

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOKOMPOZİT NANOFİBER YAPIDA
MULTİFONKSİYONEL MALZEMELER

Seda KÖKSAL

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Kimya Mühendisliği Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
NANOKOMPOZİT NANOFİBER YAPIDA MULTİFONSİYONEL MALZEMELER	xi
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT PİLİ	2
2.1 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP)	7
2.2 Polimer Elektrolit Membranlar.....	12
2.3 Membran Performansını Etkileyen Faktörler.....	15
2.4 İletim Parametreleri	18
2.4.1 Proton İletici Türleri	18
2.5 Alternatif Polimer Elektrolit Membranlar.....	20
3. ELEKTRODOKUMA (ELEKTROSPINNING)	24
3.1 Elektrodokuma Yöntemi Parametreleri	26
4. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU.....	32
4.1 Elektrodokuma Yöntemi ile Polimer Elektrolit Membran Oluşturulması.....	32
4.2 Karakterizasyon Yöntemleri	34
4.2.1 Su tutma	34
4.2.2 Şişme.....	34
4.2.3 Empedans analizleri.....	34
4.2.4 SEM analizi.....	37
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	38
5.1 Su Tutma Kapasitesi	39
5.2 Şişme Özelliği	40
5.3 Empedans Analizleri.....	40
5.3.1 Nanofiber A membranı empedans analizleri.....	41
5.3.2 Nanofiber B membranı empedans analizleri.....	46
5.3.3 Nanofiber C membranı empedans analizleri.....	51
5.3.4 Nanofiber D membranı empedans analizleri.....	55
5.3.5 Nanofiber E membranı empedans analizi	61
5.3.6 Nanofiber F membranı empedans analizi	64
5.3.7 Nanofiber G membranın empedans analizi.....	69

5.3.8	Membranların iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.....	73
5.4	SEM Analizi	74
5.5	Sonuç.....	78
KAYNAKLAR.....		80
ÖZGEÇMİŞ.....		83

SİMGE LİSTESİ

e^-	Elektron
E_a	Aktivasyon Enerjisi
H^+	Hidrojen iyonu
L	İki prop arası mesafe
R^*	Empedans analizi ile ölçülen direnç
R	İdeal gaz sabiti
S	Simens
T^*	Numune kalınlığı
T	Sıcaklık
W	Numunenin eni
σ_0	Frekans faktörü

KISALTIMA LİSTESİ

AC	Alternatif akım
AYP	Alkali yakıt pili
CO	Karbon monoksit
EODC	Elektro-osmotik etki katsayısı
EKYP	Erimiş karbonat yakıt pili
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Hz	Hertz
IEC	İyon değiştirme kapasitesi
KOYP	Katı oksit yakıt pili
kW	Kilowatt
mV	Milivolt
MW	Megawatt
PBI	Polibenzimidazol
PEM	Polimer elektrolit membran
PEMYP	Polimer elektrolit membran yakıt pili
PSSA	Poli(stiren sülfonik asit)
PPO	Poli(fenilen oksit)
SEBS	Sülfolanmış poli(stiren)-blok-(etilen-ko-butilen)-blok-sülfolanmış polistiren

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Grove'un yakıt pili	4
Şekil 2.2 Francis T. Bacon ve 5 kW'lık alkali yakıt pili yığını	4
Şekil 2.3 Ballard yakıt pili tarihi	5
Şekil 2.4 Yakıt pilleri ile ilgili yapılan araştırmalar ve yıllara göre alınan patent sayıları	6
Şekil 2.5 Yakıt pilleri ve reaksiyonları	7
Şekil 2.6 Pil ve polimer elektrolit membran yakıt pilinin karşılaştırılması	9
Şekil 2.7 Polimer elektrolit membran yakıt pili çalışma mekanizması	10
Şekil 2.8 Nafion membranı kullanılan PEM yakıt pilinin çalışma şekli	11
Şekil 2.9 Bir membranın yığın içine yerleştirilmesi	11
Şekil 2.10 Nafion membranda su tutma yapısı	13
Şekil 2.11 PEM yakıt pilinde su hareketi şeması	16
Şekil 2.12 PEMYP'de su taşınımı	17
Şekil 2.13 Nafion ve Dow polimer elektrolit membranlarının kimyasal yapıları	18
Şekil 3.1 Elektrodokuma yöntemi şematik gösterimi	24
Şekil 3.2 Nanofiber oluşumunun şematik gösterimi	25
Şekil 3.3A-Yüksek viskozitede, çözücü molekülleri polimer molekülleri ile karışmış durumdadır. B-Düşük viskozitede, çözücü molekülleri yüzey gerilimi etkisi altında toplanma eğilimi	27
Şekil 3.4 Farklı konsantrasyonlardaki polimer çözeltilerinden oluşturulan nanofiberlerin SEM fotoğrafları	27
Şekil 3.5 Nanofiber çapında proses parametrelerinin etkileri	28
Şekil 3.6 Farklı voltaj uygulamalarında nanofiberin SEM fotoğrafları	29
Şekil 3.7 Taylor konisi	30
Şekil 3.8 Voltaj artışına göre Taylor konisi yapıları.....	30
Şekil 3.9 İki elektrodokuma jetinin toplayıcı plakaya ulaşmadan önceki geometrileri	30
Şekil 3.10 Elektrodokuma anında bir elektrik yüklü damladan birden çok jet oluşumu	31
Şekil 4.1 Gamma ES 30 model güç kaynağı	32
Şekil 4.2 Elektrodokuma sisteminde pozitif yüklü damlalık ve toplayıcı plaka	33
Şekil 4.3 Elektrodokuma esnasında oluşan nanofiber yapılar	33
Şekil 4.4 Elektrodokuma yöntemi ile üretilen membran yapının polimer elektrolit membran olarak işleyişinin şematik görünümü	33
Şekil 4.5 Empedans ölçümü için membran numunesinin yerleştirildiği aparat	35

Şekil 4.6 a) Empedans ölçümü için gerekli aparatlar, b) Test hücrenin içine membran yerleştirilerek kapatılmış durumu	35
Şekil 4.7 Empedans test hücrenin elektronik bağlantısı	36
Şekil 4.8 Empedans test hücrenin tüm bağlantılarının yapılmış hali	36
Şekil 4.9 Empedans ölçümü test sistemi	37
Şekil 5.1 Membranların görünüşleri	38
Şekil 5.2 Nanofiber A membrana ait elektrokimyasal empedans ölçümü	41
Şekil 5.3 Nanofiber A membranın % 100 sabit relatif nemlilikte iletkenlik-sıcaklık grafiği ..	42
Şekil 5.4 Nanofiber A membranı için aktivasyon enerjisi belirlenmesi için Arrhenius grafiği	43
Şekil 5.5 Nanofiber A membranına ait 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemliliklerde empedans ölçüm değerleri	44
Şekil 5.6 Nanofiber A membranın 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için nemlilik- iletkenlik grafiği.....	45
Şekil 5.7 Nanofiber B membranın sabit relatif nemlilikte sıcaklık değişimine bağlı empedans ölçümü grafikleri.....	46
Şekil 5.8 Nanofiber B membranının % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık- iletkenlik değerleri grafiği	47
Şekil 5.9 Nanofiber B membranı proton iletkenliği için Arrhenius grafiği	48
Şekil 5.10 Nanofiber B membranının 80°C'de sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için empedans ölçümü grafikleri.....	49
Şekil 5.11 Nanofiber B membranının 80°C'de sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği	50
Şekil 5.12 Nanofiber C membranın % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklıkta empedans ölçümü grafikleri	51
Şekil 5.13 Nanofiber C membranın % 100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	52
Şekil 5.14 Nanofiber C membranı için Arrhenius grafiği.....	53
Şekil 5.15 Nanofiber C membranın 80°C sabit sıcaklıkta ve değişen relatif nemlilik değerlerinde elde edilen empedans ölçümü grafikleri	54
Şekil 5.16 Nanofiber C membranın 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği ..	55
Şekil 5.17 Nanofiber D membranın % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklıkta empedans ölçüm değerleri.....	56
Şekil 5.18 Nanofiber D membranın % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği.	57
Şekil 5.19 Nanofiber D membranının aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius grafiği.....	58

Şekil 5.20 Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için empedans ölçüm değerleri.....	59
Şekil 5.21 Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta nemlilik-iletkenlik grafiği	60
Şekil 5.22 Nanofiber E membranının empedans ölçüm değerleri.....	61
Şekil 5.23 Nanofiber E membranının sabit %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri.....	62
Şekil 5.24 Nanofiber E membranının aktivasyonunun hesaplanması için Arrhenius grafiği	62
Şekil 5.25 Nanofiber E membranının 80°C sabit sıcaklıkta farklı relatif nemlilik değerleri için empedans ölçümü grafikleri	63
Şekil 5.26 Nanofiber E membranının 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği...	64
Şekil 5.27 Nanofiber F membranının sabit %100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için empedans grafikleri.....	65
Şekil 5.28 Nanofiber F membranının %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği	66
Şekil 5.29 Nanofiber F membranının aktivasyonunun hesaplanması için Arrhenius grafiği	67
Şekil 5.30 Nanofiber F membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için empedans grafikleri.....	68
Şekil 5.31 Nanofiber F membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik-iletkenlik grafiği	69
Şekil 5.32 Nanofiber G membranının sabit % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için empedans eğrileri.....	70
Şekil 5.33 Nanofiber G membranının % 100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği	71
Şekil 5.34 Nanofiber G membranının aktivasyonunun hesaplanması için Arrhenius grafiği.....	71
Şekil 5.35 Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için elde edilen empedans eğrileri.....	72
Şekil 5.36 Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta nemlilik-iletkenlik grafiği	73
Şekil 5.37 Membranların %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması.....	74
Şekil 5.39 a) Nanofiber B membran, b) Nanofiber B membranının SEM fotoğrafı	75
Şekil 5.40 a) Nanofiber C membran, b) Nanofiber C membranının SEM fotoğrafı.....	75
Şekil 5.41 a) Nanofiber D membran, b) Nanofiber D membranının SEM fotoğrafı.....	76
Şekil 5.42 a) Nanofiber E membran, b) Nanofiber E membran SEM fotoğrafı.....	76
Şekil 5.43 a) Nanofiber F, b) Nanofiber F membran SEM fotoğrafı.....	77
Şekil 5.44 a) Nanofiber G membran, b) Nanofiber G membran SEM fotoğrafı.....	77

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Fiber morfolojisinde parametrelerinin etkileri.....	28
Çizelge 5.1 Membran kalınlıkları.....	39
Çizelge 5.2 Membranların su tutma kapasiteleri.....	40
Çizelge 5.3Nanofiber A membranın sabit % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri.....	42
Çizelge 5.4 Nanofiber A membranın 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerlerinde iletkenlik sonuçları.....	45
Çizelge 5.5 Nanofiber B membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklıklarda hesaplanmış iletkenlik değerleri.....	47
Çizelge 5.6 Nanofiber B membranının 80°C’de sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanmış iletkenlik değerleri.....	50
Çizelge 5.7 Nanofiber C membranın sabit relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri.....	52
Çizelge 5.8 Nanofiber C membranın 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri.....	55
Çizelge 5.9 Nanofiber D membranın % 100 sabit relatif nemlilikte değişken sıcaklıkta hesaplanan iletkenlik değerleri.....	57
Çizelge 5.10 Nanofiber D membranın 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri.....	60
Çizelge 5.11 Nanofiber E membranın sabit %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri.....	61
Çizelge 5.12 Nanofiber E membranın 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik- iletkenlik değerleri.....	64
Çizelge 5.13 Nanofiber F membranın %100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için hesaplanan iletkenlik değerleri.....	66
Çizelge 5.14 Nanofiber F membranın 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri.....	69
Çizelge 5.15Nanofiber G membranın % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için hesaplanan iletkenlik değerleri.....	70
Çizelge 5.16 Nanofiber G membranın 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri.....	73

ÖNSÖZ

Bu çalışmada nanokompozit nanofiber ağ yapıda yüksek proton iletkenliğinde polimer elektrolit membran geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi esnasında her türlü yardım ve desteği sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Mualla ÖNER, önemli katkılarından dolayı başta Tuncay GÜMÜŞ olmak üzere bütün İstanbul Teknik Üniversitesi elektrospining laboratuvarı sorumlularına ayrıca başta Süha YAZICI olmak üzere testler konusunda her türlü desteği sağlayan tüm Unido İchet çalışanlarına ve her zaman yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Şubat, 2010

Seda KÖKSAL
Kimya Mühendisi

ÖZET

NANOKOMPOZİT NANOFİBER YAPIDA MULTİFONSİYONEL MALZEMELER

Seda KÖKSAL

Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışmada nanokompozit nanofiber yapıda polimer elektrolit membranlar geliştirmek amacıyla kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda elde edilen membranların proton iletkenliklerinin ticari membran Nafion'dan çok daha iyi olduğu ve proton iletkenlik değerlerinin sıcaklık artışı ile yükseldiği tespit edilmiştir. Üretilen membranlar arasında elde edilen en yüksek proton iletkenliği 100°C sıcaklıkta ve % 100 relatif nemlilikte 0,616 S/cm'dir. Bu değer Nafion 117 membranının (0,1 S/cm) proton iletkenlik değerinin çok üstündedir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit nanofiber, polimer elektrolit membran, proton iletkenliği.

JURİ

1. Prof. Dr. Mualla ÖNER
2. Doç. Dr. Ayfer SARAÇ
3. Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN

Kabul Tarihi : 09.02.2010
Sayfa Sayısı : 96

ABSTRACT

NANOCOMPOSITE NANOFIBER STRUCTURED MULTIFUNCTIONAL MATERIALS

Seda KÖKSAL

Chemical Engineering, M.S. Thesis

In this study, nanocomposite nanofiber structured membranes were developed as polymer electrolyte membrane. Proton conductivities of obtained membranes are much higher than commercial membrane, Nafion 117. Their proton conductivities increased with the cell temperature. The highest proton conductivity of our membranes was found 0.616 S/cm at 100°C in 100% relative humidity. That value are higher than Nafion 117's proton conductivity.

Keywords: Nanocomposite nanofiber, polymer electrolyte membran, proton conductivity.

JURİ :

1. Prof. Dr. Mualla ÖNER
2. Doç. Dr. Ayfer SARAÇ
3. Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN

Kabul Tarihi : 09.02.2010
Sayfa Sayısı : 96

1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin hızlanması gün geçtikçe enerjiye olan ihtiyacın artması anlamına gelmektedir. Fosil yakıtların tükenme tehlikesi, çevresel sebepler nedeni ile temiz enerji kaynaklarına yönelik araştırmalar hızlanmış ve çok geniş bir alana yayılmıştır.

Yenilenebilir temiz enerji kaynakları arasında yakıt pilleri oldukça önemli bir değer taşımaktadır. Temiz enerji kapsamında polimer elektrolit membran yakıt pilleri gelecek için oldukça kritik bir değer taşımaktadır. Bu yakıt pilleri için en önemli komponent olan polimer elektrolit membraların özelliklerinin geliştirilmesi ve daha iyi performans sağlayan membranlar geliştirilerek, polimer elektrolit membran yakıt pillerinin verimliliğinin artırılması, maliyetlerinin düşürülmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada henüz kullanım alanlarının keşfedilmesine büyük bir hızla devam edilen ve her geçen gün kullanım alanlarına bir yenisi eklenen elektrodokuma (electrospinning) yöntemi ile oluşturulan nanofiber yapıda malzemeler geliştirilerek, bu malzemelerin polimer elektrolit membran olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Nanofiber yapılar 50 nm ile 500 nm arasında fiber kalınlığına sahip ağ yapılardır. Nanofiber ağ yapılar fonksiyonel yapılar olabilmekte ve her alanda uygun bir şekilde kullanım alanı bulabilecekleri düşünülmektedir. Nanofiberlerin endüstriyel imalat maliyetleri çok düşüktür. Birim makine üretim maliyetleri çok düşüktür, enerji maliyetleri çok düşüktür, işçilik maliyetleri çok düşüktür, hammadde maliyetleri çok düşüktür, katma değerleri çok yüksektir [1].

Nanofiber ağ yapıları nanokompozit yapı halinde üreterek ve üretim aşamasından sonra farklı kimyasal proseslerle işlem yaparak yapısal özelliklerini değiştirerek birçok alanda üstün özelliklerde malzemeler olarak kullanabileceğimiz düşünülmektedir. Bu çalışmada nanokompozit nanofiber ağ yapılar oluşturularak bu yapıların polimer elektrolit membran olarak proton iletkenlikleri incelenmiştir.

2. YAKIT PİLİ

Geçtiğimiz yüzyılda, enerji tüketimindeki hızlı artış ve enerji kaynaklarının sınırlılığı, günümüzde birçok sorun ve endişeye neden olmuştur. Bunun yanında küresel ısınma gibi çevresel etkilerin ciddi bir şekilde artması önemli tedbir ve planlamalar gerektirmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları bu tedbir, endişe ve sorunlara çözüm olarak ortaya çıkmıştır [2]. Dünyanın artan enerji ihtiyacını, çevre kirliliğine yol açmadan karşılamak için temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ve bu alanda gerçekleştirilen çalışmalar hızla artmıştır. Yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisidir. Yakıt pilleri, yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir ve bu sistemde hidrojenin kimyasal enerjisinden elektrik enerjisi üretilmektedir. Yakıt pilleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir [3]. Hidrojen enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemlilerinden biridir. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pilleri de bu enerjinin en önemli kullanım alanlarından [2].

Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Yakıt pili piyasasının büyüklüğünün gelecek birkaç yıl içerisinde 1-2 milyar dolara, gelecek on yıl içerisinde ise (araç uygulamalarının yaygınlaşması ile) 20 milyar dolara kadar çıkması beklenmektedir [3].

Yakıt pili, yakıt (hidrojen) ve oksitleyicinin (hava) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilen enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır. Yakıt pilleri yakıttaki kimyasal enerjiyi herhangi bir enerji dönüşüm prosesi gerekmeksizin elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştüren cihazlardır [4].

Yakıt pili sistemlerinin geliştirilebilmesi için yakıt pillerinin çalışma prensibinin bilinmesi gerekmektedir. Son yıllarda yakıt pili teknolojilerine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Özellikle polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pillerinde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. PEM yakıt pilleri; düşük çalışma sıcaklıkları, yüksek güç yoğunlukları ve yüksek enerji dönüşüm verimlerinden dolayı otomobiller ve sabit uygulamalar için potansiyel bir güç kaynağı olarak oldukça dikkat çekmektedir. Yakıt pilleri yanmalı motorların ve pillerinin sahip olduğu avantajların hemen hemen hepsine sahiptir [5].

