlar. Denklem (6.3)'nin sağ tarafındaki ilk terim yok sayılarak,

$$\dot{\varepsilon}\left(1-\frac{aE_2}{E_1}\right)=\frac{\{\sigma-aE_2\varepsilon\}}{a\eta} \tag{6.4}$$

şeklinde bulunur. {} ifadesi asimtotik çözümü işaret eder. Denklemin bu haliyle, "overstress" sabit ve gerinim hızıyla lineer ilişkilidir. Bu ifade denklem (6.2) yerine sayılarak uzun dönem çözümü hesaplanarak,

$$\left\{\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right\}=aE_2 \tag{6.5}$$

şeklinde bulunur. Gerilme hızının sıfır olduğu durumda denklem (6.2) sünme için aşağıdaki sonucu verir.

$$\dot{\varepsilon}=\frac{\sigma_0-aE_2\varepsilon}{a\eta} \tag{6.6}$$

Gerinim hızının sıfır olduğu durum için denklem (6.2) gevşeme için aşağıdaki sonucu verir.

$$\dot{\sigma}=-E_1\frac{\sigma-aE_2\varepsilon_0}{a\eta} \tag{6.7}$$

şeklidedir. Alt indis "0" sabit değerleri gösterir. Sünme ve gevşeme hızları gerilme ile denge gerilmesi arasındaki farktır ve "overstress" olarak adlandırılır. Bu değer çekme gerilmesinde pozitif değerdedir. Gerinim hızı elastik ve plastik gerinim hızlarının toplamı şeklinde denklem (6.7)'de ki hale gelir.

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}^{el} + \dot{\varepsilon}^{in} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{(\sigma - g)}{Ek[\Gamma, A]} \tag{6.8}$$

k viskozite fonksiyonudur ve Γ=|(σ-g)| ifadesine bağımlıdır, buradan viskozite ile "overstress"'in direkt ilişkili olduğu görülür. Son derece düşük hızlı yüklemede σ=g olacak şekilde bir cevap alınır bundan dolayı "overstress" plastik şekil değişim hızına bağlıdır. VBO lineer olmayan hız hassaslığını tanımlar. Yukarıdaki denklem akış kanunu ile bir çok benzerlikler gösterir. Bunlardan biri sabit şekil değişim hızında uzun dönem çözümün bulunmasıdır. A, izotropik gerilme (hızdan bağımsız gerilme) olarak adlandırılır ve VBO'nun bir diğer durum değişkenidir. Bu gerilmenin görevi çevrimsel yumuşamayı veya pekleşmeyi modellemektir. SLS'de denge gerilmesinin gelişimi lineer, tersine çevrilebilir ve hızdan bağımsızdır. VBO'da ise denge gerilmesinin gelişimi lineer olmayan, hızdan bağımsız ve histeriktir. VBO eğrileri bu nedenle yükleme ve boşaltmada farklı eğriler ortaya koyarlar. VBO'nun ilk versiyonları sadece gerinimle ilişkiliydi ve bu durum yükleme-boşaltma eğrilerinin aynı eğriyi takip etmesine yol açmaktaydı. Daha sonra gerinime bağlılık ortadan kaldırılarak yükleme ve boşaltma durumlarının farklı eğriler çizmesi sağlanmıştır.

VBO, akma yüzeyinin ve yükleme-boşaltmanın bulunmadığı hıza bağımlı birleştirilmiş durum değişkenleri teorisine dayanır. Bu teori üç durum değişkenini ikisi tensörel biri skaler olmak üzere içerir. Tensörel durum değişkenleri; denge gerilmesi (G) ve kinematik gerilme (F), skaler değişken ise izotropik gerilmedir. Denge gerilmesi, elastik olmayan deformasyon sonrası gerilmeye bağlı olarak gelişir. Bu malzeme içindeki hatalarla ilişkilidir. Kinematik gerilme ise, "Bauschinger" etkisini (çekme ve basma arasındaki gerilme farkı) modeller ve maksimum gerilim artışındaki tanjant modülünü ayarlar. Bu klasik plastisite teorisindeki "back stres" e benzer. İzotropik gerilme pekleşme ve yumuşamayı modeller ve gerilmenin hızdan bağımsız bileşenidir. Toplam şekil değiştirme hızı elastik ve inelastik şekil değiştirme hızlarının toplamı şeklindedir.

Sıkıştırılamaz malzeme ve izotropik yapı durumunda küçük deformasyon seviyeleri için modifiye edilmiş VBO modelin akış kanunu denklem (6.11)'daki gibidir.

$$\dot{\mathbf{e}} = \dot{\mathbf{e}}^{el} + \mathbf{e}^{in} = \frac{1+\nu}{CE}\dot{\mathbf{s}} + \frac{3}{2}F\left[\frac{\Gamma}{D}\right]\left(\frac{\mathbf{s}-\mathbf{g}}{\Gamma}\right) \tag{6.9}$$

s ve **g** sırasıyla Cauchy gerilme tensörünün ve denge gerilmesinin deviatorik kısmıdır. E, Young modülü ve ν, Poisson oranıdır. Değişkenler üzerindeki nokta işareti zamana göre türevini işaret etmektedir. Kare parantezler fonksiyonu göstermektedir. Plastik şekil değiştirme hızı "overstress"'in fonksiyonudur ve "overstress" denge gerilmesi ile Cauchy gerilmesi arasındaki farktır.

$$\mathbf{o} = \mathbf{s} - \mathbf{g} \tag{6.10}$$

Γ, "oversterss" invaryantı simgeler ve gerilme boyutundadır.

$$\Gamma^2 = \frac{3}{2}((\mathbf{s}-\mathbf{g}):(\mathbf{s}-\mathbf{g})) \tag{6.11}$$