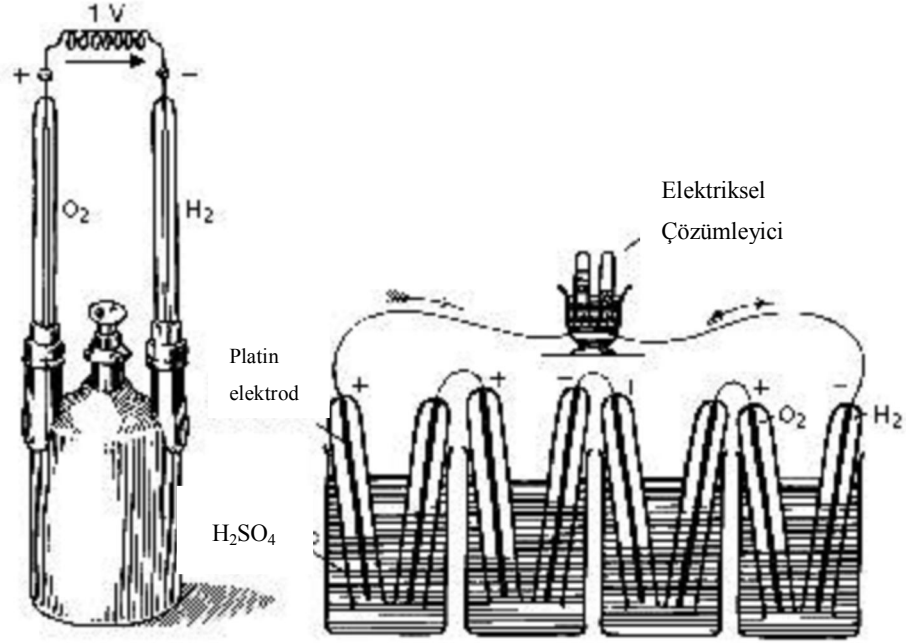
Yakıt pilleri, konvansiyonel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla çalışabilir (Hidrojen, Doğalgaz, LPG, Nafta).
- Egzoz ısısı yeniden kazanılabilir, kojenerasyona uygundur.
- Modüler yapıdadır.
- Montaj süresi kısadır.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu gerektirmez [5].
- Yakıt pilleri doğrudan kimyasal enerjiyi, elektriğe dönüştürdükleri için enerji bakımından yanmalı motorlara göre oldukça verimlidir.
- Yakıt pilleri mekanik olarak idealdir ve tüm yapı katı parçalardan oluşabilir yani hareketli parça olmaksızın üretilebilir. Bu sayede güvenilir ve uzun süre dayanabilen yakıt pili sistemleri üretilebilmesi sağlanır.
- Hareketsiz parçalardan oluşması aynı zamanda yakıt pillerinin sessiz çalıştığı anlamına gelmektedir ki bu da çok önemli bir özelliktir [5].
- Çevresel kirlilik oranı düşüktür [6]. NO_x, SO_x gibi zararlı emisyonlar ya da parçacık emisyonları hemen hemen hiç yoktur [6].
- İşletim karakteristiği uygulamada kolaylıklar sağlar.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık problemi yoktur [6].
- İklim şartlarından bağımsız olarak, ihtiyacın olduğu yerde kesintisiz biçimde enerji üretimine olanak sağlayabilmektedir [5].

Yakıt pilleri, yeni enerji üretim teknolojisi olarak bilinen ticari güç üretim sistemlerinin gelişiminde; termik, nükleer ve hidrolik sistemlerin ardından dördüncü kuşak teknoloji olarak değerlendirilmektedir. Yapılan belirlemelere göre 2010 yılına kadar yakıt pillerinden elde edilen toplam güç 20000 MW'a ulaşmıştır [3].

Yakıt pili tarihçesi;

- **1839: Sir William Grove;** Elektrolizin tersi bir işlem ve doğru katalizör kullanılarak hidrojen (H₂) ve oksijenden (O₂)'den elektrik üretilebileceğinin farkına vardı. Grove'un yakıt pili şematik olarak Şekil 2.1'de görülmektedir. [6].



Şekil 2.1 Grove'un yakıt pili [6]

- **1950: General Elektrik (GE);** GE polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pillerinin araştırma ve geliştirme çalışmalarına başladı [7].
- **1959: Francis T. Bacon;** 40 hücreden oluşan ve 5 kW güç üretebilen yakıt pili modülü üretti. Bu modül kaynak makinesi ve elektrikli testereyi çalıştırdı. Francis T. Bacon ve 5 kW'lık alkali yakıt pili modülü Şekil 2.2'de görülmektedir [5].

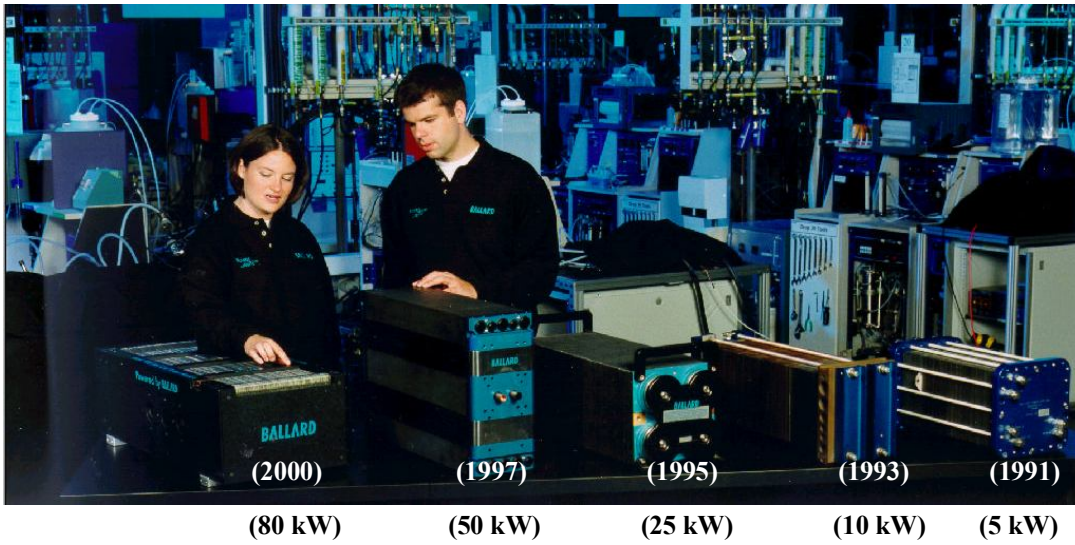


Şekil 2.2 Francis T. Bacon ve 5 kW'lık alkali yakıt pili yığını [6]

- **1960: Gemini;** Gemini uzay mekiğinde General Elektrik (GE) tarafından üretilen PEM yakıt pili kullanılmıştır [9]. Bu yakıt pilinde elektrolit olarak polistiren sülfonik

asit polimeri kullanılmıştır. Bu elektrolit, yakıt pillerinin oksidatif ortamında kimyasal olarak stabil değildir (Rauf, 2007).

1973'teki petrol ambargosu, devletlerin petrol ürünlerine bağımlılıklarını azaltmak için yakıt pillerine olan ilgilerini canlandırmıştır. Bu nedenle 1970'ler ve 1980'lerde genel ticari sorunların üstesinden gelebilmek için çok büyük araştırma çalışmaları yapılmıştır. 1990'larda yakıt pillerinin en kaliteli şekilde kullanımı için en büyük hamle Dupont firmasından gelmiştir (Rauf, 2007). Dupont firmasının Nafion® membranı geliştirmesiyle PEM yakıt pilleri için yeni bir devir başlamıştır [10]. Bugün en büyük PEM yakıt pili üreticilerinden Ballard'ın yakıt pili tarihi boyutları ile birlikte Şekil 2.3'de görülmektedir [5].



Şekil 2.3 Ballard yakıt pili tarihi [5]

Aşağıda yakıt pili uygulamalarının bir kısmı gruplandırılarak verilmiştir [8].

1. Sabit güç uygulamaları

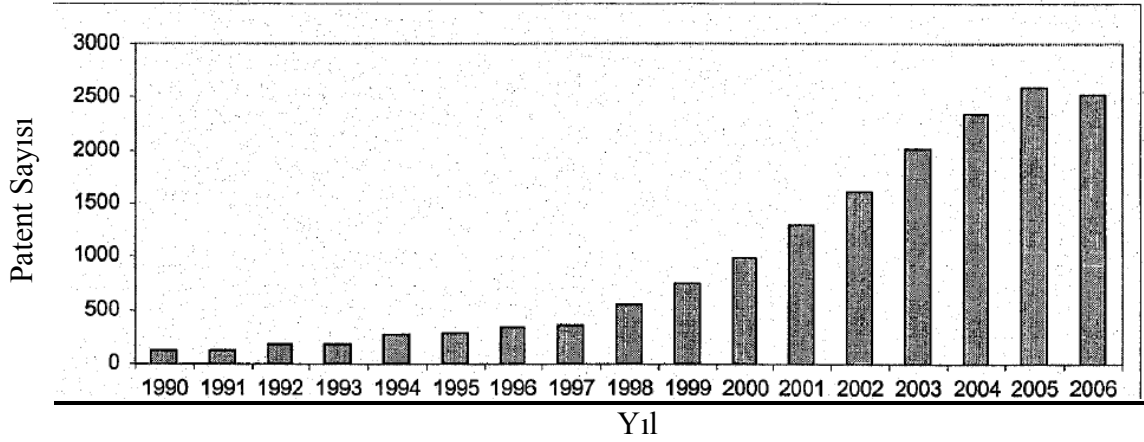
- Güç üretim istasyonları
- Yedek üniteler
- Dağıtılmış güç üretimi
- Kombine ısı ve güç üretim sistemi olarak konutsal kullanım

2. Ulaşım uygulamaları

- Otobüsler, kamyon ve arabalar
- Hava alanı içindeki terminal araçları

3. Taşınabilir uygulamalar

- Diz üstü bilgisayarlar
- Mobil telefonlar.



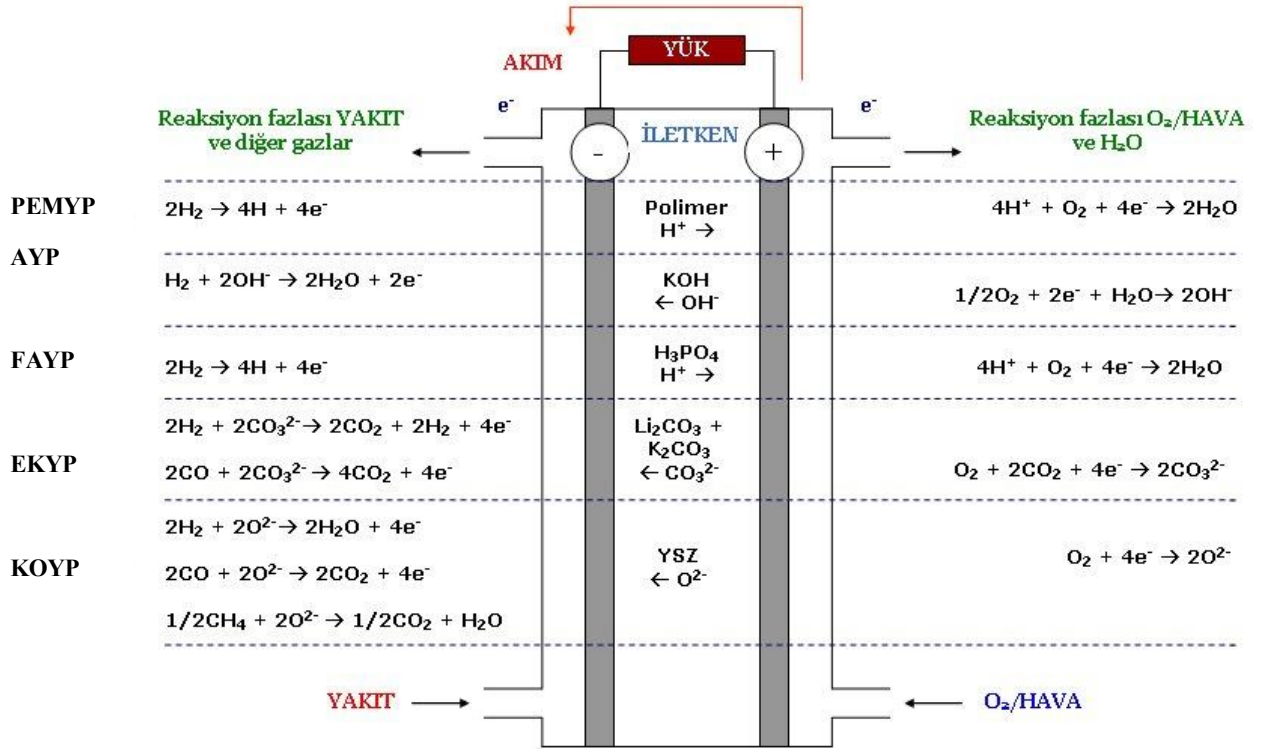
Şekil 2.4 Yakıt pilleri ile ilgili yapılan araştırmalar ve yıllara göre alınan patent sayıları [8]

1990 ve 2006 yılları arasında yakıt pilleri ilgili yapılan araştırmalar ve yıllara göre alınan patent sayıları Şekil 2.4’de görülmektedir [8]. Türkiye’nin ilk pratik uygulaması olan İstanbul Deniz Otobüsünün (İDO) Yenikapı Merkez Binası’na kurulan temiz enerji teknolojisi sayesinde, elektrik kesintilerinde hidrojen ile çalışan yakıt pilli kesintisiz güç kaynağı anında devreye girmektedir [9].

Yakıt pili çeşitleri;

- Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEMYP)
- Alkali Yakıt Pili (AYP)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
- Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Yakıt pilleri ve reaksiyonları Şekil 2.5’te gösterilmektedir [5].



Şekil 2.5 Yakıt pilleri ve reaksiyonları [5]

2.1 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP)

Proton elektrolit membran yakıt pillerinin temel bileşenlerini anot ve katot olmak üzere iki tane elektrod içerir. Bunlar birbirlerinden polimer elektrolit membran (PEM) ile ayrılmışlardır. Her iki elektrod bir kenarından ince platinyum katalizör tabakası ile örtülmüştür. Yakıt olarak kullanılan hidrojen yakıt pilinin anot kenarından beslenir. Anotta platinyum katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve elektrik akımı formunda davranırlar [5]. Bu esnada membran hidrojen ve oksijenin geçişine izin vermezken iyon halindeki hidrojenin geçişine müsaade eder ve H^+ iyonu oksijen (katot) tarafına geçiş yapar [10]. Katotta havadan gelen oksijen dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere birleşirler. Polimer elektrolit membran yakıt pilinin çalışma mekanizması Şekil 2.7'de görülmektedir. PEM yakıt pillerinde suyun tüm yakıt pilindeki transferi yakıt pili performansı açısından oldukça önemlidir. Yakıt pillerinde reaktantların ve ürünlerin transferi gibi süreçler kütle aktarımı, difüzyon ve akışkanlar mekaniği gibi alanların temel ilkeleri ile açıklanmaktadır [5].

Tek hücreli yakıt pilleri yaklaşık 0.6 volt güç üretirler, istenilen elektriksel güç miktarını

karşılama için yakıt hücreleri birleştirilirler [5]. Bu değer bir lamba ya da araba için oldukça düşük bir değerdir. Hücrelerin seri olarak birleştirilip modüllerin oluşturulduğu durumlarda bu 0.6 V değeri, modüldeki seri bağlı hücre sayısı ile doğru orantılı olarak artmaktadır [6].

PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 80-100 °C gibi çok düşük sıcaklıklarda ve çalışma basınçları da 1-8 atm basınç arasındadır. Bu tip yakıt pilleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir [3].

PEM yakıt pilleri hareketli parça içermemektedir ve bu sebeple aşınmazlar, oldukça sessiz çalışmakta ve herhangi atık ortaya çıkarmamaktadırlar. Verimlilikleri oldukça yüksektir (yaklaşık 50%) PEM yakıt pilleri düşük güç seviyelerinde maksimum verimliliğe ulaşabilmektedirler ve verimlilik gücün artırılmasıyla lineer olarak azalmaktadır [5].

PEM yakıt pillerinden uzay aracı, meteoroloji istasyonu, büyük parklar, kırsal alanlar ve bazı askeri uygulamalar gibi yerleşim alanlarından uzak bölgelerde, çok kullanışlı güç kaynağı olarak yararlanılabilir. Hidrojenle çalışan bir yakıt pili az yer kaplar, hafif ve hareket eden parçası da olmadığı ve yanma da içermediği için ideal şartlarda %99.9999 güvenilirliğe ulaşılabilir. Bu da, 6 yıllık bir çalışma süresi içinde bir dakikadan daha az bir bozuk kalma süresine karşı gelir [11].

Polimer elektrolit membran yakıt pillerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membrandır. Yakıt pilleri ile ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı alternatif membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça hızlanmıştır. Polimer elektrolit membran yakıt pillerinde kullanılan membranların;

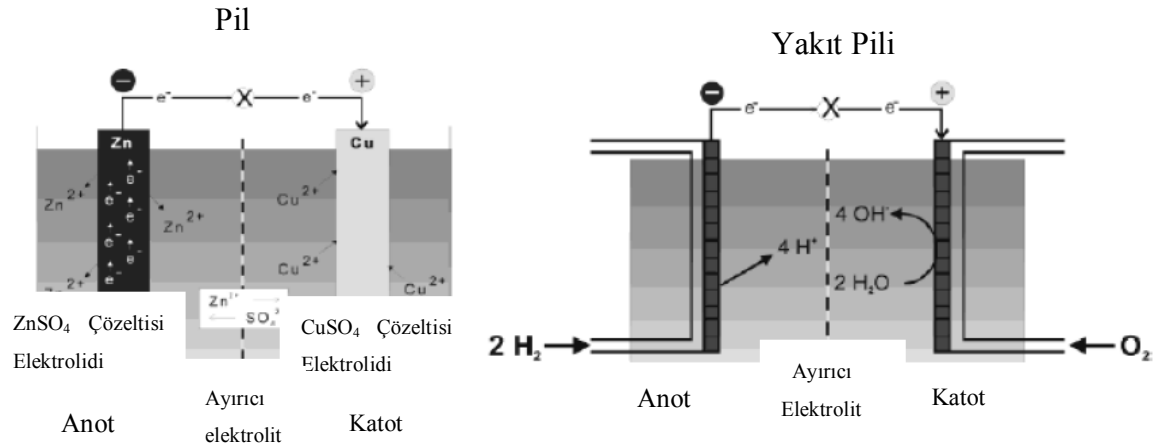
- ⇒ Proton geçirgen özellikte olması,
- ⇒ Su, yakıt (hidrojen veya metanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
- ⇒ Mekanik dayanımının yüksek olması,

- ⇒ Uzun süreli kullanımda ısıl ve kimyasal direnci yüksek,
- ⇒ Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir [5].

Polimer elektrolit membran yakıt pillerinin anot ve katot kısımlarında meydana gelen tepkimeler (2.1) ve (2.2) eşitliklerinde görülmektedir.

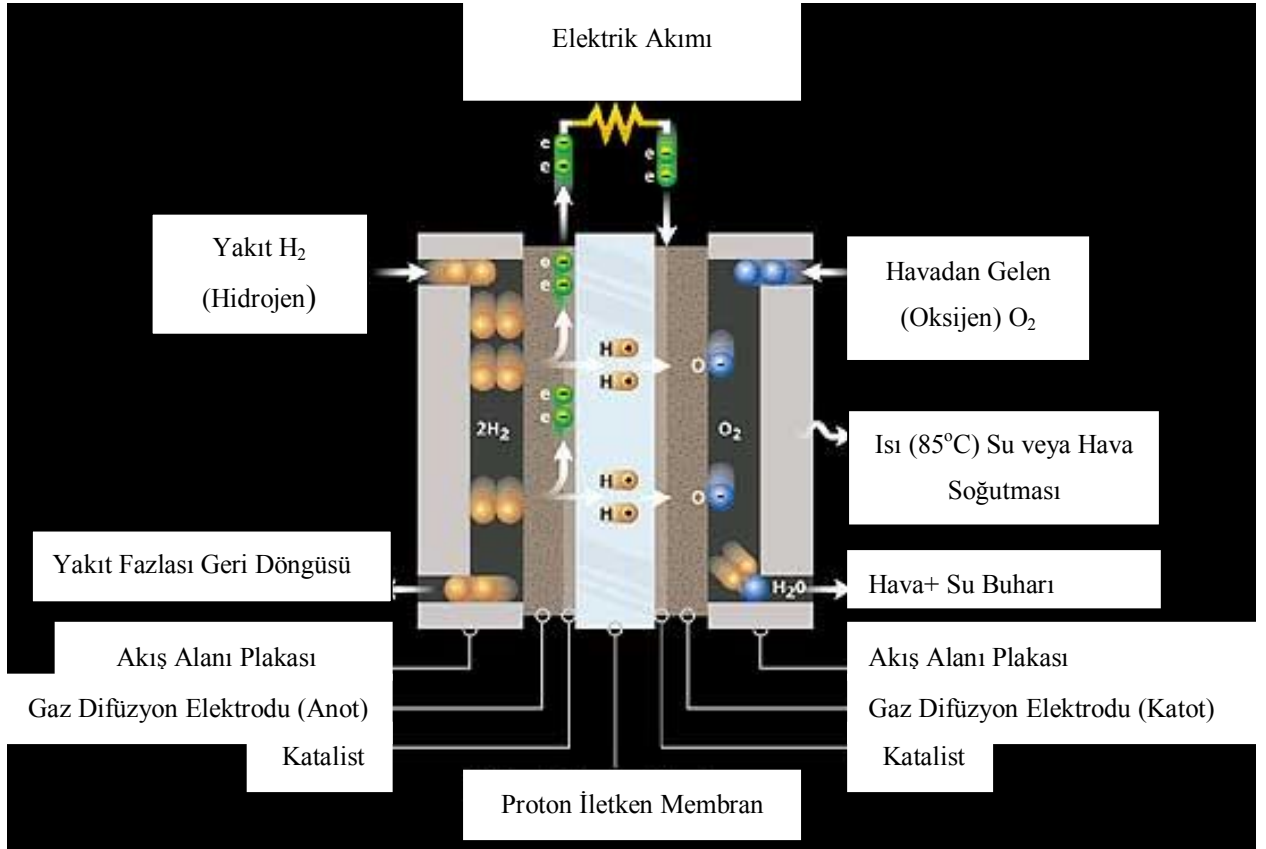


Pil ve polimer elektrolit membran yakıt pilinin karşılaştırılması Şekil 2.6' da görülmektedir (Woudenberg, 2007).



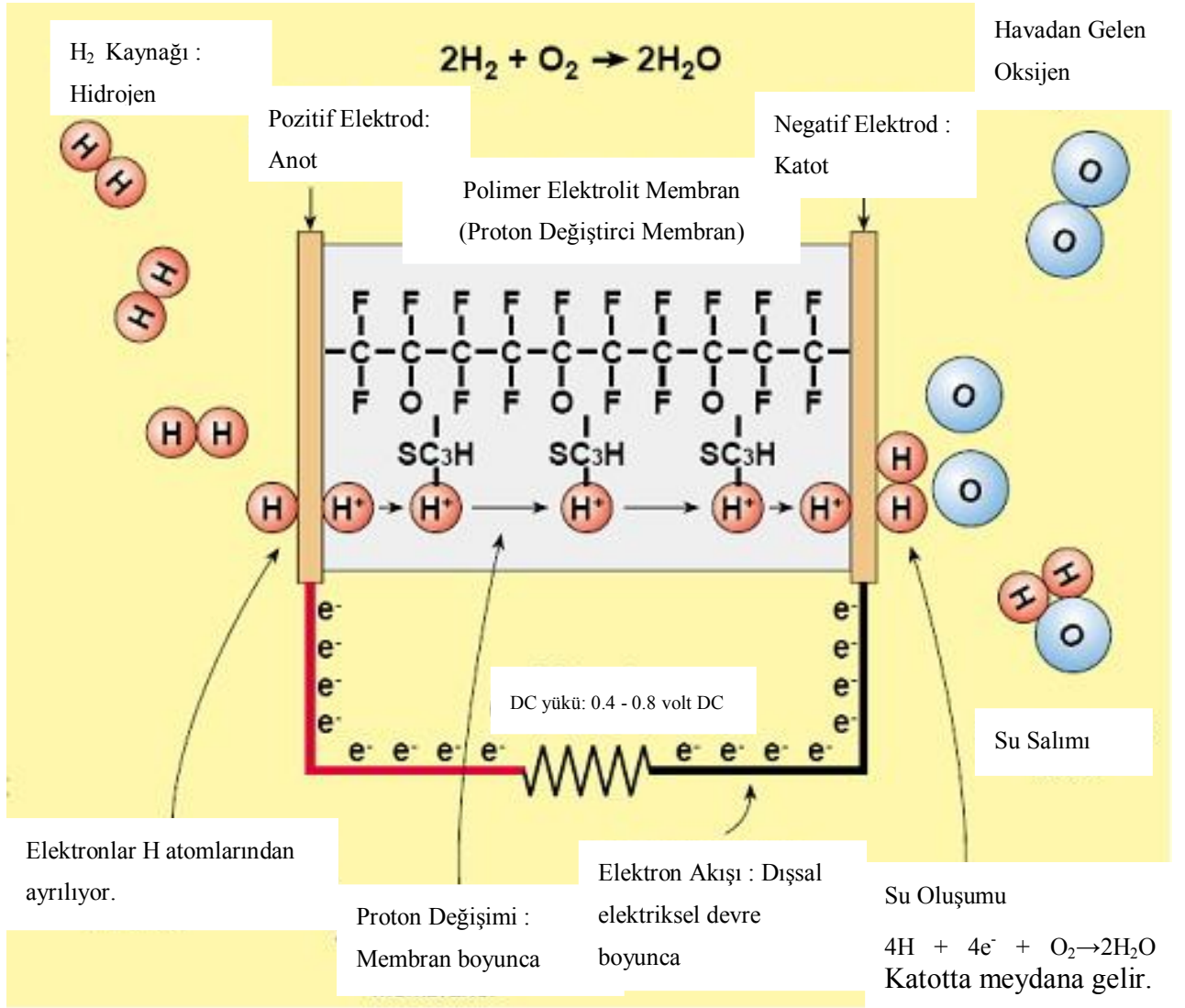
Şekil 2.6 Pil ve polimer elektrolit membran yakıt pilinin karşılaştırılması (Woudenberg, 2007)

Polimer elektrolit membran yakıt pili çalışma mekanizması Şekil 2.7'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.7 Polimer elektrolit membran yakıt pili çalışma mekanizması [2]

Bir polimer elektrolit membran yakıt pilinin verimli çalışmasında, su yönetimi önemlidir. Gazların nemliliği dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Suyun az olması durumunda, membranda H⁺ iyonları aktarımı direnci daha yüksektir ve tüm sistemin verimi düşüktür. Eğer katoda hava akımı geçişi yavaş ise, katotta ortaya çıkan suyun tamamı yakıt pilinin dışına hava tarafından taşınmaz ve katotta “taşkın” oluşur. Pil performansı zarar görür. Çünkü yeterli miktarda oksijen katottaki katalizör bölgesine ulaşamamıştır (Gözütok, 2007). Nafion membran kullanılan, polimer elektrolit membran yakıt pilinin yapısı Şekil 2.8’de şematik olarak gösterilmiştir. PEM yakıt pili içerisine membranın yerleştirilmesi Şekil 2.9’da görülmektedir [3].



Şekil 2.8 Nafion membranı kullanılan PEM yakıt pilinin çalışma şekli [3]



Şekil 2.9 Bir membranın yığın içine yerleştirilmesi [5]

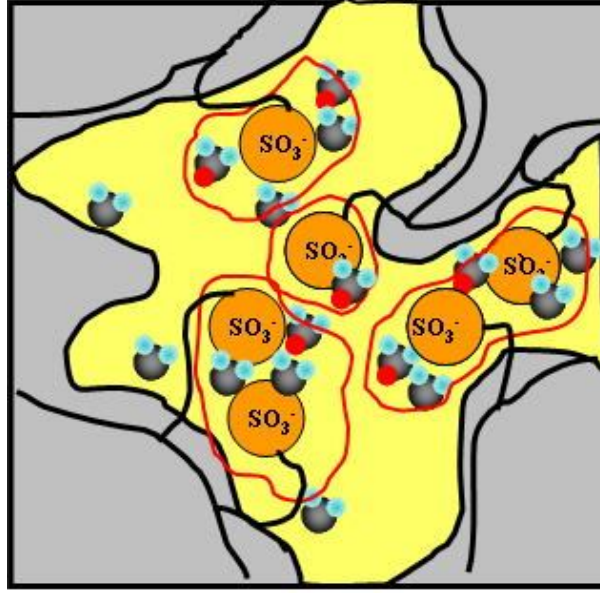
Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP) üzerindeki son araştırma çalışmaları $100^{\circ}C$ 'nin üzerinde çalışabilecek PEMYP geliştirmek üzerinde odaklanmıştır. Yüksek

sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin bazı avantajları aşağıda belirtilmiştir;

- 1) Yüksek sıcaklık, katalistlerin karbonmonksit (CO) toleransını geliştirmektedir. Düşük sıcaklıklarda eser miktarda CO dramatik olarak platin bazlı katalistin aktivitesini düşürmektedir. Bunun nedeni, platin yüzeyin CO'ı güçlü absorpsiyonudur (Zhou, 2007).
- 2) Nafion ve diğer sülfolanmış polimer bazlı PEMYP'leri için 100 °C'nin üzerindeki çalışma sıcaklıklarında yakıt pili performansı önemli derecede azalmaktadır. 100 °C'nin üzerinde, yüksek proton iletkenliği ve düşük nemlilik koşulunda yeni polimer elektrolit membran geliştirilmesi, PEMYP'de su yönetimini kolaylaştıracak ve katot taşkınları ile ilgili problemleri azaltacaktır (Zhou, 2007).
- 3) Yüksek sıcaklık uygulamalarının diğer bir avantajı da yüksek sıcaklık nedeni ile gaz difüzyon hızı ve sıvı su yerine su buharının olması nedeni ile oksijen ve hidrojenin su içindeki çözünürlüklerinin azalması, soğutma sisteminin basitleşmesi, yakıt pili ve ortam sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının büyüklüğü nedeni ile toplam enerji verimliliğini iyileştirmek için etkili ısı geri kazanımı, yüksek sıcaklık katalist aktivitesinin büyüklüğüdür (Zhou, 2007).

2.2 Polimer Elektrolit Membranlar

Polimer elektrolit membran yakıt pillerinde, membran; seperatör ve elektrolit olarak davranan çekirdek komponenttir (Rodgers, 2007). Polimer elektrolit membran yakıt pili uygulamalarında ve direkt metanol yakıt pili uygulamalarında membranlar reaktant gazların birbiri ile karışmasını önlemektedir. Bu nedenle polimer elektrolit membran yakıt pilleri ve direkt metanol yakıt pilleri için polimer elektrolit membranlar anahtar komponentlerdir (Min ve diğerleri, 2009). Polimer elektrolit membranlar genellikle hidrofobik ana yapı ve proton değiştirici bölümlerden oluşan iyonlar içeren polimerlerdir (Rodgers, 2007). Polimer elektrolit membran performansı büyük ölçüde membranın nemliliğine bağlıdır (Azzaroni ve diğerleri, 2009). (-SO₃H) gibi iyon değiştiren gruplar, iyonik kümeler ve hidrofilik form oluştururlar (Şekil 2.10). Hidrate olmuş bu iyonik kümeler proton taşınımı için gereklidir. Hidrofobik ana yapı membranın aşırı şişmesini önlemek için gerekli olan mekanik özellikleri sağlamaktadır (Rodgers, 2007).



Şekil 2.10 Nafion membranda su tutma yapısı [12]

Polimer elektrolit membranları diğer membranlardan ayıran karakteristik özellik polimer yapılarının içinde iyon veya yüklü grupların bulunmasıdır. Bünyesinde negatif yüklü sabit aktif yükler bulunduran membranlar katyon değiştiren membranlar, pozitif yüklü sabit aktif yükler bulunduran membranlar ise anyon değiştiren membranlar olarak adlandırılır. Bu koşullarda iyon değiştiren membranlarda istenen en önemli özellik, membranın bünyesindeki sabit iyonla zıt yüklü iyonları geçirmesi, benzer yüklü iyonları geçirmemesidir (Gözütok, 2007).

Yakıt pili için membranların geliştirilmesine 1959 yılında General Elektrik'in formaldehit ile fenol-sülfonik asidi polimerleştirilmesi ile başlanmıştır. Bu membranların özellikleri düşük mekanik mukavemet, kısa yaşam ömrü (300-1000 saat) ve düşük güç yoğunlukları ($0.05-0.1 \text{ kWm}^{-2}$)'dir. 1962-1965 yıllarında General Elektrik sülfolanmış polistiren membranlar geliştirerek güç yoğunluğunu arttırmak için girişimlere başlamıştır. Bu membranlar daha iyi su alımına ve gelişmiş güç yoğunluğuna ($0.4-0.6 \text{ kWm}^{-2}$) sahiptir ve NASA'nın Gemini uzay aracında kullanılmışlardır. Ancak bu membranlar kuru durumda olduklarında kırılabilir bir yapı göstermektedir. 1960'larda General Elektrik inert bir matriks içinde çapraz bağlanmış polistiren-divinil benzen sülfonik asit membranlarını hazırlamıştır. Bu membranların ömürleri 1.000-10.000 saat aralığındadır. Güç yoğunlukları $0.75-0.8 \text{ kWm}^{-2}$ dir. Bu membranların ana problemi düşük proton iletkenlikleridir (Rodgers, 2007).

1966 yılında DuPont, Nafion® olarak adlandırılan perflorosülfonik asit membranı geliştirmiştir. Nafion® iki kat daha fazla proton iletkenliğine ve 10^4 - 10^5 saat arasında yaşam ömrü göstermektedir. Bugün polimer elektrolit membran yakıt pillerinde kullanılan standart membran Nafion®'dur (Rodgers, 2007).

Bir polimer elektrolit membranda bulunması istenen özellikler şöyle sıralanabilir;

1. Oksitleyicilere karşı dayanıklılıkları çok önemlidir. Membran, yakıt olarak saf hidrojen kullanmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) gibi maddelerle aktifliğini kaybetmektedir ve yakıt pilinde kullanılamaz hale gelmektedir (Rodgers, 2007).

2. Katyon değiştiren membran uzun süre sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık, yüksek basınç gibi çalışma koşullarına, strese dayanabilecek kadar mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Mekanik dayanıklılık, membranı oluşturan polimerin yapısına, iyon değişim kapasitesine ve iyon değiştiren aktif grupların çeşidine göre değişmektedir. Mekanik özellikler ve su taşınımı anahtar parametrelerdir. Su alımının dikkatli kontrolü, nemli ortamlarda membranın mekanik özelliklerinin düşürülmemesi ve şişmenin kötü etkilerinin azaltılması için kritiktir (Rodgers, 2007). İyon değiştiren grupların yüksek akım elde edebilmek için membranda fazla olması istenir, fakat yüksek iyon değiştiren grupların membran yapısında bulunması, yani membran üzerinde yüksek miktarda negatif kutup bulunması, membranın mekanik dayanıklılığını azaltmaktadır. Bu sebeple uygun membran belirlenirken bu faktörlerin optimum kombinasyonu belirlenmelidir (Gözütok, 2007). Proton iletkenliği ve su alımı iyon içeriğine dayanmaktadır. İyon içeriği, kuru membranın birim kütlesine düşen iyon ileticinin molar ekvivalenti ile karakterize edilmektedir ve iyon değişim kapasitesi; 1 gram polimerde miliekivalent biriminde protonların miktarı olarak tanımlanmaktadır. İyon içeriğinin artması, iyon iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır. Arttırılmış su içeriği, mekanik sağlamlık ve membran dayanımını düşürmektedir (Rodgers, 2007).

3. Katyon değiştiren polimer elektrolit membranda yapıyı oluşturan maddeler ucuz olmalıdır ve kolayca sağlanabilmelidir. Aynı zamanda membran üretim prosesi ucuz olmalıdır (Gözütok, 2007).

4. Hidrasyon Derecesi: Proton iletkenliği membranın hidrate olduğu dereceye bağlıdır. Bu nedenle daha iyi hidrasyon daha yüksek proton iletkenliği demektir. Ama çok aşırı hidrasyon

katotta su taşkınına sebep olmaktadır. Bu da kütle transferi direncine ve oksidasyon reaksiyon kinetiğinin azalmasına neden olmaktadır. Elektro-osmotik etki nedeni ile Nafion®' nun böyle bir sorunu bulunmaktadır. Elektro-osmotik etki katsayısı (EODC) hidrotasyonun bir ölçüsüdür. Proton başına taşınan su moleküllerinin sayısını vermektedir. Su içeriğinin bir fonksiyonudur. Nafion® 117 su buharı ile dengede olduğunda EODC yaklaşık 1, su içinde olduğunda ise 2.5'tir (Rauf, 2007).