F[ ] akış fonksiyonundaki artıştır, 1/zaman boyutundadır ve pozitif değerdedir (F[0]=0). Akış fonksiyonu lineer olmayan hız bağımlılığını belirler ve matematiksel ifadesi;

$$F[\ ] = B\left(\frac{\Gamma}{D}\right)^m \tag{6.12}$$

B üniversal sabit ve D "drag stress" dir. Denge gerilmesi nonlineer, hızdan bağımsız ve histeriktir. Denge gerilmesi ifadesi içinde elastik ve plastik olmak üzere iki adet pekleşme terimi, bunları takip eden toparlanma terimi ayrıca kinematik gerilme hızının etkisini içerir. Matematiksel olarak;

$$\dot{\mathbf{g}} = \psi\frac{\dot{\mathbf{s}}}{E} + \psi F\left[\frac{\Gamma}{D}\right]\left(\frac{\mathbf{s}-\mathbf{g}}{\Gamma} - \frac{\mathbf{g}-\mathbf{k}}{\mathbf{A}}\right) + \left(1-\frac{\psi}{E}\right)\dot{\mathbf{k}} \tag{6.13}$$

şekil fonksiyonu olan ψ elastik bölgeden plastik bölgeye geçişte ki bölgeyi modellemeye yarar. Matematiksel ifadesi;

$$\psi = \psi_1 + \left(\frac{C_2 - \psi_1}{\exp\left(C_3 \left|\boldsymbol{\varepsilon}^{in}\right|\right)} \right)$$

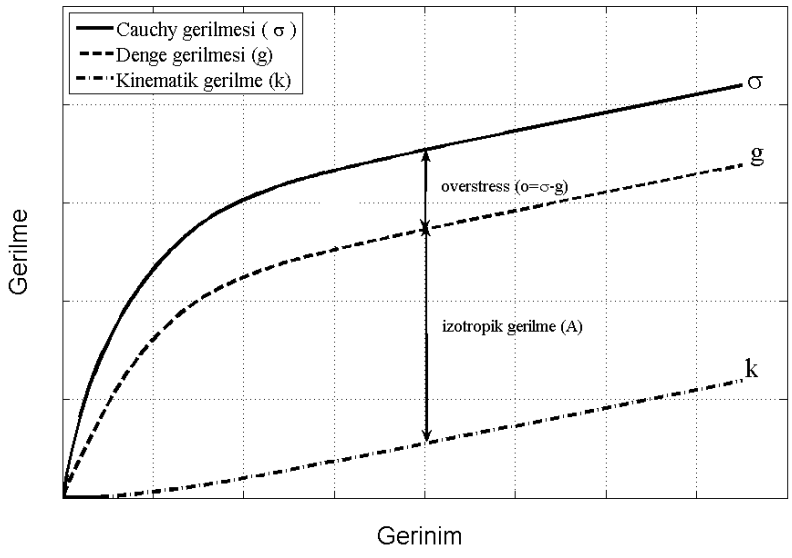
$$\psi_1 = C_1 \left(1 + C_4 \left(\frac{|\mathbf{G}|}{\mathbf{A} + |\mathbf{K}| + \xi\Gamma} \right) \right) \tag{6.14}$$

C_1, C_2, C_3, C_4, ξ ve ζ malzeme sabitleridir. Kinematik gerilmenin gelişim denklemi ise;

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{|\boldsymbol{\sigma}|}{\Gamma + |\mathbf{G}|} \overline{E}_t \dot{\mathbf{e}}^{in} \tag{6.15}$$

$\overline{E}_t = E_t / \left(1 - \left(E_t / E\right)\right)$'dir ve burada E_t, tanjant modülüdür.

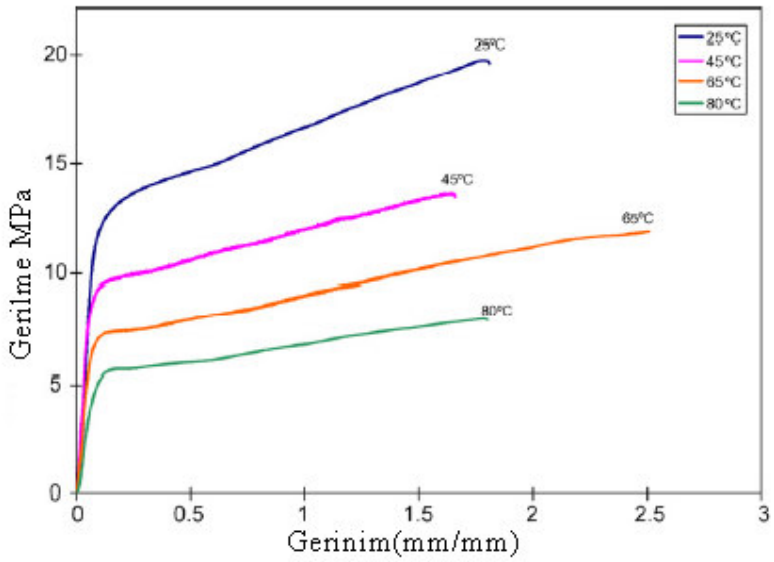
Herhangi bir yükleme durumunda VBO modelinin içerdiği durum değişkenlerinin gelişimi Şekil 6.2'de verilmiştir.



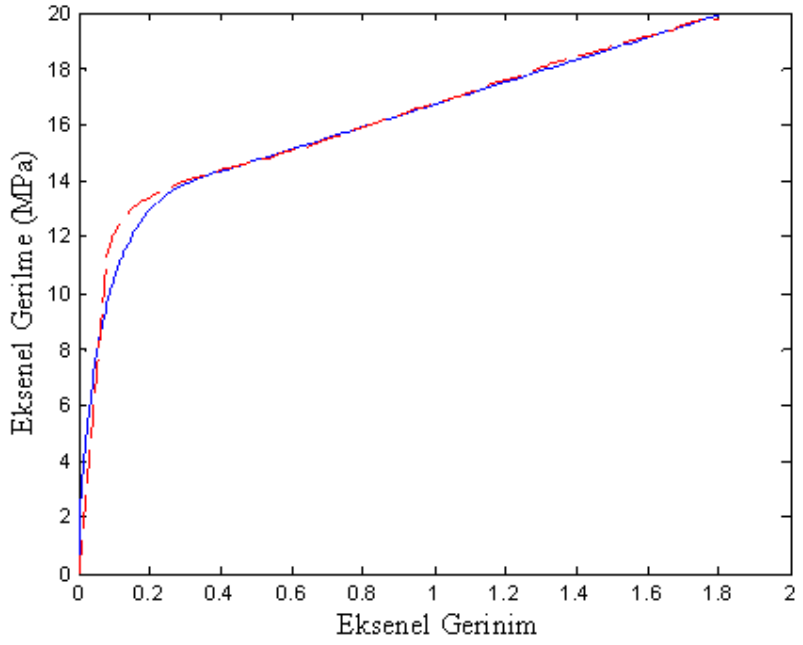
Şekil 6.2 "Overstres" modelin durum değişkenlerinin gelişimi

Nafion 112 nin çekme davranışı VBO modeli kullanılarak modellendi. VBO modelinin içerdiği diferansiyel denklemler DGEAR adlı diferansiyel çözücü program yardımıyla çözüldü. VBO modelini içeren bir 'subroutine' yazılarak DGEAR programı ile birlikte çalıştırılarak gerilme-gerinim eğrileri elde edilmiştir.