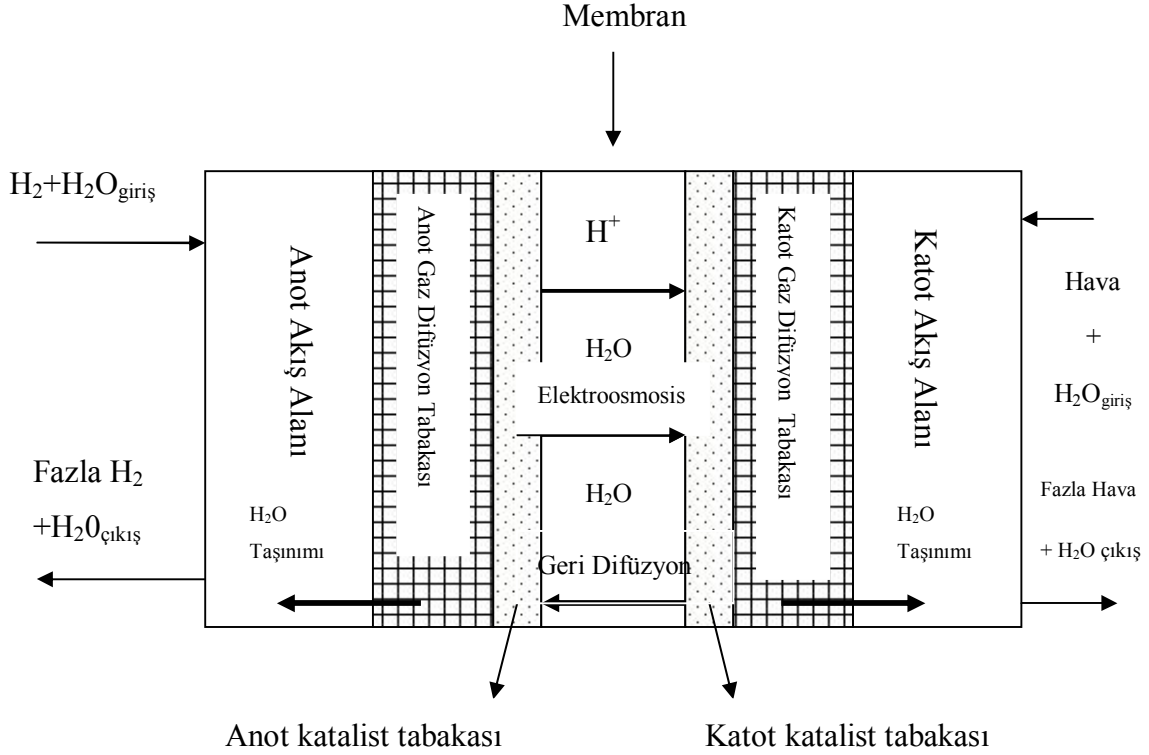
5. Kalınlık: Kalınlığın düşürüldüğü oranda yakıt by-pass sorunları sınırlanacaktır. Düşük membran kalınlığı, daha düşük maliyet ve daha hızlı hidrasyon sağlayacaktır (Rauf, 2007).
6. PEM yakıt pillerinde minimum özdirenç kayıplı yüksek akımları desteklemek için yüksek proton iletkenliği istenmektedir (Rauf, 2007).
7. Kuru ve hidrate durumlarda iyi mekaniksel özellikler istenmektedir (Isaacs-Sodeyo, 2008).
8. Yüksek sıcaklıklarda iyi su alımı istenmektedir.
9. Elektrolit, termal ve hidrolitik olarak stabil olmalıdır.
10. Yakıt taşınımına karşı direnç göstermelidir.
11. Uzun süre dayanıklılık gösterebilmelidir (Rauf, 2007).
12. Yakıt pili üretiminde elektrod, gaz difüzyon tabakası ve katalist tabaka ile (MEA olarak) birlikte üretilebilir olmalıdır (Isaacs-Sodeyo, 2008).

2.3 Membran Performansını Etkileyen Faktörler

İletkenlik; iyon değiştiren membranların kullanımını etkileyen en önemli özelliklerden biridir. İyon değiştiren membranların iletkenliğine etki eden birkaç faktör vardır. Bunların en önemlileri iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmıdır (Öğüt, 2005).

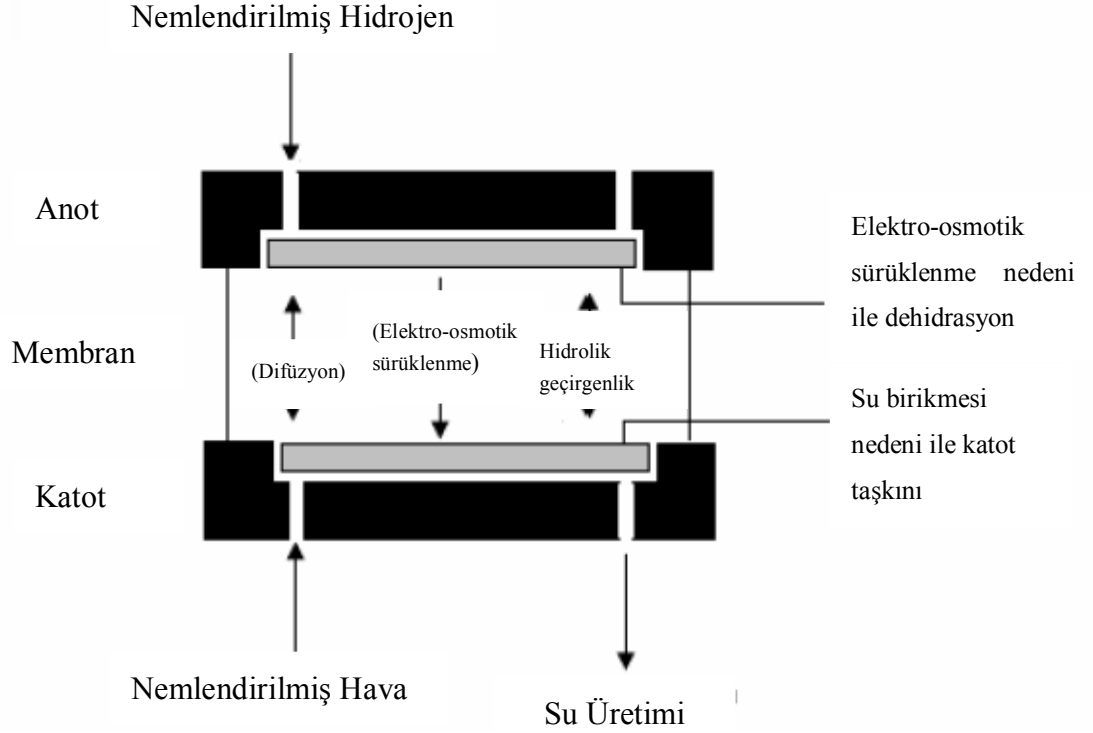
Su geçirgenliği; yakıt pilleri uygulamalarında su geçirgenliği verimi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Perflorosülfonik asit polimer membranlar yüksek proton iletkenliklerini korumak için yüksek su içeriğine ihtiyaç duymaktadır (Zhou, 2007). Uygun bir su yönetimi, membranın nemlendirilmesi ve katottaki su taşkınlarının önlenmesini içerir. Yakıt pili uygulaması süresince taşkın ve kurumun problem yaratması nedeni ile membran içine su alımı kontrolünün iyi anlaşılması çok önemlidir (Rahmathullah, 2008). Yakıt pillerinde su hareketi iki şekilde; elektro-osmotik sürüklenme ve geri difüzyon olarak

gerçekleşmektedir. Elektro-osmotik sürüklenme olayı anottan katoda doğrudur. Protonlar anottan katoda giderken bazı su moleküllerini de beraberlerinde taşırlar. Bu durumda özellikle yüksek akım yoğunluklarında katot iyi derecede ıslak olsa bile anot kuruyabilir [14].



Şekil 2.11 PEM yakıt pilinde su hareketi şeması [14]

PEM yakıt pilindeki su hareketi Şekil 2.11’ de gösterilmektedir. Katottaki su taşkınlarının önlenmesi için üretilen suyun uzaklaştırılma hızı önemlidir. Bu ise iyi bir hava akımıyla olur. Havanın sıcaklığı arttıkça taşıyabileceği su daha da hızlı artar, yani relatif nem düşer. Bu membran üzerinde olumsuz bir etki yapar. 60°C’ nin üzerinde çalışılması gerektiğinde elektrotlar, üretilen sudan çok daha fazlasını havaya transfer ederler. Bu nedenle hava yakıt piline girmeden önce nemlendirilir. Yakıt pilinde nemlendirici kullanmamak için, havanın stokiometrik oranı öyle ayarlanmalıdır ki, çıkış havası yaklaşık %100 relatif nemde olsun. Bunun için ıslaklığın pilin her yerinde dengede olması gerekir (Taner ve Eroğlu, 2008). Polimer elektrolit yakıt pilinde su taşınımı Şekil 2.12’de görülmektedir (Zhou, 2007).



Şekil 2.12 PEMYP’de su taşınımı (Zhou, 2007)

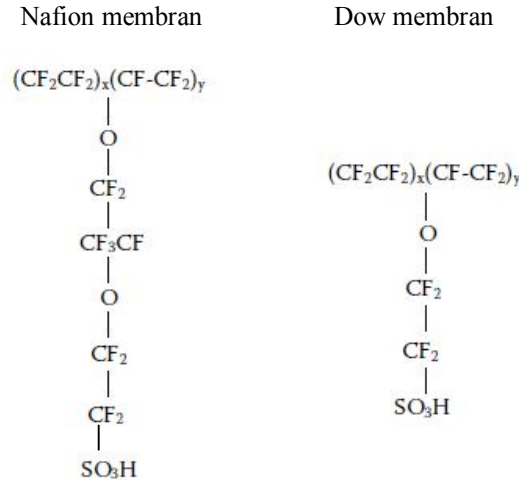
Yüksek akım yoğunluğunda çalışmada anot tarafı elektro-osmotik sürüklenme nedeni ile oluşabilecek dehidrasyondan kaçınmak için nemlendirilmelidir. Katot tarafında hava akımı içindeki suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Çünkü aktif katman su taşması olursa oksijenin katodik katmana difüzyonu yavaşlar. Katot performansı düşer. Ayrıca besleme gaz akımındaki yüksek su buharı basıncı ile toplam basıncın artırılması gerekir (Zhou, 2007).

Hidrate polimerlerin içinde su tutma; bağlı ve bağımsız olarak sınıflandırılmaktadır ve spektroskopik, kalorimetrik ve gravimetrik ölçümler ile belirlenmektedir. Bu sınıflandırma, polimer ile etkileşiminde suyun termodinamik geçişlerinin farkına dayanmaktadır (Rahmattullah, 2008).

Önemli konulardan biri de ısı yönetimidir. Genellikle % 40-50 verimlilikle 80 °C’de çalışma büyük miktarda ısı açığa çıkarmaktadır. Bu ısı stabil çalışma sıcaklığını korumak için soğutucu bir sistem ile uzaklaştırılmalıdır. Diğer taraftan PEMYP yığını 80 °C’deki ısı enerjisi geri dönüşüm için değerli değildir (Zhou, 2007). Su, pilde temas halindeki iyonların

sebepler olduğu elektro-osmotik geçişle ve pilin anot ve katot bölgelerinde oluşan konsantrasyon farkından dolayı difüzyon ile iletilir. PEMYP' de su transferinin önemi, göç eden iyonların suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu durum suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek direnç sebepleri olmaktadır (Satterfield, 2007).

PEM yakıt pillerinin kullanıldıkları alanlara göre farklı çalışma gereksinimleri bulunmaktadır. Bunun sonucu olarak farklı membran gereksinimleri ortaya çıkmaktadır. Otomobil uygulamaları yakıt pilinden fazla ısının uzaklaştırılması için radyatör teknolojisini kullanılması nedeni ile daha yüksek sıcaklıklar ve daha kuru çalışma şartları gerektirmektedir (Rodgers, 2007). Ticari olarak kullanılan Nafion® ve Dow membranlarının yapıları Şekil 2.13'de görülmektedir (Ion ve Loyalka, 2007).



Şekil 2.13 Nafion ve Dow polimer elektrolit membranlarının kimyasal yapıları
(Ion ve Loyalka, 2007)

2.4 İletim Parametreleri

2.4.1 Proton İletici Türleri

Proton iletici türleri esas olarak proton taşınımından sorumludur. Polimer elektrolit membran yakıt pillerinde (PEMYP) proton taşınımı için atomik seviyede yalnızca oksijen ve nitrojen uygundur. Bunun nedeni kimyasal stabilite ve oksijen ile nitrojenin protonlara uygun bağlanmasıdır. Muhtemel oksijenli proton iletici türleri su, oksijen anyonu, hidroksil anyonu, alkol, eter, ester, karboksilik asit, inorganik oksoasit ve oksijen içeren heterosikluslardır. Nitrojen içeren proton ileticiler arasında amonyak, amino grupları, nitrojen içeren

heterosikluslar bulundurmaktadırlar (Zhou, 2007).

1) Su (H₂O): Sulu çözeltilerdeki fazla protonların yüksek eşdeğer iletkenliği uzun bir süre kabul edilmiştir. Ancak, saf veya dop edilmiş buzun iyi proton iletkenliğine sahip olduğu belirlenmemiştir. Nafion ve sülfolanmış polimerler tamamen hidrate olduklarında, 100⁰C' nin altında yüksek proton iletkenliği sağlamaktadırlar (Zhou, 2007).

PEMYP çalışma koşullarında su molekülleri kimyasal olarak ve termal olarak stabildir. Ayrıca gaz akımından çok kolay sağlanabileceği gibi katot prosesinden de üretilebilir. Ancak sıcaklığın 100⁰C' nin üzerine çıkması, elektrolit membran içinde yüksek buhar basıncı, su moleküllerinin stabilitesini bozmaktadır. Yüksek sıcaklıkta su içeriğini korumak hidrate asidik polimerler kullanılan yüksek sıcaklık PEMYP' ler için çok önemli bir sorundur. Asiditenin, konsantrasyon ve asit gruplarının membran içinde hareketliliğinin artması ile düşük hidrasyon seviyelerinde yüksek proton iletkenliği mümkün olabilmektedir. Persülfonik polimerler yüksek su tutma kabiliyeti göstermektedirler (Zhou, 2007).

2) Fosforik Asit (H₃PO₄): Fosforik asit son derece viskoz bir sıvıdır. İlk olarak fosforik asit yakıt pillerinde (FAYP) kullanılmıştır. Fosforik asit yakıt pilleri 1960' larda geliştirilmiştir. İlk ticarileşen yakıt pili türüdür. Fosforik asit yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 150⁰C – 220⁰C aralığındadır (Zhou, 2007). Fosforik asit oldukça yüksek denge sabitleri Ka ve Kb açısından yaklaşık % 7.4' si yüksek derecede kendiliğinden çözünme (self-dissociation) göstermektedir. Bu nedenle proton iletici tür olarak davranış gösterir. Erime noktasında (T=42⁰C) fosforik asidin proton iletkenliği; $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ' dir (Zhou, 2007).

Yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran (PEM) olarak, H₃PO₄ dop edilmiş polibenzimidazolü (PBI) ilk olarak öneren ve geliştirenler Litt ve Savinell'dir (Zhou, 2007). PBI elyaflar (fiber) kompozit malzemelere yüksek mekanik mukavemet, stabilite ve asit absorplama kabiliyeti sağlamak için kullanılmaktadır.

Benicewicz'in grubu (Zhou, 2007) sol-jel prosesi olarak adlandırılan metod ile oluşturulan PBI-H₃PO₄ membranların iletkenliğinin en yüksek olduğunu belirtmiştir. Bunun nedeni,

yüksek sıcaklıkta membranların mekanik kayıpları olmadan birim PBI' a, H_3PO_4 ' ün molar oranının çok daha yüksek olmasıdır (Zhou, 2007).

Fosforik asit dop edilmiş (doped) membranlar $200^{\circ}C$ ' ye kadar yüksek sıcaklıklarda bile iyi performansa sahiptirler. Ayrıca, $120^{\circ}C$ 'de ve $150^{\circ}C$ 'de sürekli çalışma altında, PBI- H_3PO_4 bazlı PEMYP ömürleri sırası ile 3500 saat ve 500 saattir.

PBI- H_3PO_4 bazlı yüksek sıcaklık PEMYP' leri ve FAYP' lerinde performans azalması belirlenmiştir. Bunun nedeni platinyum katalistlerin kümeler oluşturmasıdır. Bunun sebebi de elektrotta karbon üzerinde platinyum kristallerinin geçişi ve yüksek sıcaklıkta fosforik asit içinde platinyum partiküllerinin ayrışması ve tekrar depolanmasıdır. PEMYP' ler çalışma sıcaklığı $100^{\circ}C$ ' nin altında olduğunda atmosferik basınçta katotta sıvı su üretilebilir. Bundan dolayı, sık açma-kapamalı çoklu termal çevrimler gerektiren otomobil uygulamaları için PBI- H_3PO_4 bazlı yüksek sıcaklık PEMYP' ler hala problemlidir (Zhou, 2007).

3) Heterosikluslar: Nitrojen içeren çeşitli türler arasında bazı heterosikluslar yüksek sıcaklık PEMYP' leri için proton taşınımı uygulamasına oldukça uygundur (Zhou, 2007). İmidazol, pirazol ve benzimidazol gibi nitrojen bazlı heteroksiklikler, dinamik hidrojen bağlama ve suyla aynı proton transfer mekanizması göstermektedirler (Martwiset ve ark. 2009).

2.5 Alternatif Polimer Elektrolit Membranlar

PVDF Membranlar

Min ve arkadaşları (2009), poli(viniliden florid-ko-klorotrifloroetilen)' e poli(stiren sülfonik asit) [P(VDF-ko-CTFE)-g-PSSA] aşılınmış membran ve çeşitli Zeolit 5A konsantrasyonu etkilerini incelemişlerdir. P(VDF-ko-CTFE)-g-PSSA aşılı kopolimeri % 47 PSSA içeriği ile atom transfer radikal polimerizasyonu ile üretilmiştir. Oda sıcaklığında % 7 wt Zeolit 5A içeriğinde proton iletkenliği 0.011 S/cm olarak belirlenmiştir. Zeolit 5A' nın ağırlık fraksiyonunun sıfırdan %10' a çıkarılması ile membranın su alımının % 234' ten % 125' e düştüğü tespit edilmiştir. Üretilen kompozit membranın $300^{\circ}C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda termal olarak stabil olduğu belirlenmiştir. Bu da membranın yüksek sıcaklık yakıt pili uygulamaları için uygun olduğu görülmüştür (Min ve ark. 2009).

Aromatik Polimer Yapılı Membranlar

Lee ve arkadaşları (2006), sodyum 5,5'-karbonilbis(2-fluorobenzenesulfonate)'ın, 2,2'-bi[2-(4-fluorofenil)benzoksazol-6]hekzafloropropan'a çeşitli oranları kullanılarak aromatik nükleofilik polikondenzasyon ile benzoksazole içeren sülfolanmış yeni poli(aril eter keton) membranları üretmişlerdir. Proton iletkenliği kompozisyona bağlı olarak 80°C ve % 95 relatif nemde 1.10×10^{-2} - 5.50×10^{-2} Scm⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Oluşturulan membranların mekanik ve kimyasal dirençlerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Lee ve diğerleri, 2006).

Hasegawa ve ark. (2007) poli(eter eter keton) (PEEK) filmin üzerine stiren monomerini ışın (radiation) ile aşılama metodu ile aşılama ve PEEK bazlı polimer elektrolit membran hazırlamışlardır. Aşılama zincirlerinde sülfonasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak proton iletkenliğinin 0.1 S/cm'den daha büyük olduğunu belirlemişlerdir. İyon değişim kapasitesini (IEC) ve proton iletkenliğini aşılama derecesi değişimine bağlı olarak sırası ile 1.2-2.9 mmol/g ve 0.03- 0.18 S/cm aralıklarında olduklarını tespit etmişlerdir (Hasegawa ve ark. 2007).

Polisülfon Membranlar

Yang ve ark. (2006), Poli(fenilen oksit) (PPO)'i sülfolama ajanı olarak klorosülfonik asit kullanarak sülfolanmışlardır. N-metil-2-pirolidin ve N,N-dimetilformamid ve N-metil-2-prolidin çözücülerini kullanarak membran olarak kullanmak üzere filmler üretmişlerdir. Üretilen membranların termal stabilite değerlerinin iyi olduğunu ve proton iletkenlik değerlerinin 1.16×10^{-2} S/cm olduğunu belirtmişlerdir (Yang, 2006).

Poli(arilen eter sülfon)'lar iyi termal ve mekanik özelliklere sahip termoplastik malzemelerdir. Bu polimerler iyi bilinen oksidatif ve hidrolitik stabiliteleri nedeni ile yakıt pillerinde kullanılmak için cazip görünmektedirler. Bu ailedeki polimerlerde tekrar eden temel birim değişimli olarak eter ve sülfon bağları ile ayrılmış fenil halkalarıdır. Bazı poli(arilen eter sülfon)'lar 2-propiliden ve hekzaflorinated 2-propiliden gibi ilave boşluklar içermektedirler. Random sülfolanmış poli(arilen eter sülfon)'ları sülfolanmış monomerler ile direk kopolimerizasyon yöntemi ile sentezlediklerinde iyon değiştirme kapasiteleri (IEC) 0.4- 2.2

meq/g arasındadır. Bu polimerler 30 °C 'nin altında ve % 100 relatif nemde 0.01-0.16 S/cm aralığında proton iletkenliği göstermektedirler. Ancak yüksek sülfonlama seviyelerinde çok aşırı şişme göstermektedirler. Bu durumu iyileştirmek için çeşitli çapraz bağlama yöntemleri denenmektedir (Zhou, 2006).

Florlanmış Membranlar

Kongkachuichay ve Pimprom (2008) Nafion polimer matriks içine zeolit ekleyerek polimer elektrolit membran yakıt pilleri için Nafion zeolit kompozit membranlar sentezlemişlerdir. Zeolit olarak Analcime ($\text{Na}_{16}\text{Si}_{32}\text{Al}_{16}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$) ve Faujasite ($\text{Na}_{56}\text{Si}_{36}\text{Al}_{56}\text{O}_{384}\cdot 250\text{H}_2\text{O}$) kullanmışlar ve su tutma, iyon değiştirme kapasitesi, hidrojen geçirgenliği ve proton iletkenliği testlerini uygulamışlardır. Sonuç olarak, kompozit membranların fizikokimyasal özelliklerinin saf Nafion membranından çok daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Üretilen kompozit membranlarda maksimum proton iletkenliği Nafion/Analcime için (%15) 80°C' de 0.4373 S/cm olarak belirlenmiştir. Bu değer saf Nafion'un (80 °C'de 0.0642 S/cm) 8 katıdır. Analcime'in verimliliğinin Faujasite'ten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Kongkachuichay ve Pimprom, 2008).

Moster ve Mitchell (2009), polimer elektrolit membran çalışmalarında Nafion/seramik nanokompozitini hazırlamışlardır. Seramik olarak zirkonyum fosfat seramiğini kullanmışlardır. Oluşturdukları membranın su alımının ticari Nafion membranlarına göre daha yüksek olduğu ancak, proton iletkenliğinin düşük olduğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte zirkonyum fosfatın partikül boyutu küçüldükçe ve dağılımı iyileştirildikçe iletkenlik değerinin arttığı gözlenmiştir (Moster ve Mitchell, 2009).

Poliimid Membranlar

Yin ve arkadaşları (2006), sülfolanmış poliimid (SPI) oligomerler ve triamin monomerlerin in situ çapraz bağlanması ile yeni proton iletken iyonomerler geliştirmişlerdir. SPI oligomerlerin 1,3,5-tris(4-aminofenoksi)benzen çapraz bağlayıcısı ile çapraz bağlanması ile üretilen membranların su stabiliteilerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, suda 120°C' de 0.2-0.3 Scm^{-1} ve %50 relatif nemde 0.02-0.03 Scm^{-1} değerinde yüksek proton iletkenliği tespit edilmiştir. Bütün dallanmış/çapraz bağlanmış sülfolanmış polimidler hiçbir organik çözücü ile

çözülemezler (Yin ve diğerleri, 2006).

Stirensülfonik Asit Membranlar

Stirenin sülfolanması, polimer ana yapıya asidik fonksiyonilite kazandırmak için kullanılmaktadır. İki şirket bu yaklaşım ile üretmiş olduğu membranları ticarileştirmiştir. Şirketlerden biri olan Ballard'ın BAM polimer elektrolit membranları ve diğer şirket Dias Analitik Şirketi'nin Sülfolanmış poli(Stiren)-blok-(Etilen-ko-Butilen)-blok-sülfolanmış poli(stiren) (sSEBS) blok kopolimerleridir. SEBS membranlar alifatik yapılarından dolayı daha düşük proton iletkenliğine ve kimyasal stabiliteye sahipken, BAM membranlar Nafion ile aynı iletkenliğe ve kimyasal stabiliteye sahiptirler. Ancak bu durum yalnızca 60°C' nin altında sıcaklık gerektiren taşınabilir uygulamalar için geçerlidir. Bu tür membranlara başka bir örnek olarak stiren sülfonik asit makromonomerlerinin, polistiren ana yapıya ve poliakrilonitrile aşılınması ile elde edilen membranlar gösterilebilir (Isaacs-Sodeye, 2008).

Poli(benzimidazol) (PBI) Membranlar

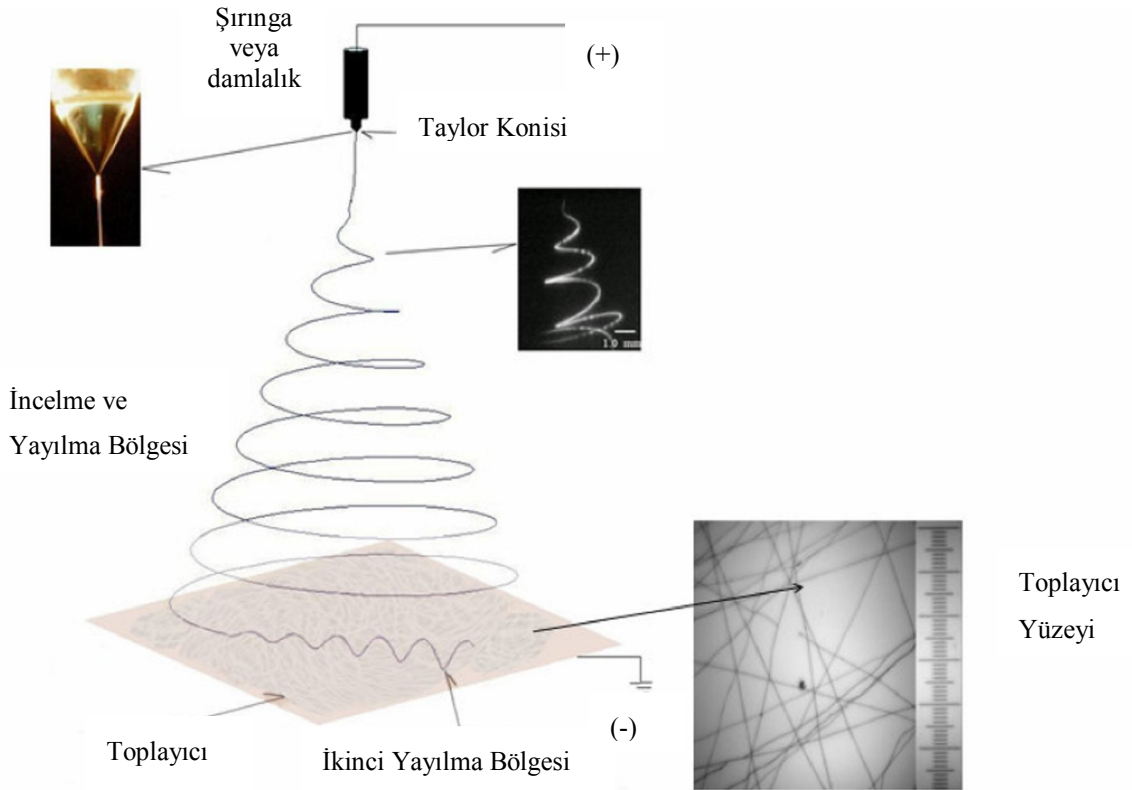
Poli(2,5-benzimidazol), polibenzimidazol ailesinin en kolay sentezlenen en basit üyesidir. Fosforik asit ile doplama ve sülfalama yöntemleri ile proton iletkenliği kolaylıkla arttırılabilmektedir (Romero ve Asensio, 2005).

Asit doplama aralığı her tekrar birimi için 2-5.6 mol fosforik asit (H₃PO₄)'dir. Aktivasyon enerjisi 17-25 kJ/mol aralığındadır (Jensen ve diğerleri, 2005). PBI membran 10 gün boyunca asit çözeltisi içerisinde tutulmuştur ve testler oda sıcaklığında yapılmıştır. Yapılan uygulamada sülfürik asit çözeltisi konsantrasyonu yüksek olmakla birlikte proton iletkenliği önemli derecede yüksek olduğu belirlenmiştir (Kim ve Lim, 2004).

3. ELEKTRODOKUMA (ELEKTROSPINNING)

Elektro-üretim, sıvılar üzerine elektrik alan kuvveti uygulayarak, onları başka bir noktaya, yapı ve boyutu değiştirerek transfer etmektir.

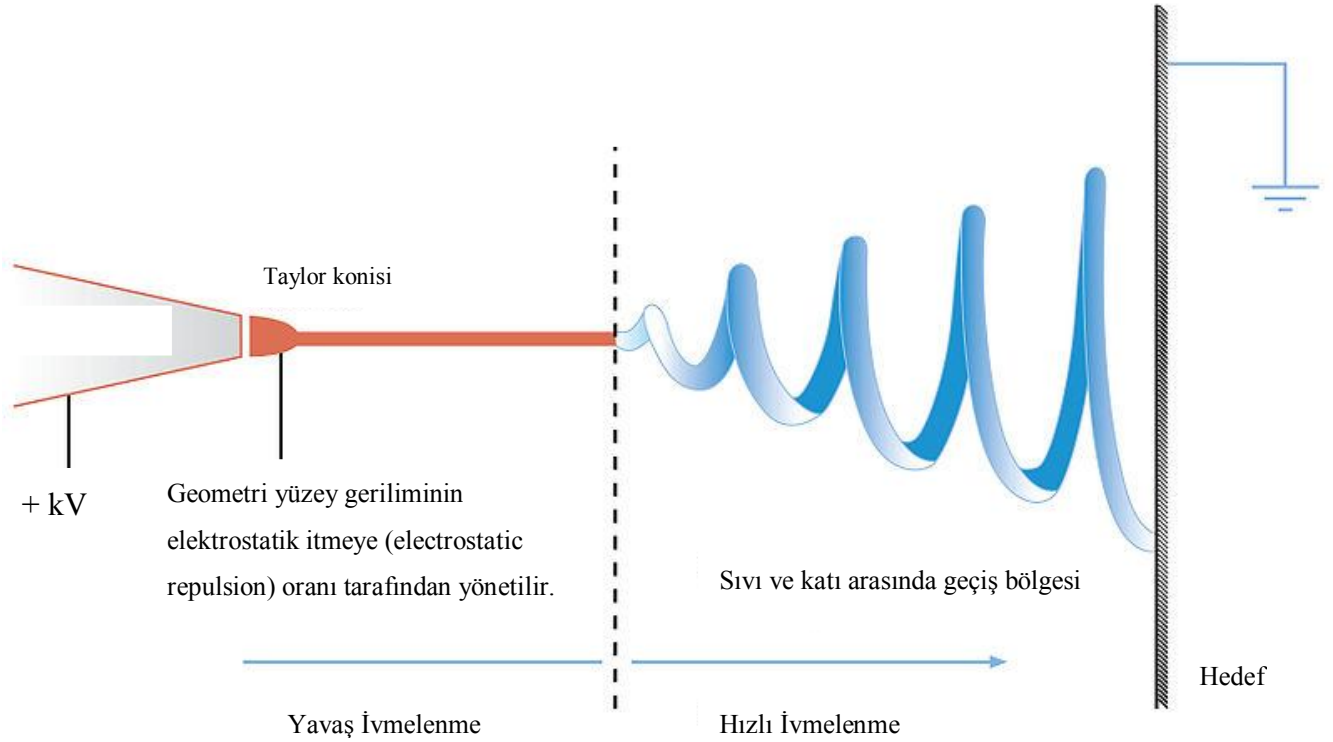
Geleneksel polimer lif üretim sistemleri; eriyikten çekim, çözültiden çekim ve jel halinden lif üretimi işlemlerini kapsar. Bu metodların ortak özelliği mekanik bir şekilde eriyik polimeri ya da çözeltiyi düselerden geçirip, daha sonra çekme işlemine tabi tutarak lif elde etmektir. Bu sistemlerle 50-500 mikron çap aralığında lifler üretilebilmektedir [15].



Şekil 3.1 Elektrodokuma yöntemi şematik gösterimi [1]

Elektrodokuma (electrospinning) yöntemi ise, yüksek elektrostatik alana maruz bırakılan polimer çözeltisinin yüksek voltajda elektrik ile yüklenerek ayrışma ve incelme gösterip, çok ince (nano boyutta) fibril yapılar oluşturması şeklinde özetlenebilir. Bu yöntemde, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi en basit şekliyle bir polimer çözeltisi şırınga içine konur ve bu şırıngadan belirli bir mesafe uzağa da toplayıcı metal bir plaka yerleştirilir. Yüksek gerilim sağlayacak güç kaynağının artı ucu şırınganın metal olan ucuna bağlanırken, toplayıcı plaka da topraklanır. Böylece şırınga ve toplayıcı plaka arasında yüksek bir elektrik alan elde edilmiş olur. Güç kaynağı tarafından sağlanan gerilim arttırıldıkça, yeterince yüksek bir

değere ulaşan elektrik alan kuvvetleri çözelti üzerindeki viskoelastik ve yüzey gerilimi kuvvetlerini yener ve polimer molekülleri bir jet halinde şırıngadan toplayıcıya doğru taşınır. Toplayıcıda biriken lifler incelendiğinde, gözle görülemeyecek derecede hızlı bir şekilde gerçekleşen bu olayla mikron altı çaplara sahip liflerin üretildiği görülmektedir. Elektrodokuma (elektrospinning) olayı sırasında ister jet benzer yüklerin etkisiyle ayrışma gösterebilir, ister toplamda uzun bir yörünge takip ederek incelmış bir jet olsun, sonuçta toplayıcı plaka üzerinde nanoboyutta çaplara sahip liflerin oluşturduğu nanofiber ağı bulunmaktadır. Nanofiberlerin elektrodokuma yönetimi ile oluşumu şematik olarak Şekil 3.2’de görülmektedir [15].



Şekil 3.2 Nanofiber oluşumunun şematik gösterimi [15]

Nanofiberler, genel olarak bir mikrondan daha düşük çapa sahip olan lifler olarak tanımlanmaktadır. Nanofiberlerden oluşan yüksek yüzey alanına sahip ve gözenekli yüzeyler, farklı özellikleri sebebiyle pek çok alanda kullanım olanağına sahip olmaktadır [16]. Bu parametreler son polimer nanofiberinin morfolojisine etki eder. Lif çapı bu parametrelerle istenilen şekilde ayarlanabilir [17].

Nanofiberlerin endüstriyel imalat maliyetleri çok düşüktür. Birim makine üretim maliyetleri çok düşüktür, enerji maliyetleri çok düşüktür, işçilik maliyetleri çok düşüktür, hammadde maliyetleri çok düşüktür, katma değeri çok yüksektir [1].

3.1 Elektrodokuma Yöntemi Parametreleri

Elektrodokuma yöntemini parametreleri; çözelti özellikleri, kontrollü değişkenler ve ortam parametreleri olmak üzere üç bölümde incelenmektedir.