Deneysel sonuçlar Solasi ve arkadaşları tarafından yapılan deneylerden[72] alınmış olup deneysel gerilme-gerinim eğrileri Şekil 6.3' de verilmiştir. Nafion 112 oda şartlarında çekme davranışı VBO modeli kullanılarak modellenmiş ve simulasyon sonucu Şekil 6.4 de verilmiştir. Hem elastik hemde viscoplastik bölge tam olarak VBO modeli tarafından tanımlanmıştır. Deneysel sonuçlar ve simulasyon sonuçu oldukça uyumludur. Simulasyonlar sırasında, Nafion 112 kullanarak yapmış olduğumuz çekme deneyinin sonuçunda elde edilen malzeme parametreleri (çekme dayanımı, elastiklik modülü gibi) kullanılmıştır.



Şekil 6.3 Deneysel olarak elde edilen gerilme-gerinim eğrisi. Solasi ve arkadaşlarının çalışmasından alınmıştır [72].



Şekil 6.4 Oda sıcaklığında Nafion 112 nin çekme etkisinde gerilme-gerinim eğrisi. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur.

6.2 VBO Model'de Geri Kazanım Formülleri

Geri kazanım (toparlanma – recovery) genellikle dislokasyonlardaki artış ve dislokasyon yayılımı için gerekli gerilme değerine bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda bile geri kazanım metalik malzemelerin mekanik davranışlarına önemli etkilerde bulunmaktadır. Genel olarak geri kazanım ikiye ayrılabilir. Bunlardan birincisi deformasyon artık mevcut değilken oluşan statik (termal) geri kazanım ikincisi ise deformasyonla eş zamanlı oluşan dinamik geri kazanımdır.

Statik (termal) geri kazanım difüzyonun mevcut bulunduğu yüksek homolog sıcaklıklarda daha önemliyken düşük homolog sıcaklıklarda ise çok yavaş ve neredeyse ihmal edilebilir boyuttadır. $R_1 g\bar{g}$ ifadesi metallerde statik geri kazanımı tanımlar. çizelge 6.1 'de sıcaklıklara bağlı olarak R_1 değerinin Sn63Pb37 lehim alaşımı için değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Sn63Pb37 lehim alaşımı için R_1 katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık (C°)	-55	-15	25	75	125
R_1 (MPA/s)	0.00005	0.00007	0.0004	0.002	0.01

Dinamik geri kazanım ise deformasyon esnasında oluşur ve dislokasyon etkisini azaltır. Bu yüzden dinamik geri kazanım deformasyon anında genleme pekleşmesine karşı bir mekanizma olarak da görülebilir.

İnelastik deformasyona bağlı pekleşme ve statik geri kazanıma bağlı yumuşama eşzamanlı oluşur. Yükleme ve sıcaklık değerlerine bağlı olarak birbirlerinden fazla veya birbirlerine eşit olabilirler. Düşük homolog sıcaklıklarda pekleşme statik geri kazanımdan daha ileridedir ve pekleşme malzeme erime sıcaklığına yaklaştıkça önemini yitirir. Bu iki durum birbirlerini dengeledikleri anda ise sürünmenin ikinci safhası gözlemlenebilir.

Yüksek sıcaklıklarda gerikazanımın hesaba katıldığı denklem;

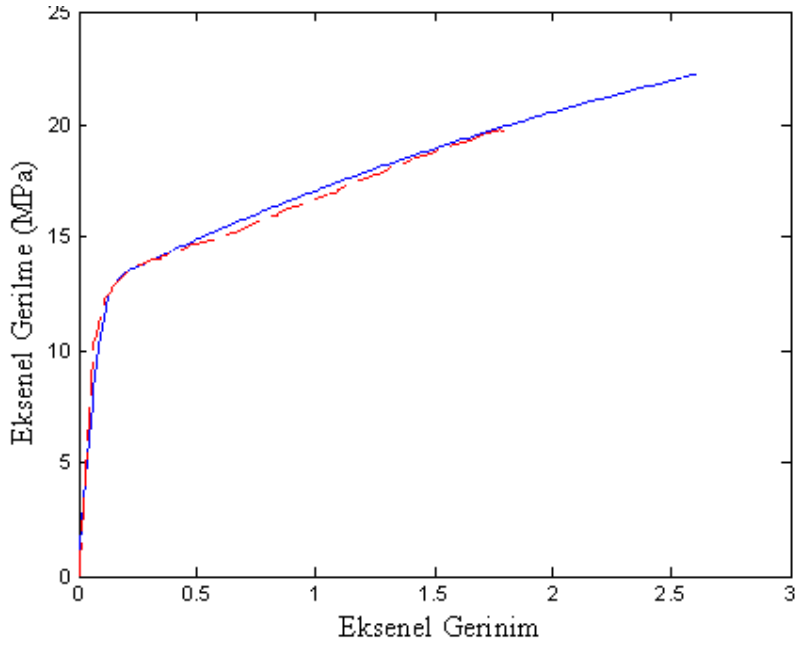
$$\dot{\mathbf{g}} = \psi \frac{\dot{\mathbf{s}}}{E} + \psi F \left[\frac{\Gamma}{D}\right]\left(\frac{\mathbf{s}-\mathbf{g}}{\Gamma} - \frac{\mathbf{g}-\mathbf{k}}{\mathbf{A}}\right) - (R_1 g\bar{g}) + \left(1 - \frac{\psi}{E}\right)\dot{\mathbf{k}} \qquad (6.16)$$

Çizelge 6.2 VBO Model için Malzeme Sabitleri

Akış Fonksiyonu	Modül	Şekil Fonksiyonu	
B = 3 1/s	E = 220 Mpa	$C_1 = 900 MPa$	$\xi = 1 MPa^{-1}$
D = 95 Mpa	Et = 67,5	$C_2 = 1 MPa$	$\lambda = 0{,}8$
m = 2,9		$C_3 = 60 MPa$	$\alpha = 0{,}25$
		$C_4 = 2 MPa$	A =150MPa

Yüksek sıcaklıklarda çekme cıhazında çekilen malzemelerden edilen gerilme-gerinim eğrileri, Fortran'da kurulan modelde malzeme sabitleri ve diğer sabitler malzeme eğrileri deneysel eğrilerle çakışana kadar denenmiştir ve sonuç olarak aşağıdaki simulasyon sonuçları elde edilmiştir. Çizelge 6.2 de VBO modelde ki malzeme ve diğer sabitler gösterilmiştir.

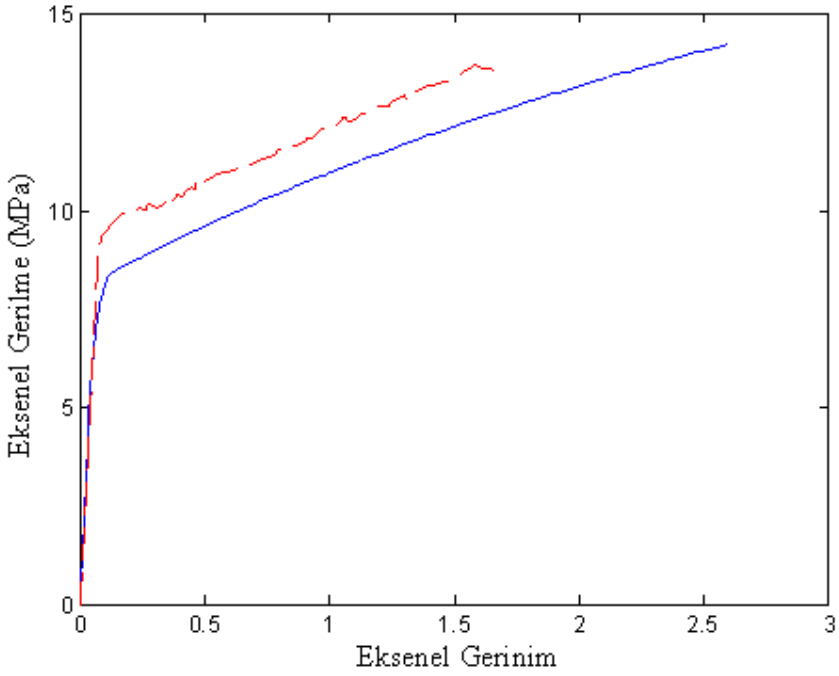
Nafion 112 yakıt hücresinde membran malzemesi olarak kullanıldığında sıcaklık $25 - 80^{\circ}C$ arasında değişmektedir. Dolayısıyla membranın mekanik özellikleri farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerle belirlenmelidir. Bu amaçla literatürde yapılan farklı sıcaklıklardaki çekme deneylerinin sonuçları bu tez çalışmasında kullanılmıştır.



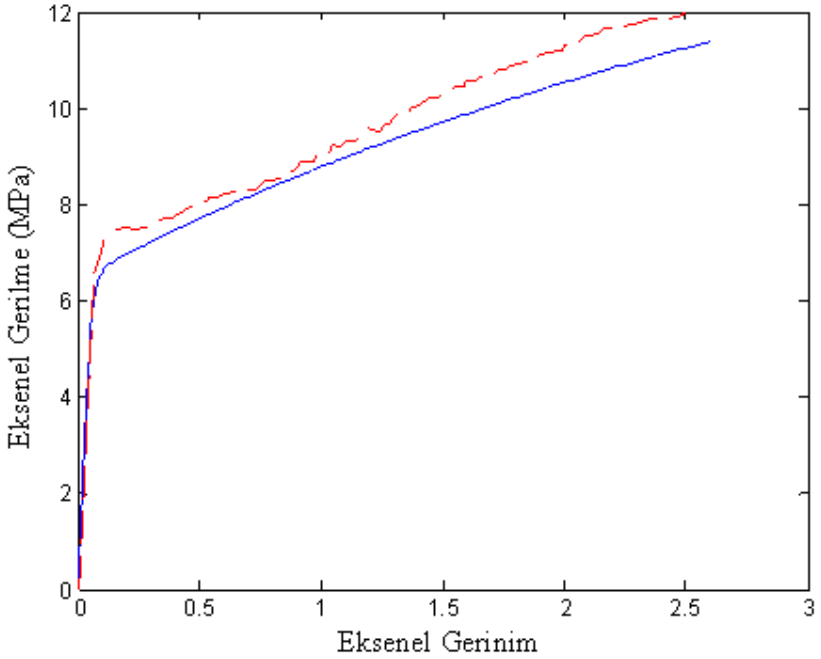
Şekil 6.5 25 ^{o}C de gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuçu ve VBO model simulasyon sonucu. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur.

Şekil 6.5 den görüldüğü gibi oda sıcaklığının dışındada VBO modelinde Denklem 6.16 da verilen denge gerilmesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda polimerik malzemenin çekme davranışı modellenebilmiştir. Deneysel datalar ile simulasyon sonuçları oldukça uyumludur.