A- Çözelti özellikleri,

- Konsantrasyon/viskozite
- Dielektrik özellikler
- Yüzey gerilimi

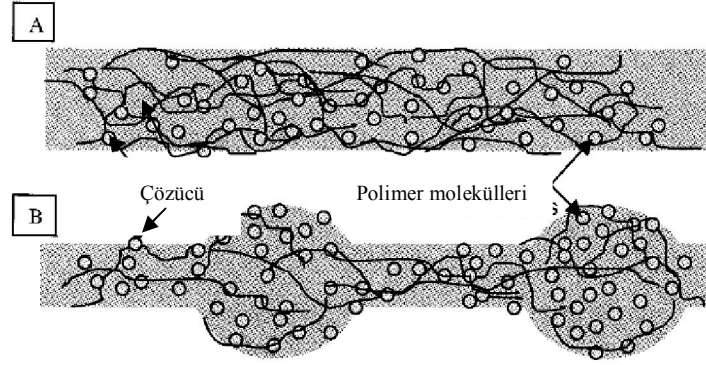
B- Kontrollü değişkenler,

- Voltaj/elektrik alan/yük yoğunluğu
- Kapiler içindeki hidrostatik basınç
- Besleme hızı

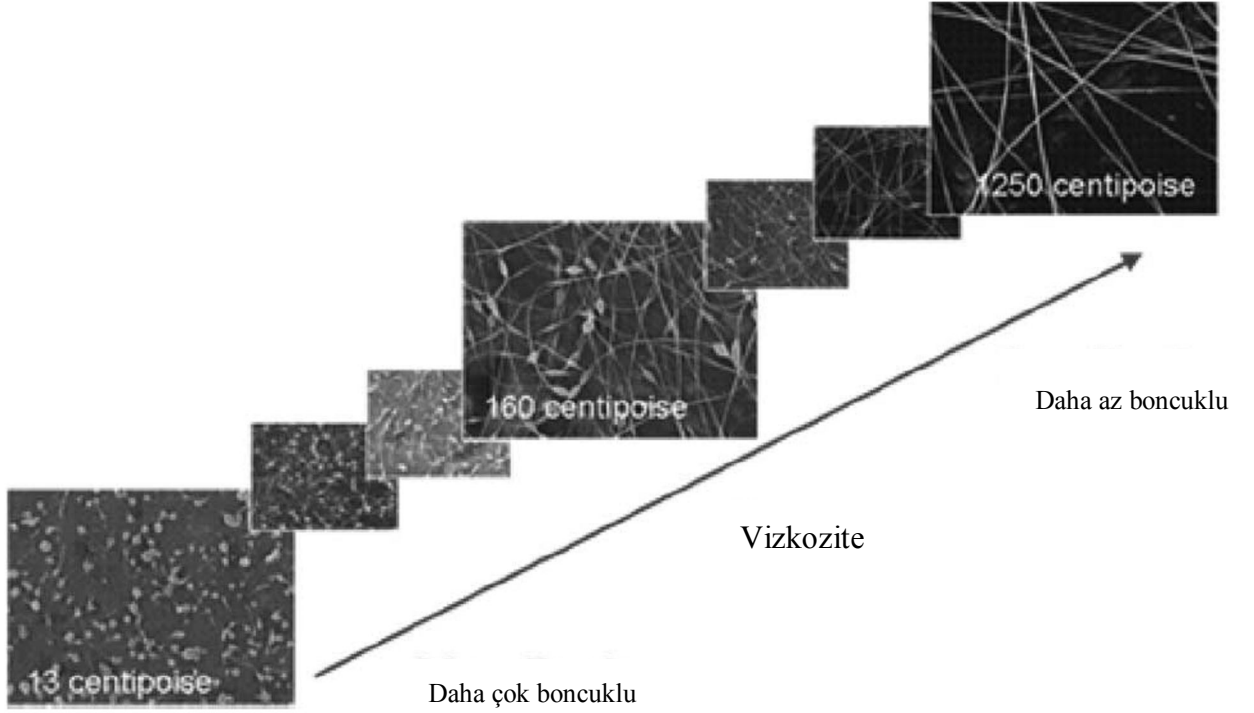
C-Ortam parametreleri,

- Sıcaklık
- Nem
- Hava akımıdır [16].

Konsantrasyon/viskozite; elektrodokumanın başlangıcında yüklü polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yenmesi gerekmektedir. Çözeltide serbest çözücü moleküllerinin konsantrasyonu yüksek olduğunda çözücü molekülleri yüzey gerilimi nedeni ile toplanarak küresel bir şekil oluşturmak için büyük bir eğilim gösterirler (Ramakrishna ve diğerleri, 2005).



Şekil 3.3 A-Yüksek viskozitede, çözücü molekülleri polimer molekülleri ile karışmış durumdadır. B-Düşük viskozitede, çözücü molekülleri yüzey gerilimi etkisi altında toplanma eğilimi (Ramakrishna ve diğerleri, 2005)



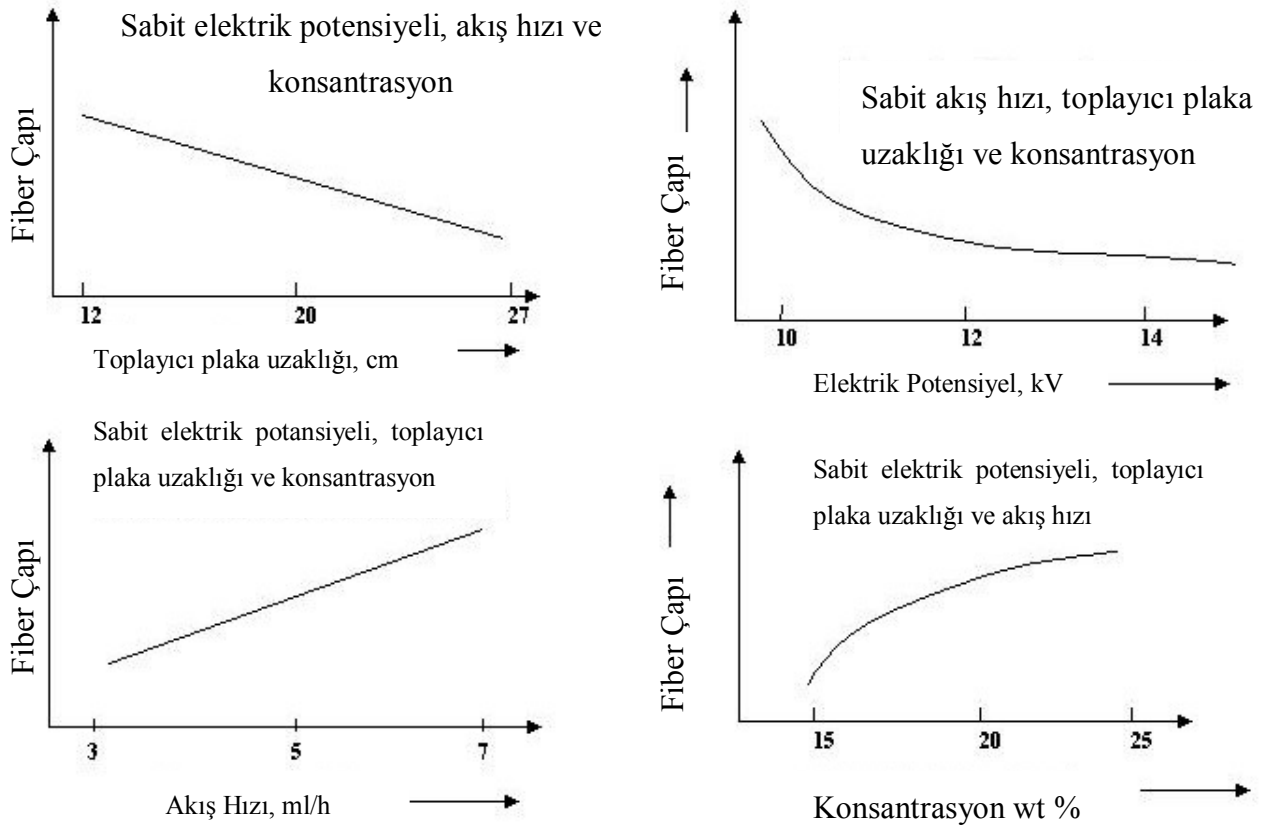
Şekil 3.4 Farklı konsantrasyonlardaki polimer çözeltilerinden oluşturulan nanofiberlerin SEM fotoğrafları (Huang ver ark. 2003)

Nanofiber yapısına viskozitenin etkisi Şekil 3.4' te görülmektedir. Viskozite düştükçe fiber yapı bozularak daha çok boncuk oluşumu gözlenirken, viskozite arttıkça boncuklanma azalarak fiber yapı daha düzenli bir yapı oluşturur. Uygulanan voltajın, akış hızının, toplayıcı plakaya olan uzaklığın ve viskozitenin nanofiber morfolojisi üzerindeki etkisi Çizelge 3.1'de görülmektedir.

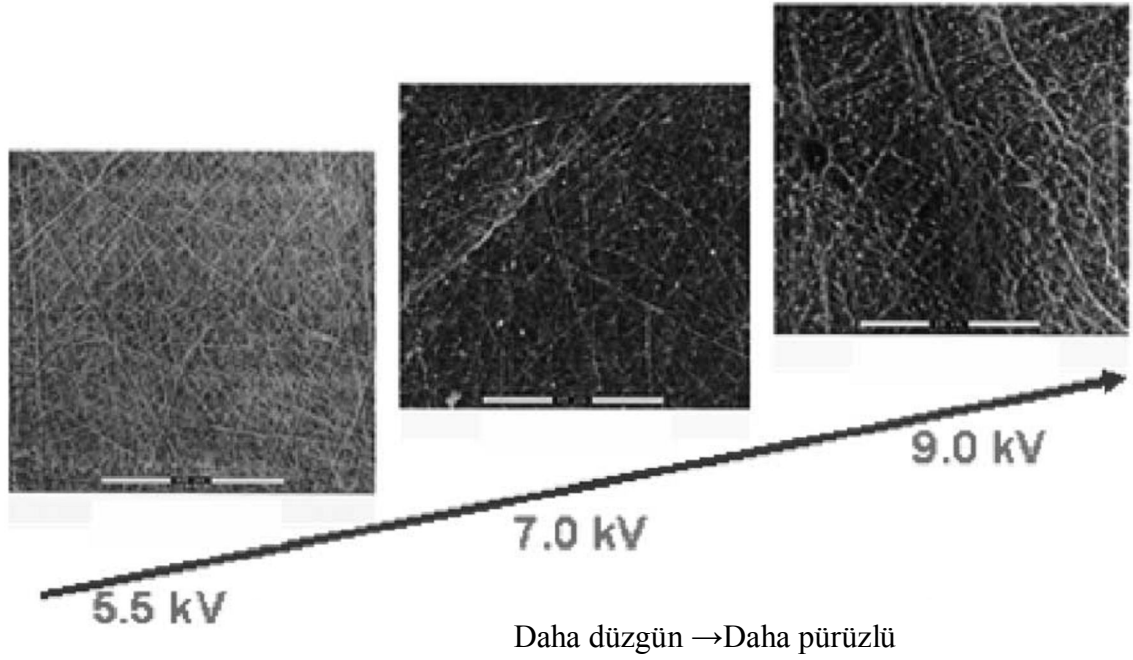
Çizelge 3.1 Fiber morfolojisinde parametrelerinin etkileri (Recum ve Still, 2008)

Parametre	Nanofiber Morfolojisine Etkisi
Uygulanan Voltaj \uparrow	Başlangıçta Fiber Çapı \downarrow , Daha Sonra \uparrow
Akış Hızı \uparrow	Fiber Çapı \uparrow (Akış hızı çok yüksek olursa boncuklu morfoloji meydana gelir.)
Toplayıcıya Olan Uzaklık \uparrow	Fiber Çapı \downarrow (Toplayıcıya çok uzak olduğunda boncuklu morfoloji meydana gelir.)
Polimer Konsantrasyonu (viskozite) \uparrow	Fiber Çapı \uparrow (Optimal aralık içinde)

Nanofiber çapında proses parametrelerinin etkileri grafiksel olarak Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Nanofiber çapında proses parametrelerinin etkileri [18]



Şekil 3.6 Farklı voltaj uygulamalarında nanofiberin SEM fotoğrafları (Huang ve ark. 2003)

Nanofiber çapında proses parametrelerinin etkileri Şekil 3.5'te görülmektedir [18]. Uygulanan voltajın artırılması ile nanofiber ağı yüzeyinin daha pürüzlü olduğu ve düşük voltajlarda daha düzgün bir yapı elde edildiği Şekil 3.6'da görülmektedir (Huang ve ark. 2003).

Taylor Konisi

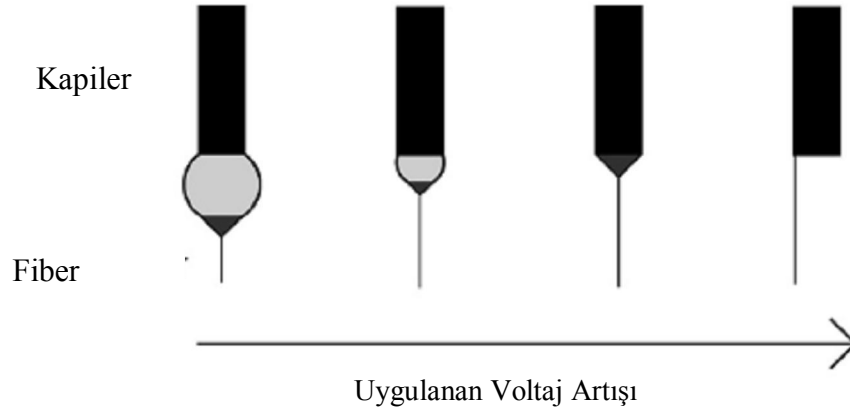
Elektrodokuma polimer çözeltisini çekmek için bir kapiler ve bir kollektor arasına bir elektrik alanı uygulanır [17].

Sıvının yüzeyinde bir elektriksel yüklenme meydana getirilmekte ve yüzey gerilimine zıt yönde bir kuvvet oluşmaktadır. Sıvının yüzeyinde bir elektriksel yüklenme meydana getirilmekte ve yüzey gerilimine zıt yönde bir kuvvet oluşmaktadır. Elektriksel alanın şiddeti arttığında düze ucundaki yarı küresel haldeki sıvı, konik bir şekil oluşturacak şekilde uzamaktadır. Bu konik şekil, literatürde "Taylor Cone" (Taylor Konisi) olarak geçmektedir. Elektriksel kuvvet yüzey gerilimini yendiği anda elektriksel olarak yüklenmiş polimer jeti hızla düzeden dışarıya doğru yönelmekte ve aynı elektriksel yüke sahip partiküllerin birbirini itmesi ilkesinden hareketle de, polimer jeti çok ince lifler halinde ayrılarak metal bir plaka üzerine düşmektedir [16]. Son olarak çözücü buharlaşır veya eriyik katılaşır [17]. Elektrodokuma esnasında oluşan bir Taylor konisi Şekil 3.7'de görülmektedir [19].



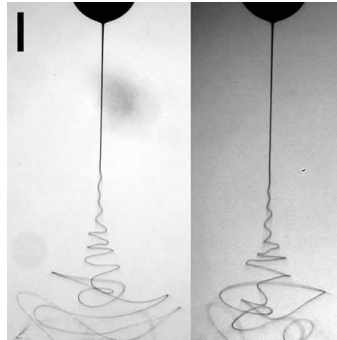
Şekil 3.7 Taylor konisi [19]

Uygulanan voltajın artması ile çıkarılan fiber jet oluşumu Şekil 3.8’de görülmektedir. Yüksek voltaj uygulamalarında Taylor konisinin yapısı bozulmaktadır. Düşük voltaj uygulamalarında boncuk oluşumu nedeni ile Taylor konisinin yapısı yine bozulmaktadır.

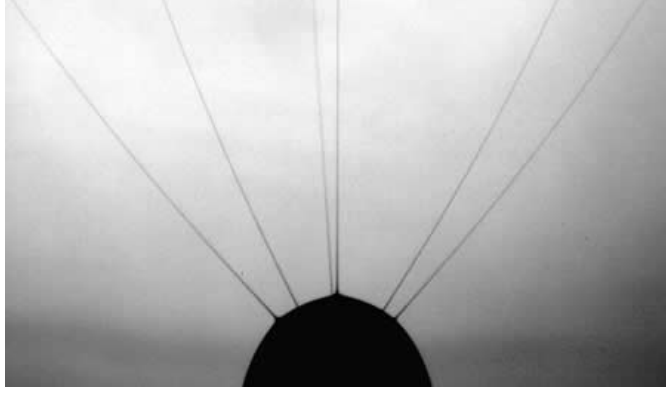


Şekil 3.8 Voltaj artışına göre Taylor konisi yapıları (Recum ve Stil, 2008)

Jet detaylarının uzak mesafe mikroskopları ile gözlemlenmesi ile elde edilen görüntüler Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da görülmektedir. İki elektrodokuma jetinin hareketleri Şekil 3.9’da görülmektedir. Bu iki görüntü, iki ayrı 10 Mpiksel dijital SLR kamera kullanılarak 2 mikro saniyede bir özel hızlı flaş ile kıvrımların hareketi hızlıca dondurulmuştur [20].



Şekil 3.9 İki elektrodokuma jetinin toplayıcı plakaya ulaşmadan önceki geometrileri [20]



Şekil 3.10 Elektrodokuma anında bir elektrik yüklü damladan birden çok jet oluşumu [20]

4. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada 7 farklı içerikli nanokompozit nanofiber yapıda polimer elektrolit membran geliştirilmiştir. Oluşturulan membranların kodları aşağıdaki gibidir;

- Nanofiber A
- Nanofiber B
- Nanofiber C
- Nanofiber D
- Nanofiber E
- Nanofiber F
- Nanofiber G

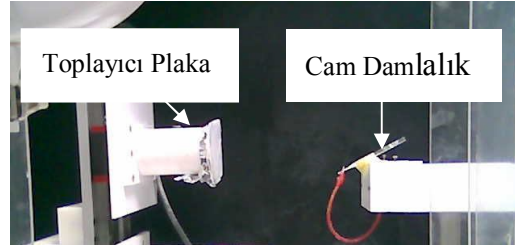
4.1 Elektrodokuma Yöntemi ile Polimer Elektrolit Membran Oluşturulması

Elektrodokuma işlemi cam damlalık ve Gamma ES 30 modeli yüksek voltaj güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek voltaj güç kaynağı Şekil 4.1'de görülmektedir. Kullanılan güç kaynağı Gamma ES 30 model yüksek voltaj güç kaynağıdır. Polimeri yüksek voltajda elektrik ile yükleyerek pozitif yük kazandırmak için cam damlalık kullanılmıştır. Elektrodokuma sisteminde pozitif yüklü damlalık ve toplayıcı plaka resmi Şekil 4.2'de görülmektedir. Elektrodokuma sırasında meydana gelen nanofiberlerin şematik görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir.

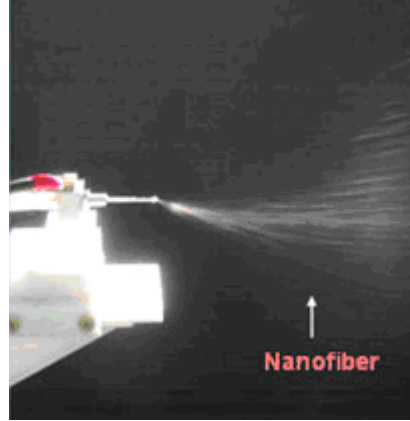


Şekil 4.1 Gamma ES 30 model güç kaynağı

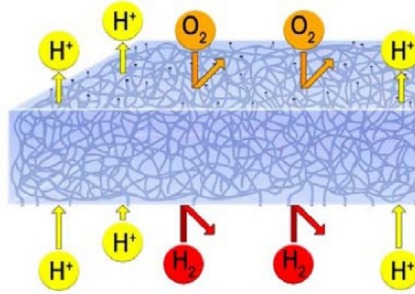
Güç kaynağı özellikleri; Gamma ES30 modeli yüksek voltaj güç kaynağı, 5 Watt, 0-30 kV.



Şekil 4.2 Elektrodokuma sisteminde pozitif yüklü damlalık ve toplayıcı plaka



Şekil 4.3 Elektrodokuma esnasında oluşan nanofiber yapılar [30]



Şekil 4.4 Elektrodokuma yöntemi ile üretilen membran yapının polimer elektrolit membran olarak işleyişinin şematik görünümü (Pintauro ve diğerleri, 2008)

Elektrodokuma yöntemi ile üretilen membranın polimer elektrolit membran olarak görev yapabilmesi için olması gereken işleyiş şematik olarak Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi nanofiber ağı yapının sadece H^+ protonlarını geçirmesi, anot ve katot tarafından yakıt piline beslenen oksijen (O_2) ve hidrojen (H_2) gazlarını geçirmemesi istenir.

4.2 Karakterizasyon Yöntemleri

4.2.1 Su tutma

Membranlarda su tutma kapasitesinin yüksek olması beklenir. Çünkü nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Bu yöntemle göre membranlar belirli bir süre su içerisinde bekletilir. Alınan kuru tartım ve ıslak tartımlar arasındaki farktan su tutma kapasitesi (4.1) eşitliğinde verilen eşitlik ile hesaplanır.

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.2 Şişme

Membran numunelerinin su tutma esnasında şişme meydana gelip gelmediği incelenir. Membran katot tarafında sürekli su ile karşılaşacağından bu özelliğin belirlenmesi önemlidir. Membranda şişme gözlenirse difüzyon direnci artacağından verim düşer. Bu nedenle şişme özelliği istenmeyen bir durumdur (Şahin, 2007).

4.2.3 Empedans analizleri

Proton iletkenlik testleri daha zahmetli ve uzun süren tek yakıt pili testlerine geçmeden önce membranları birbirleri ile ve Nafion ile karşılaştırabilmek açısından çok önemlidir. Proton iletkenliği (S/cm) elektrokimyasal empedans spektrometrisi (EIS) yöntemiyle ölçülebilmektedir. Son yıllarda bu yöntem hem yakıt pilinin tamamının hem de yalnızca membranın incelenmesi ve karakterize edilmesi için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi malzemelerin elektrokimyasal ve ara yüzey özelliklerini belirleyen yeni ve güçlü bir karakterizasyon yöntemidir. İletkenlik değeri S/cm biriminde empedans analizleri ile belirlenmektedir.

EIS yöntemiyle proton iletkenliği ölçümünde hücreye farklı frekanslarda belirlenen bir alternatif akım (AC) voltajı uygulanır ve akımdaki değişim gözlenir. Buna dayanarak

hesaplanan empedansın reel kısmı direnci vermektedir. Bu dirençten (R^*), membrandaki iletkenliğin sadece iyonik iletkenlik olduğu varsayımı yapılarak, yüzeysel (in-plane) 4 proflu elektrokimyasal empedans ölçüm yöntemi için proton iletkenliği (σ) hesaplamalarında kullanılan (4.2) eşitliği ile proton iletkenliği hesaplanır (Eroğlu, 2008).

$$\sigma = \frac{L}{R^* \times A} = \frac{L}{R^* \times W \times T^*} \quad (4.2)$$

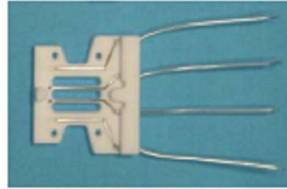
L = İki prop arasındaki mesafe (cm)

R^* = Ölçülen direnç (ohm)

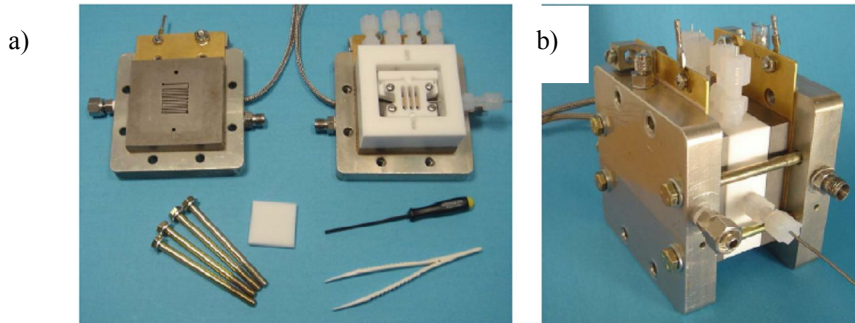
W = Numunenin eni (cm)

T^* = Numunenin kalınlığı (cm)

Empedans ölçümünde membranın yerleştirilerek ölçümün yapıldığı aparatın resmi Şekil 4.5’de verilmiştir. Ölçüm yöntemimiz 4 proflu elektrokimyasal empedans ölçümü olduğu için aparatın 4 adet prob çıkışı bulunmaktadır.



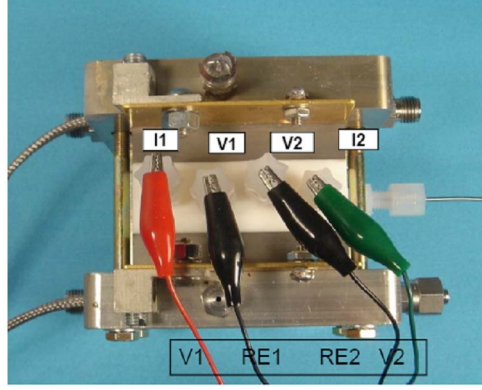
Şekil 4.5 Empedans ölçümü için membran numunesinin yerleştirildiği aparat [32]



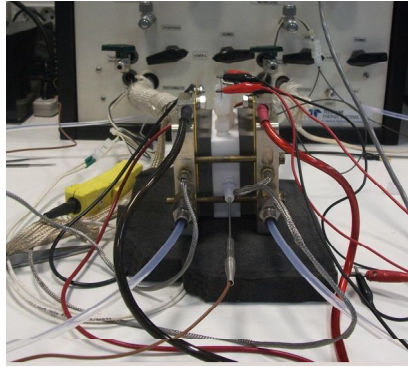
Şekil 4.6 a) Empedans ölçümü için gerekli aparatlar, b) Test hücresinin içine membran yerleştirilerek kapatılmış durumu [32]

Empedans ölçümleri için kullanılan hücre elemanları ve yapısı ve empedans ölçümü için içerisine membran numunesi yerleştirilerek teste hazır halde bulunan test hücresi Şekil 4.6'da görülmektedir.

Empedans test hücresinin elektriksel bağlantıları Şekil 4.7'de görülmektedir. En sağ ve en soldaki proplar akım propları, ortadaki iki prop ise referans prop bağlantılarıdır.

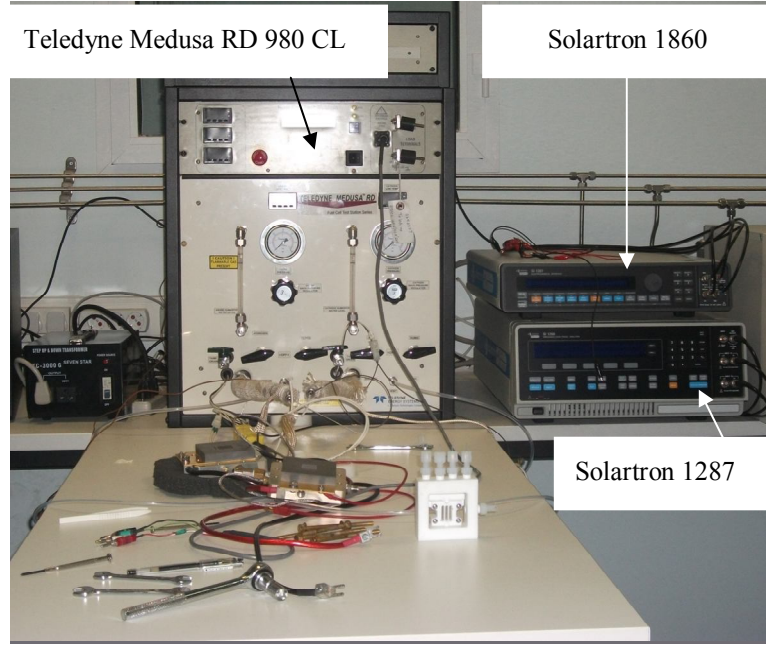


Şekil 4.7 Empedans test hücresinin elektronik bağlantısı [32]



Şekil 4.8 Empedans test hücresinin tüm bağlantılarının yapılmış hali

Empedans ölçümü için test hücresinin nitrojen gaz girişleri, nemlilik giriş çıkışları ve tüm elektriksel bağlantısının yapılmış halinin görüntüsü Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.9 Empedans ölçümü test sistemi

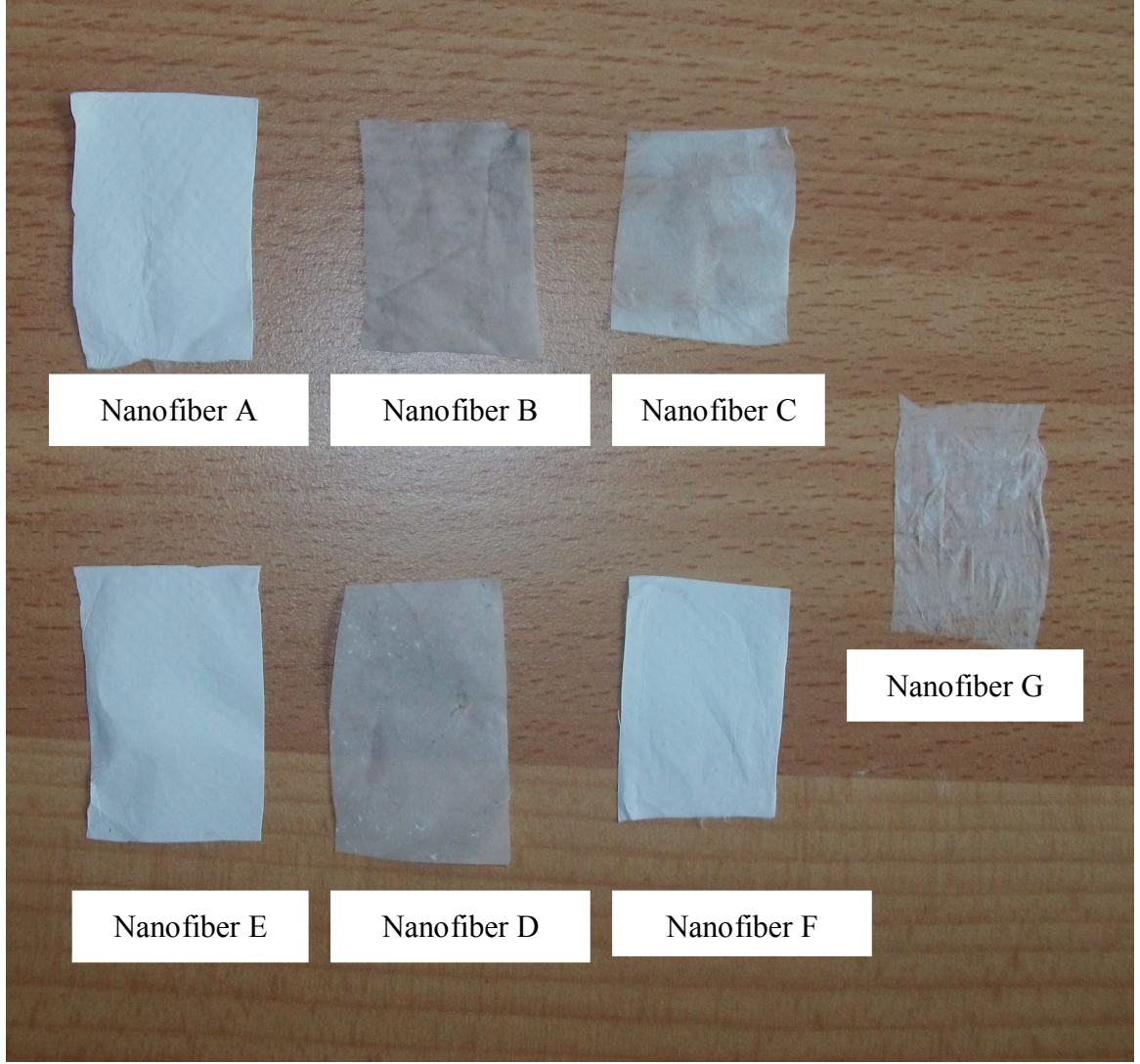
Ayrıca relatif nemlilik, sıcaklık değerleri ve akım ile ilgili ayarlamalar için Şekil 4.9'da görülen Teledyne Medusa RD 980 CL ve Solartron 1860 ve Solartron 1287 kombinasyonu kullanılmıştır. 100 mV AC akımı, 0,1V potansiyel ve 0,1Hz-10000 Hz frekans aralığında çalışılmıştır.

4.2.4 SEM analizi

Elde edilen membran yapıları nanokompozit nanofiber yapıda olduğu için SEM analizi önem taşımaktadır. Hazırlanan membran numuneleri altın ile kaplanıp TÜBİTAK'ın Jeol JSM 6335F SEM cihazında 1000 büyütme yapılarak incelenmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen numuneler Şekil 5.1’de görülmektedir. Nafion membranı saydam bir görüntüye sahip olmasına rağmen elektrodokuma yöntemi ile elde edilen membranlar beyaz opak veya yarı saydam bir görüntüye sahiptir.



Şekil 5.1 Membranların görünüşleri

Oluşturulan membranların kalınlıkları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Elde edilen membranların kalınlıkları 25 μm ile 7 μm arasında değişmektedir. Nanofiber F membranı; 25 μm ile en büyük kalınlığa sahip membrandır. Nanofiber G membranı 7 μm kalınlığı ile en ince membrandır. Polimer elektrolit membranlar için kalınlık çok önemli bir değerdir. Çünkü kalınlık arttıkça proton iletkenlik değeri düşmektedir. Proton iletkenlik değerinin yüksek olması kalınlık ile yakın ilişkilidir. Elektrodokuma yöntemi ile işlem süresi istenilen aralıkta belirlenerek çok ince veya kalın ağ yapıda polimerik malzemeler üretilebilmektedir. Bu nedenle elektro

dokuma yöntemi polimer elektrolit membranların geliştirilmesi üzerinde çok çalışmalar yapılabilecek bir alandır.

Çizelge 5.1 Membran kalınlıkları

Membran İçeriği	Kalınlıklar(μm)
Nanofiber A	10
Nanofiber B	9
Nanofiber C	9
Nanofiber D	9
Nanofiber E	18
Nanofiber F	25
Nanofiber G	7

5.1 Su Tutma Kapasitesi

Protonların anottan katoda iletilmesi için membranın yeterli miktarda su alması gerekir. Suyun gerekli miktardan az olması membran kuruluşuna neden olur. Fazla su ise katotta su taşkınlarına sebep olur. Bu durumda oksijen gazının gaz difüzyon tabakalarındaki gözeneklerden geçişi engellenir (Taner ve Eroğlu, 2008). Membranların su tutma kapasiteleri Çizelge 5.2’de görölmektedir.

Çizelge 5.2 Membranların su tutma kapasiteleri

Membran İçeriği	Su Tutma Kapasitesi %
Nanofiber A	70
Nanofiber B	80
Nanofiber C	83
Nanofiber D	95
Nanofiber E	40
Nanofiber F	75
Nanofiber G	50

5.2 Şişme Özelliği

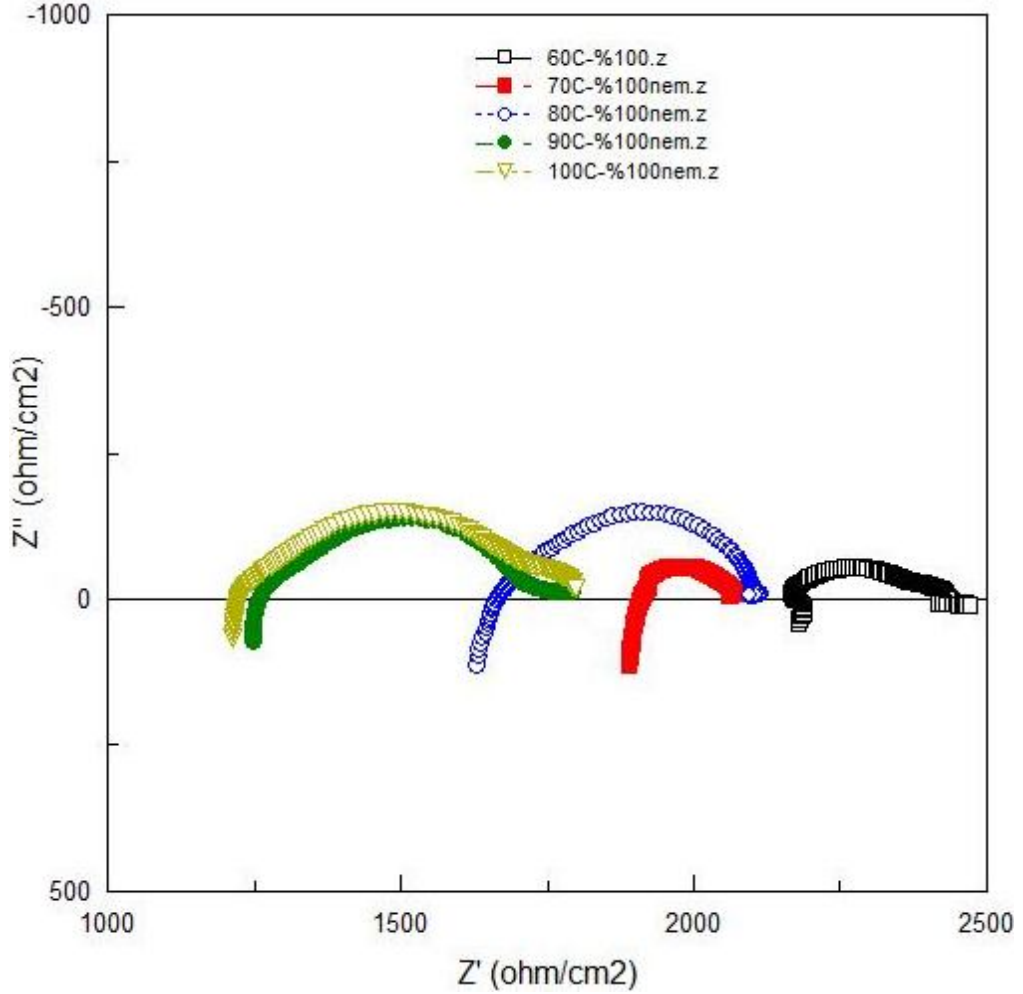
Membranlar katot tarafında sürekli su ile karşılaşacaktır. Membranlar su absorplamaları sonucunda şişme özelliği gösterirlerse protonların katedeacağı mesafe artacak ve membranda ek bir direnç meydana gelecektir. Oluşan dirençten dolayı membranın proton iletkenliği değeri düşecektir (Şahin, 2007). Bunun için polimer elektrolit membranlarda şişme olması istenmeyen bir özelliktir. Bu çalışmada elde edilen membranlarda su tutma esnasında şişme meydana gelmediği gözlenmiştir.