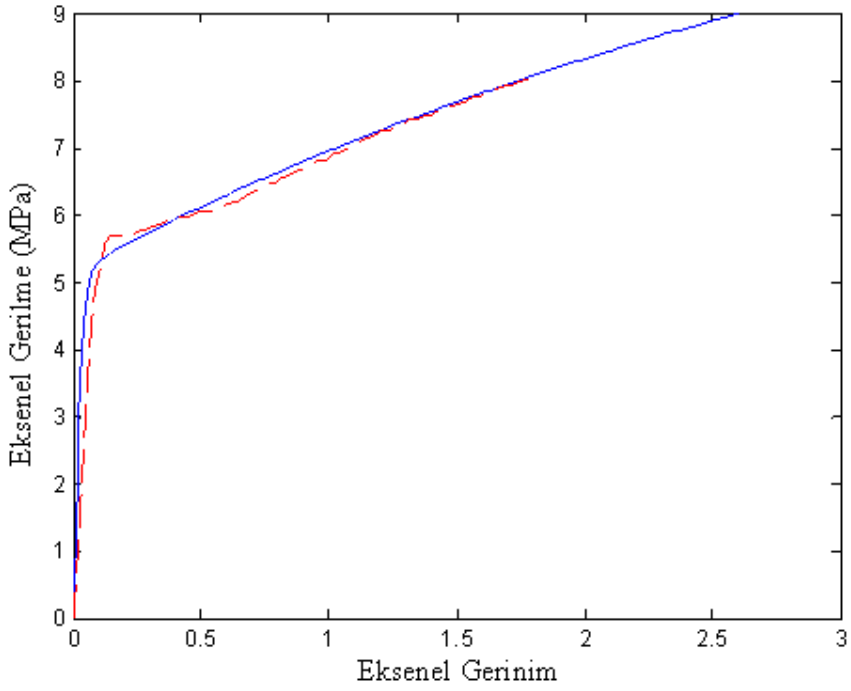
Aynı malzeme parametreleri Nafion 112' nin 45 ^{o}C deki davranışını tanımlamak için kullanıldığında Şekil 6.6 da verilen sonuçlar elde edilmiştir. Viskoelastik bölge oldukça iyi tanımlanırken viskoplastik bölge de farklılıklar elde edilmiştir.



Şekil 6.6 45 derece gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuç. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur.



Şekil 6.7 65 derece gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuç. Kesikli çizgi deneysel sonuçtur.



Şekil 6.8 80 derece gerinim-gerilme eğrisi simulasyon ve deneysel sonuç. Deneysel sonuç kesikli çizgiyle belirtilmiştir.

7. SONUÇLAR

Literatürde membranların mekanik özelliklerinin belirlenmesi için yakıt hücresinin çalışma şartları dikkate alınarak (farklı sıcaklık ve nem oranlarında) Nafion ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalar tek eksenli çekme deneyleri şeklindedir. Ayrıca Nafion'un sıcaklıkla ve nemle mekanik özelliklerindeki değişim de belirlenmiştir. Ancak bu mekanik özellikler dikkate alınarak membranın yakıt hücresi içindeki davranışının modellenmesi ve böylece hangi bölgelerde ne tür gerilmelerin oluştuğu ve hasarın hangi durumlarda ortaya çıktığının belirlenmesi ve tasarım parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak modelleme çalışmaları yapılmalıdır. Literatürde bu yöndeki çalışmalar oldukça yetersizdir. Çalışmaların yetersizliği sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak yapısal analizlerin yapılıp yapılamamasından değil kullanılan malzeme modellerinin yetersizliğinden kaynaklanmaktadır. Literatürde modelleme çalışmaları yapılmaktadır ancak kullanılan malzeme modelleri Nafionun gerçek davranışını tanımlamaktan uzaktır.

Bu tez çalışmasında deneysel ve modelleme olmak üzere iki aşamalı aşağıda detayları verilen çalışmalar yapılmıştır.

Deneysel Çalışmalar:

Yaygın olarak kullanılan Nafionun yakıt hücresindeki çalışma koşulları dikkate alınarak mekanik özellikleri deneysel olarak belirlenmiştir. Bu amaçla farklı sıcaklık ve nem oranlarında iklimlendirme deneyleri ve akabinde SEM görüntüleme yapılarak membranda meydana gelen hasar bölgeleri belirlenmiştir. Nemin ve sıcaklığın oluşan hasara etkileri araştırılmış, iklimlendirme testleri sonuçunda membranda meydana gelen boyut ve şekil değişimi tesbit edilmiştir. Boyut değişimi daha sonra yapılması planlanan modelleme çalışmalarında kullanılacak olan şişme 'swelling' parametresinin belirlenmesinde kullanılacaktır. Diğer taraftan membranda meydana gelen şekil değişimleri yapının izotropik yada anizotropik oluşu hakkında bilgi verecektir. Bu da yine modellemede izotropik veya anizotropik model geliştirmeyi ve kullanmayı zorunlu kılacaktır.

Yapılan iklimlendirme çalışmalarında malzeme kuru havada yüksek sıcaklığa maruz kaldığında diğer koşullara göre daha fazla deformasyona uğradığı gözlenmiştir. Doğrudan yüksek sıcaklığa maruz kalan Nafion 112 membran malzemede küçük delikler ve mikro çatlak başlangıçları elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla gözlemlenmiştir ve bu oluşan çatlakların sıcaklığın arttırılması ve zamanın uzatılması ile membranda ciddi sorunlar meydana getireceği sonucuna varılmıştır.

Diğer taraftan membranda çalışma esnasında kütle kaybının oluştuğu bilinmektedir. Bunun derecesi DTA-TG testleri ile belirlenmiştir. Yapılan DTA-TG deneyleri ile Nafion 112 membran malzemenin sıcaklıkla çok çabuk deformasyona uğradığı ve kütle kaybı yaşandığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda çalışıldığında malzemede çok fazla kütle kaybı olmamasına karşın yüksek sıcaklıklara çıkıldığında malzemenin kütlesinin üssel bir şekilde azaldığı görülmüştür. Ayrıca malzeme 2 farklı ortamda, ortam özelliklerinin de malzeme üzerinde etkisinin incelenmesi için bırakılmıştır. Görülmüştür ki, Nafion malzemede Oksijen ortamında oksijenin yakıcı özelliğinden dolayı Azot ortamına göre çok daha fazla kütle kaybı meydana gelmiştir. Malzeme, azot ortamındayken ayrışma özelliği gösterirken oksijen ortamında ciddi kütle kaybı görülmektedir. Ayrıca ısıtma hızlarının malzeme üzerinde etkisi çok büyüktür. Malzemenin bulunduğu ortamdaki ısıtma hızı arttırıldığında kütle kaybının azaldığı görülmüştür.

Son olarak yapılan bir başka deney ise modelleme çalışmalarında kullanılmak üzere Nafion 112 membran malzemenin mekanik özelliklerinin tespiti için DMTA cihazında çekilmesidir. Burada belirli küçük çekme hızlarında ve önceden boyutları ayarlanmış Nafion membranlar, malzemeye zarar vermeyen belirli özelliklerdeki uçlara tutturularak çekilmiş ve bunun sonucunda Nafion 112 malzemesinin mekanik özellikleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlar daha sonra Nafion 112 malzemesinin çekme davranışı modellenirken kullanılmıştır.

Modelleme Çalışmaları:

Nafionun yakıt hücresi içindeki davranışını tanımlayacak şekilde visko-elastik ve visko-plastik modelin geliştirilmesi zorunludur. Bu çalışmada Nafionun yakıt hücresi içindeki

davranışı dikkate alınacağından modelin yüksek ve düşük sıcaklıklarda, farklı nem oranlarında polimerin davranışını tanımlayabilmesi için gerekli modifikasyonların yapılması planlanlanmıştır.

Yapılan modelleme ile ilgli çalışmalar:

- Yakıt hücresindeki çalışma koşulları dikkate alınarak Nafionun etkisi altında kaldığı çalışma şartları dikkate alınarak modelde yapılacak modifikasyonlar belirlenmiştir.
- **A)** Sıcaklık parametresinin eklenmesi. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda malzeme davranışını tanımlamak için gereken modifikasyonun yapılması
- **B)** Proton iletiminin sağlanabilmesi için Nafionun suya doymuş olması gerektiğinden hidro etkilerin (farklı nem oranlarında çalışma) modele dahil edilmesi.

A) da bahsedilen modifikasyon yapılmış ancak nemin etkisinin modele dahil edilmesi doktora çalışmasına bırakılmıştır**.**

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, viskoplastisite teorilerinden biri olan 'Viscoplasticity Theory Based On Overstress (VBO)' modeli kullanılarak oda sıcaklığı ve farklı yüksek sıcaklıklarda yaygın olarak kullanılan membran malzemelerinden Nafion 112' nin çekme davranışı modellenmiştir. Simülasyon sonuçları Deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında görülmüştür ki Viskoplastisiti üzerine kurulu overstress (VBO) model, Nafion 112 membranın çekme davranışını çok iyi bir şekilde modellemiştir. Önce oda sıcaklığında çekme davranışı modellenen malzemenin simülasyon sonuçları deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında birebir örtüştüğü görülmüştür. Bunun sonunda modele yüksek sıcaklık verileri eklenerek VBO modelde daha sonra Nafion malzeme için yüksek sıcaklıklarda ki çekme davranışı modellenmeye çalışılmış ve malzemenin deneysel verileriyle, simülasyon sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu ve memnun edici sonuçlar elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Literatür taramalarıyla kıyaslandığında VBO model oldukça uyumlu sonuçlar vermiş ve bu elde edilen sonuçlar gelecekte Nafion112 membran malzeme için hesaba katılacak diğer işlemlere bir ışık olmuştur. Nemin etkisi ve Nafion malzeme üzerine yapılacak diğer modifikasyonlar doktora çalışmasına bırakılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Saysel A. K.," Küresel Ekolojik Kriz ve İklim Değişikliği", (23 Şubat 2007) BGST

Yayınları Ekoloji Dizisi.

[2] scripps ORNL

[3] Summary for Policymakers

[4] Şahin M., "Küresel İklim Değişiklikliği: Geçmiş ve Gelecek" 16. Sayı (Ekim-Aralık 2007) Change, Houghton J, T., et al., eds., WMO/UNEP. Cambridge University Press, NewYork.

[5] Nasser, S, H., 1997. Alternative fuels for 21 st century vehicles in Europe, Divission of mechanical aerospace and automotive engineering, University of Hertfordshire, IMechE Conference, S496/002/97.

[6] Uludağ Ü., , 26.05.2003 tarihinde "21. Yüzyılın Enerjisi; Hidrojen Enerji Sistemi" konulu konferans, MMO İstanbul Şubesi.

[7] GREENPEACE sempozyumu

[8] http://europa.eu.int/comm/research/energy/pdf/hydrogen_summary_report.pdf

[9] Cleghorn S., Karlsonn A., Johnson W. B., Santare M., Tang Y., "'Stresses in Ptroton Exchange Membranes Due to Hygro-Thermal Loading" Journel of Fuel Cell Science and Technology, May 2006.

[10] P. Jannasch, Curr. Opin. Colloid Interface 8 (2003) 96.

[11] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Chem. Rev. 104 (2004) 4587.

[12] Tübitak 2005

[13] P. Jannasch, Curr. Opin. Colloid Interface 8 (2003) 96.

[14] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Chem. Rev. 104 (2004) 4587.

[15] Benziger, J.B., and Kevrekidis, I.G., 2003, "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Reactors." AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA

[16] Bossel U. G., 1999, "Portable Fuel Cell Charger with Integrated Hydrogen Generator," in Proceedings of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel Cell Conference, Lucerne, pp.79-84

[17] Cleghorn S., Gilbert M., Karlsson A.,Johnson W. B., Santare M., Tang Y., "An Exprimental Inverstigation of Humidity and Temperature Effects on The Mechanical Properties of Perfluorosulfonic Acid Membrane" Materials Science and Engineering A 425(2006) 297-304

[18] Gozutok B. "POLİ(vinil alkol) (PVA) bazlı membranların yakıt hücrelerine uygulanabilirliğinin incelenmesi, Y.lisans tezi.

[19] Şenol R., Üçgül İ., yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ve taşıtlara uygulanabilirliğinin incelenmesi, Mühendis ve makina, 47(569) 36-50 (2006)

[20] G.J.K. Acres, Recent advances in fuel cell technology and its applications, J. Power Sources 100 (2001) 60.

[21] M. A., Hickner and B. S., Pivovar, The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties, Fuel Cells, 5 (2005) 213.

[22] D. Linden, Handbook of Batteries and Fuel Cells, McGraw-Hill, USA, 1984.

[23] K. Kordesch and G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, VCH, Weinheim, 1996

[24] W.S. Ho and K.K. Sirkar, Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, pp. 236–237.

[25] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath, Chem Rev. 104 (2004) 4587.

[26] H.J.R. Magnet, in: C. Berger (Ed.), Handbook of Fuel Cell Technology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 1968, p. 425.

[27] J.O'M. Bockris, S. Srinivasan, Fuel Cells: Their Electrochemistry, McGraw-Hill, New York, 1969.

[28] M. Wakizoe, O.A. Velev, S. Srinivasan, Electrochim. Acta 40 (1995) 335.

[29] Frano Barbir, PEM Fuel Cells:Theory and Practice, Elsevies / Academic Press, 2005 ISBN 012-

[30] Tang Y., Santare M.H., Karlsson A. M., Cleghorn S., Johnson W.B. "Stresses in Proton Exchange Membranes Due to Hygro-Thermal Loading" DOI:10.1115/1.2173666

[31] Condit D., Huang X., Reifsnider K., Solasi R.,Zou Y., "On Mechanical Behavior and In-plane Modelling of Constrained PEM Fuel Cell membrabs Subjected to Hydration and Temperature Cycles" Journal of Power Sources 167(2007)366-377

[32] The United StatesDepertment of Energy (DOE) , Hyrogen MYRD&D Plan, 2006.

[33] U.S. Department of Energy, Multi-Yeat Research, Development and Demonstration Plan: Planned program activities for 2003-2010. pp3.5-1.

[34] Zawodzinski T.A.J., Neeman M., et al., J. Phys. Chem. 95 (15)(1991)6040

[35] S.D.F. Bauner, M Willert-Porada, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 43 (7) (2005) 786-795

[36] W. Liu , K.Ruth, G.Rusch, J.New Mater, Eletrochem. Syst 4 (4)(2001) 227-232

[37] X.Huang, R.Solasi, et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 44 (16) (2006)2346-2357

[38] Solari R., X.Huang, et al., Proceedings of the 4th International Conference on Fuel cell Science, Engineering, and Technology 2006. Irvine. CA. 2006

[39] Y.-H. Lai, C.S Gittlemen. Et al., Proceedings of 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology 2005 , Ypsilanti, MI. 2005

[40] Y.Tang, M.H. Santare, et al., J. Fuel Cell Sci. Technol. 3 (2) (2006) 119-124

[41] Y.-H. Lai, C.S Gittlemen. Et al., Proceedings of 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology 2005 , Ypsilanti, MI. 2005.

[42] X.Huang, R.Solasi, et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 44 (16) (2006)2346-2357

[43] V. Stanic, M. Hoberecht, 4th International Symposium on Proton Conducting membrane Fuel Cells, Honolulu, Hawaii, 2004.

[44] U. Beuscher, S.J.C.Cleghorn. W.B.Johnson, Int. J.Energy Res. 29(2005)1103-1112

[45] Y.Lai, C.K. Mittelesteadt, C.S. Gittleman, D.A. Dillard, Viscoelastik Stress model and mechanical characterization of perfluorosulfonic asic(PFSA) polymer electrolyte membranes in: Proceedings of the Third Ionternational conference on Fuel Cell Science , Engineering and tenhnology, Ypsilanti, Michigan, May 23-25, 2005. pp. 161-167

[46] W.Liu. K. Ruth, G.Rusch, J.New Mat, Elect. Syst, 4(2001)227-213

[47] P.Gode, J.Ihonen, A.Strandroth, H.Ericson, G.Lindbergh, Mparonen, F.Sundholm, G.Sundholm, N.Walsby, Membrane durability in a PEM fuel cell studied using PVDF based radiation grafted membranes. Fuel Cells 3 (1/2)(2003) 21- 27.

[48] V.Stanic, M.Hoborecht, Mechanism of pin-hole formation in membrane electrode assemblies for PEM fuel cells in: Proceedings of the 4th Int. Symp. On Proton Conducting membrane fuel cells.2004

[49] O.Vishal Mittal, H.Kunz, J. Fenton, J.Electrochem. Soc. 153(2006)A1755

[50] W.Merida, D.Harr,ngton, J.LeCanut, G.McLeand, J.Power Sources 161(2006) 264.

[51] Veziroglu N., 26.05.2003, "21. Yüzyılın Enerjisi; Hidrojen Enerji Sistemi" konulu Konferans.

[52] ŞEN Ü., YILMAZ Faruk, Ali ATA, Polimer Elektrolit Membranlar(PEM) İçin Aalternatif Polimerler

[53] A.E. Steck, C. Stone, in: O. Savadago, P.R. Roberge (Eds.), Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, July 6–10,1997,p.792.

[54] S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 membranes, J. Electrochem. Soc.147(9)(2000)3171–3177.

[55] X. Gilpa, E-mail to author, October 31, 2001.

[56] A. Clark, Lubrizol Corporation, Wickliffe, OH, E-mail to author, August 28, 2001.

[57] V.R. Gowariker, N.V. Vishwanathan, J. Sridhar, Polymer Science, New Age International, New Delhi, 1999.

[58] T. Soczka-Guth, et al., International Patent WO99/29763 (1999).

[59] P. Steiner, R. Sandor, Polybenzimidazole prepreg: improved elevated temperature properties with autoclave processability, High Perform. Polym. 3 (1991) 139–150.
[60] L. Qinfeng, H.A. Hjirker, N.J. Bjerrum, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 773–779.

[61] Barbir, F., "What is a Fuel Cells" : Theory and Practice 1st edition, Richard C. Dorf, California, 1-4 (2001)

[62] Http://www6.miami.edu/veritas/dec99/frontpage.html

[63] Fortnagel M., Internal Combustion Engines and Fuell Cells-Potential and Limitations as Automotive Power Sources, Int. AVL Congress, Graz,Austria, sept.,2001

[64] Fuel Cell Handbook, 5th Edition, Report Prepared by EG&G Services, Persons Inc. And Science applications International Corporation for the U.S. Department of energy, national energy Technology Laboratory, October 2000

[65] Çetinkayaa, M. ve Karaosmanoğlu, V. "Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı", 3e Electrotech, Bileşim Yayıncılık A.Ş, 100, s. 90- 94, İstanbul, 2002.

[66] Hirschenhofer J.H., Stauffer , D.B.,Engleman, R. R., Klett M. G.," Fuel Cell Hand Book 4th Edition " National Energy Technology Laboratory, West Virginia, 300-310(1998)

[67] www. Bilgiustam.com

[68] http://www.fuelcells.org/

[69] Ural Z., Gençoğlu M. T., "Konutsal Uygulama İçin Yakıt Pili Tasarımı", Fırat Uni.

[70] Acar M., Çetin H., Gürbüz H., "Tipik Bir Toplum Binasında İhtiyaç Duyulan Elektrik Enerjisinin Pem Yakıt Pili Sisteminden Karşılanmasının Ekonomik ve Çevresel Analizi"

[71] http://americanhistory.si.edu/

[72] Roham Solasi, Yue Zou, Xinyu Huang, Kenneth Reifsnider, David Condit, On mechanical behavior and in-plane modelling of canstrained PEM fuel cell membrabs subjected to hydration and temperature cycles, Journal of Power Sources 167 (2007) 366-377

[73] Bayrakçeken A., Erkan S., Türker L., Eroğlu İ., Effects of Membrane Electrode Assembly Components on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance" International Journal of Hydrogen Energy, International Journal of Hydrogen Energy, (2007)

[74] Journal of Power Sources 161 (2006) 987-996, Ahmet Kuşoğlu, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Simon Cleghorn, William B. Johnson, Mechanical Response of Fuel Cell Membranes Subjected to a Hydro - Thermal Cycle

[75] Journel of Power Sources 170 (2007) 85-92, Hoalin Tang, Shen Peikang, San Jiang,Fang Wang, Mu pan, 'A Degradation Study of Nafion Proton Exchange Membrane of PEM Fuel Cells'

[76] Materials Science and Engineering A 425 (2006) 297-304, Yaliang Tang, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Michael Gilbert, Simon Cleghorn, William B. Johnson,' An Exprimental Investigation of Humidity and Temperature Effects on the Mechanical Properties of Perfluorosulfonic acis Membrane.

[77] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, Electrochim. Acta 40 (1995) 297.

[78] N.P. Chen, L. Hong, Solid State Ionics 146 (2002) 377.

[79] D.J. Jones, J. Rozi´ere, J. Membr. Sci. 185 (2001) 41.

[80] Electrochimica Acta 52(2007) 8133-8137, Yi Feng Liu, Qin Chun Yu, Yi Hua Wu,' Preparation and Proton conductivity of Composite membranes based on sulfonated poly(phenylene oxide) and benzimidazole

[81] Akyaşçın L., Kaytakoğlu S., 'PEM Yakıt Hücresindeki Membran Elektrolit Bileşkesinin Platin Buharı Püskürtme Yöntemiyle Üretimi ve En İyileştirilmesi, Doktora tezi

[82] Ar İ., Erşan K., Tükek S., Sarıdemir S., 'Laboratuar şartlarında geliştirilen ve denemesi yapılan elektrolit- elektrot çiftinin Yakıt Pilinde Kullanılarak Paket haline getirilmesi ve içten Yanmalı Motor ile karşılaştırılması

[83] Gottesfeld, S. Wilson, M.S., Zawodzinski T. and R.A. Core techology of Polimer Electrolit Fuel Cell, Los Alamos National Lab. Hydrogen Fuel for surface Transportation, pp.141-145, 1996

[84] Anand N.K. , Recent Progress in Proton Exchange Membrane Fuel Cells at Texas A&M Uni. Hydrogen Fuel for surface Transportation, pp. 147-157, 1996

[85] K.Erarslan, F.Karakoç. Borlu Yakıt Sistemleri, Hidrojen motorları ve entegre sistemleri,

Dumlupınar uni.

[86] Baş G., Gündüzalp M.,' PEM (Proton Değişim Membran) Yakıt Hücreleri ile Doğal Gazdan Elektrik Enerjisi Üretim Tesisi Tasarımı.

[87] Yılser D., Zakir M. O. RZAYEV, Pişkin E., 'Yakıt Hücreleri için Poli[(Maleik Anhidrit-alt-Stiren)-ko-2-Akrilamido-2-Metil-1 Propan Sülfonik Asit]/PEG Proton Değişim Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu'

[88] Vijay A. Sethuraman, John W. Weidner, Andrew T. Haug and Lesia V. Protsailo, 'Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature' Journal of The Electrochemical Society, 155(2) B119-B124 (2008),

[89] Journal of Power Sources 163(2006) 509-513, Yue Hung, K.M, El-Khatib, Hazem Tawfik,' Testing and Evoluation of Aluminum coated bipolar plates of PEM Fuel Cells Operating at 70 C

[90] Polymer 46(2005) 11707- 11715, Sumit Kundu, Leonardo C. Simon, Michael Fowler, Stephen Grot,' Mechanical Properties of Nafion Electrolyte Membranes Under Hydrated Conditions.

[91] Journal of Membrane Science 305 (2007) 69-76, Zong wu, Gary E. Price, Mitra Yoonessi, Shane B. Juhl, Michael F. Durstock, Thuy D. Dang,' Proton Exchange Membranes based on Sulfonated Polyarylenethioethersulfone and sulfonated polybenzimidazole for fuel cell Applications

[92] Solid State Ionics 178 (2007) 959-966, Henrik Ekström, Nenoit Lafitte, Jari Ikonen, Henrik Markussoni PER Jacobsson, Andres Lundblad, Patric Jannasch, Göran Lindberg, 'Evaluation of a Suldophenylated Polysulfone membranes in a fuel cell at 60 to 110C

[93] Journel of Power Sources 161 (2006) 191-202, Cullen R. Buie, JonathanD. Posner, Tibor Fabian, Suk-Won Cha, Daejoong Kim, Fritz B. Prinz, John K. Eaton, Juan G. Santiago 'Water Managment in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using Integrated electroosmotic Pumping '

[94] Journel of Power Sources 170 (2007) 345-358, Ahmet Kuşoğlu, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Simon Cleghorn, William B. Johnson ,' Mechanical Behavior of Fuel Cell Membranes Under Humidity Cycles and Effect of Swelling Anisotropy on the Fatigue Stresses

[95] Zhai, Y. Zhang, H., Zhang, Xing, 'A Novel H_3PO_4/Nafion-PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cell , Journel of Power Sources 169 (2) 259-264 (2007)

[96] Düşünceli N., Çolak Ö. Ü. " High Density Polyethylene: Experiments and Modelling"(2007)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	03.09.1984	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1998-2002	Cibali Süper Lisesi
Lisans	2002-2006	Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Müh. Anabilim Dalı, Konstrüksiyon Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2006-2007	İNMAK MAKİNA Ltd. Şti. Teknik Destek Mühendisi
2007-2008	Onur OTOMAT San. İmalat Sorumlusu