5.3 Empedans Analizleri

Empedans analizleri 100 mV AC akım, 0.1V potansiyel, 0.1Hz-10000 Hz frekans aralığında Teledyne Medusa RD 980 CL ve Solartron 1860 ve Solartron 1287 kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçülen değerler empedans analizleri sonucuna göre Z data bilgisayar programı ile en uygun daireye göre uydurulur ve cihazdan membranların direnç değerleri okunur sonucunda hesaplanan direnç değerleri, membran kalınlıkları, membran genişliği ve elektrodlar arası mesafe kullanılarak iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Nafion 117 membranın iletkenlik değeri 0.1 S/cm ile kıyaslanmıştır [31].

5.3.1 Nanofiber A membranı empedans analizleri

Nanofiber A membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklık değerleri için empedans ölçümü grafikleri Şekil 5.2’de verilmiştir. Z data grafikleri kullanılarak Z view bilgisayar programı kullanılarak direnç hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi sabit nemlilikte sıcaklık artışı ile empedans değerleri küçülmüştür. Bu iletkenliğe karşı direncin sıcaklık arttıkça azaldığı anlamına gelmektedir.



Şekil 5.2 Nanofiber A membrana ait elektrokimyasal empedans ölçümü

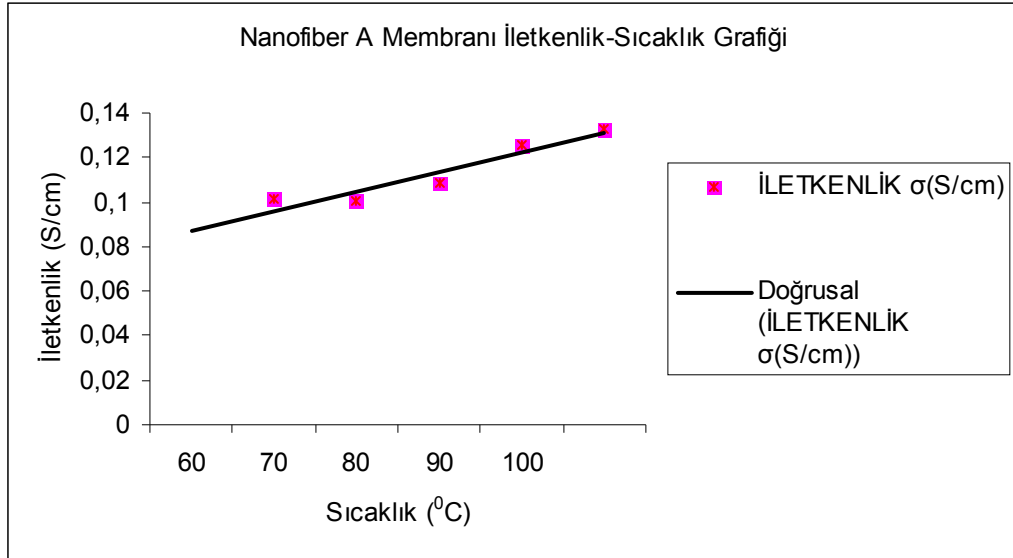
Nanofiber A membranının sabit % 100 relatif nemde farklı sıcaklıklar için ölçülen empedanslara göre hesaplanmış iletkenlik değerleri Çizelge 7.3’te görülmektedir. 60°C’de %100 relatif nemde iletkenlik 0.101 S/cm’dir. Bu değer oldukça yüksektir. Çünkü Nafion 117 membranı ile aynıdır [31].

Sabit nemde sıcaklığın artışı ile iletkenlikte belirgin bir artış gözlenmiş ve 100°C’de % 100 relatif nemlilikte 0,1326 S/cm olarak tespit edilmiştir. Bu değer bir polimer elektrolit membran için oldukça iyi bir proton iletkenlik değeridir.

Çizelge 5.3 Nanofiber A membranın sabit % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik (σ S/cm)	İletkenlik (σ mS/cm)
60	100	2329.1	0.101	101
70	100	2039.1	0.1005	100.5
80	100	2157	0.109	109
90	100	1876.7	0.1253	125.3
100	100	1773.1	0.1326	132.6

Nanofiber A membranın sabit nemlilikte iletkenlik-sıcaklık grafiği Şekil 5.3’te verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile zaten yüksek bir proton iletkenliğine sahip Nanofiber A membranın proton iletkenliğinin önemli derecede arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.3 Nanofiber A membranın % 100 sabit relatif nemlilikte iletkenlik-sıcaklık grafiği

Nanofiber A membrandaki proton iletkenliği ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğine uygunluk göstermiştir. Aktivasyon enerjisi her ne kadar proton taşınımı için gerekli minimum enerji olarak görünse de farklı açıdan bakıldığında membranların iletkenliklerinin sıcaklığa gösterdiği tepki olarak da açıklanabilir (Gözütok, 2007). Aktivasyon enerjisi, Arrhenius bağıntısına göre $\ln\sigma-1/T$ grafiği çizilerek (5.1) ve (5.2) eşitlikleri ile bulunabilir.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT} \quad (5.1)$$

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - E_a/RT \quad (5.2)$$

Burada;

σ : iletkenlik (S/cm)

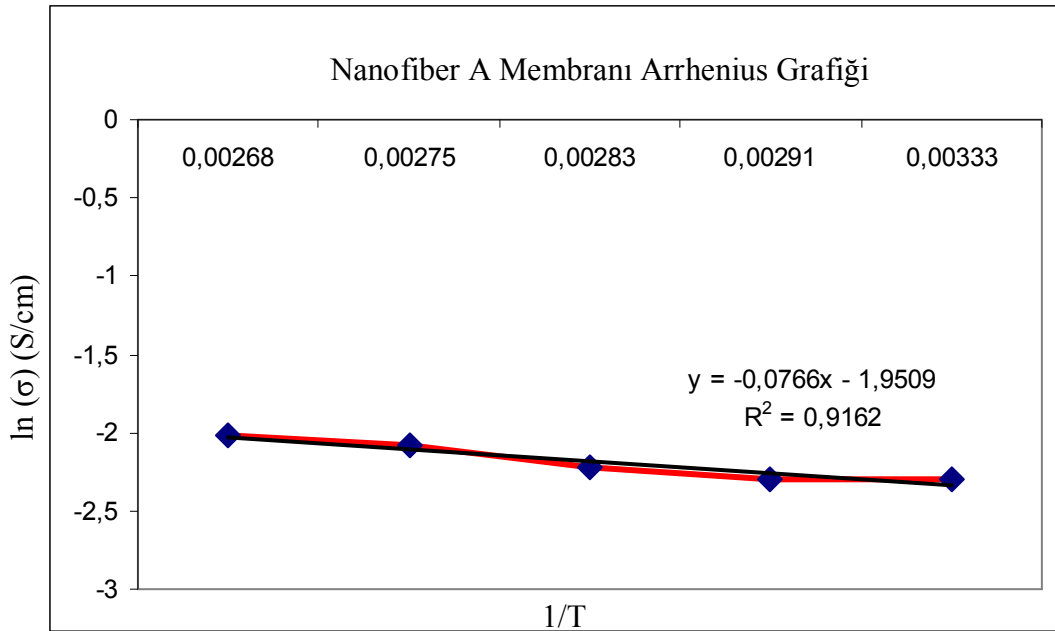
σ_0 : Frekans faktörü

E_a : aktivasyon enerjisi (kJ)

R : ideal gaz sabiti (8.314J/molK)

T : sıcaklık (K)

Nanofiber A membran için $\ln \sigma$ 'ya karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilerek membranın aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (şekil 5.4).



şekil 5.4 Nanofiber A membranı için aktivasyon enerjisi belirlenmesi için Arrhenius grafiği

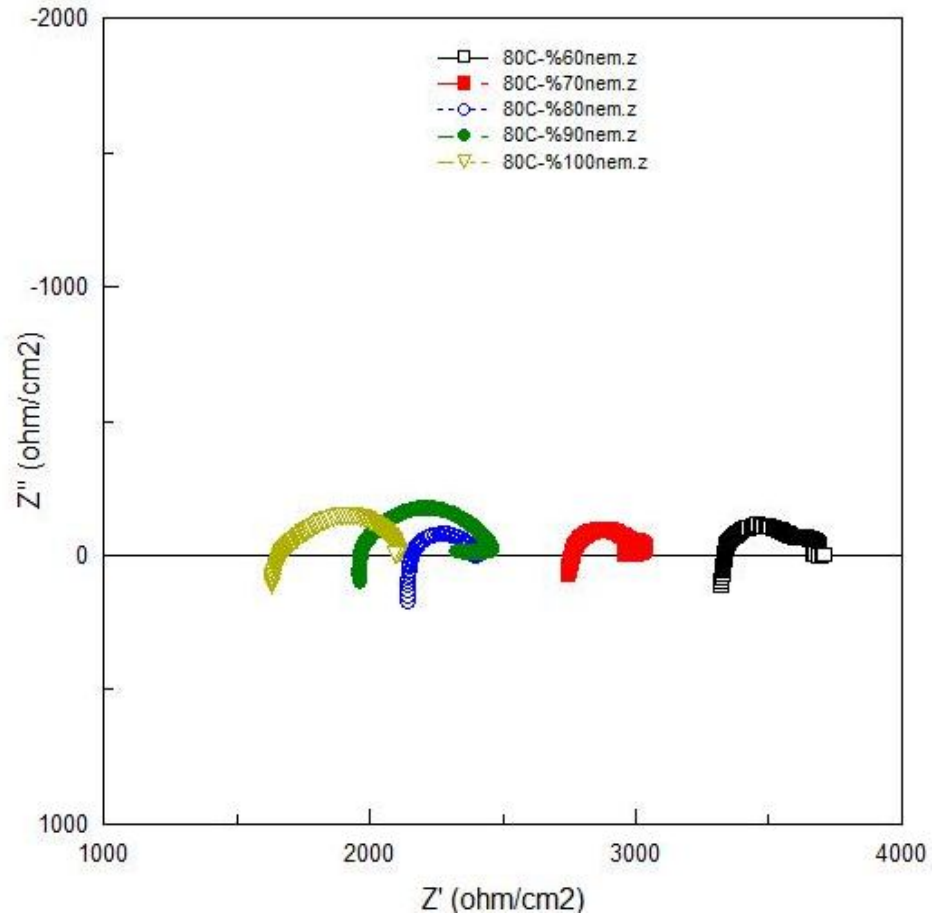
Eğim ($-E_a/R$) değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değerini hesaplanarak bulunur.

$$E_{\text{gim}} = -0.0766 = -(E_a/R) = E_a/8.314$$

$$E_a = 0.636 \text{ kJ/mol}$$

Nanofiber A membranı için aktivasyon enerjisinin 0,636 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Nanofiber A membranı için 80°C’de değişen relatif nemlilik değerlerinde empedans ölçümü grafikleri Şekil 5.5’de görülmektedir. Sabit sıcaklıkta relatif nemlilik arttıkça empedans değerlerinin küçüldüğü ve bununla birlikte direncin azaldığı anlaşılmaktadır.



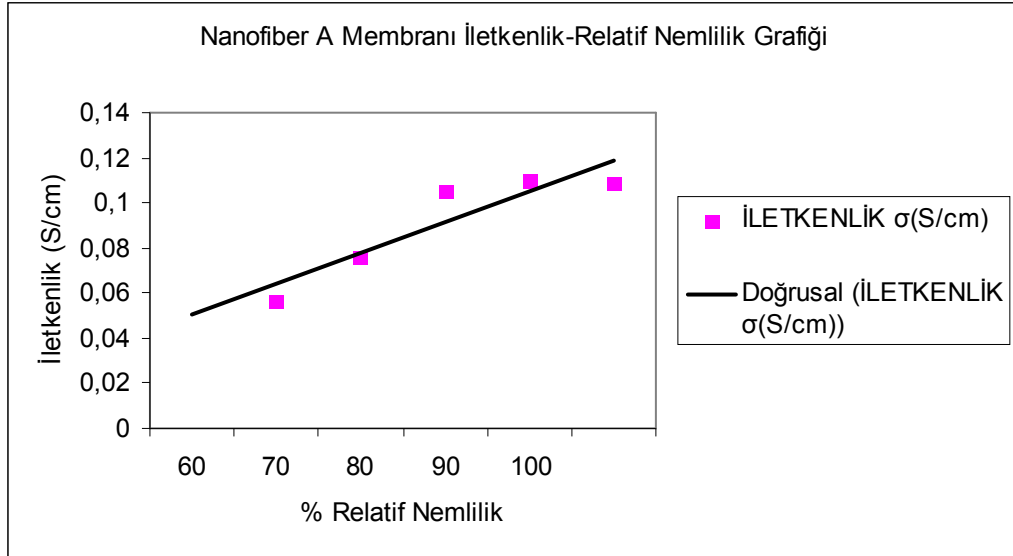
Şekil 5.5 Nanofiber A membranına ait 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemliliklerde empedans ölçüm değerleri

Nanofiber A membran için 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.4’te görülmektedir. % 60 relatif nemlilikte iletkenlik değeri 0.0567 S/cm iken %100 nemlilikte iletkenlik değeri 0.109 S/cm olmuştur. Sabit sıcaklıkta relatif nemliliğin artması ile iletkenlikte belirgin bir artış gözlenmiştir.

Çizelge 5.4 Nanofiber A membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerlerinde iletkenlik sonuçları

Sıcaklık (° C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	60	4145.8	0.0567	56.7
80	70	3072.6	0.0765	76.5
80	80	2324.9	0.1052	105.2
80	90	2147.3	0.1095	109.5
80	100	2157.0	0.109	109.0

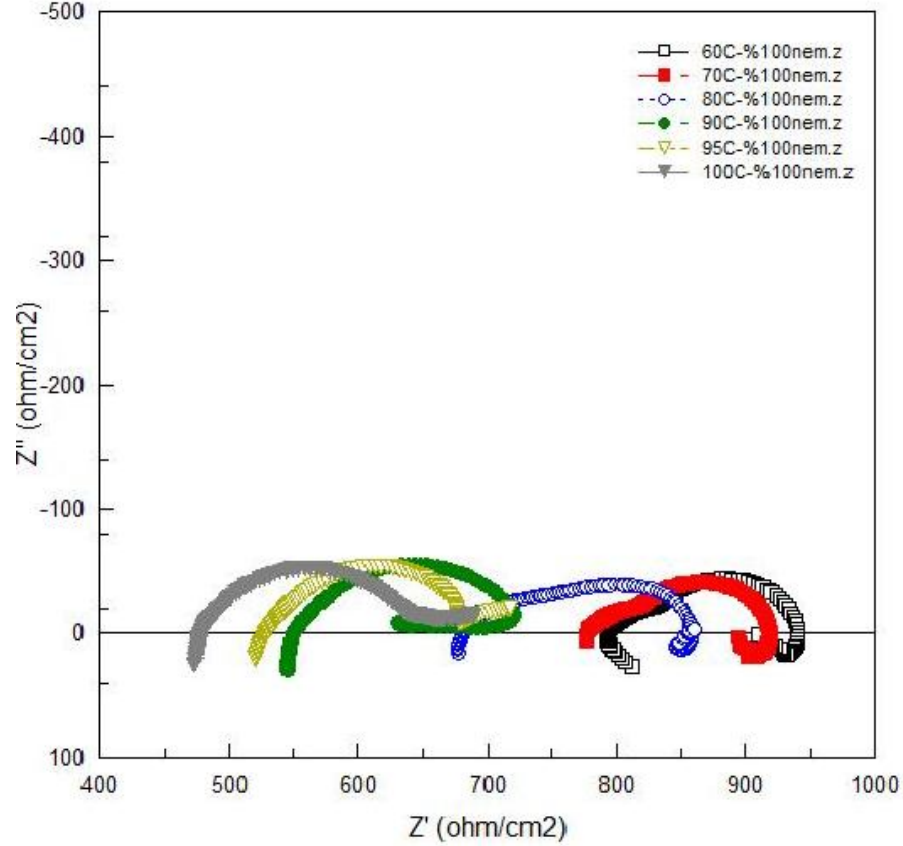
Nanofiber A membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için nemlilik-iletkenlik grafiği Şekil 5.6'da görülmektedir. Relatif nemlilik artışı ile sabit sıcaklıkta iletkenlik değerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 5.6 Nanofiber A membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için nemlilik- iletkenlik grafiği

5.3.2 Nanofiber B membranı empedans analizleri

Nanofiber B membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklık değerleri için elde edilen empedans ölçüm grafikleri Şekil. 5.7’de görölmektedir. Görüldüğü gibi sabit % 100 relatif nemlilikte sıcaklık artışı ile empedans değerleri küçölmüştür. Bununla birlikte empedans değerlerinden hesaplanan direnç değeri küçölmüştür.



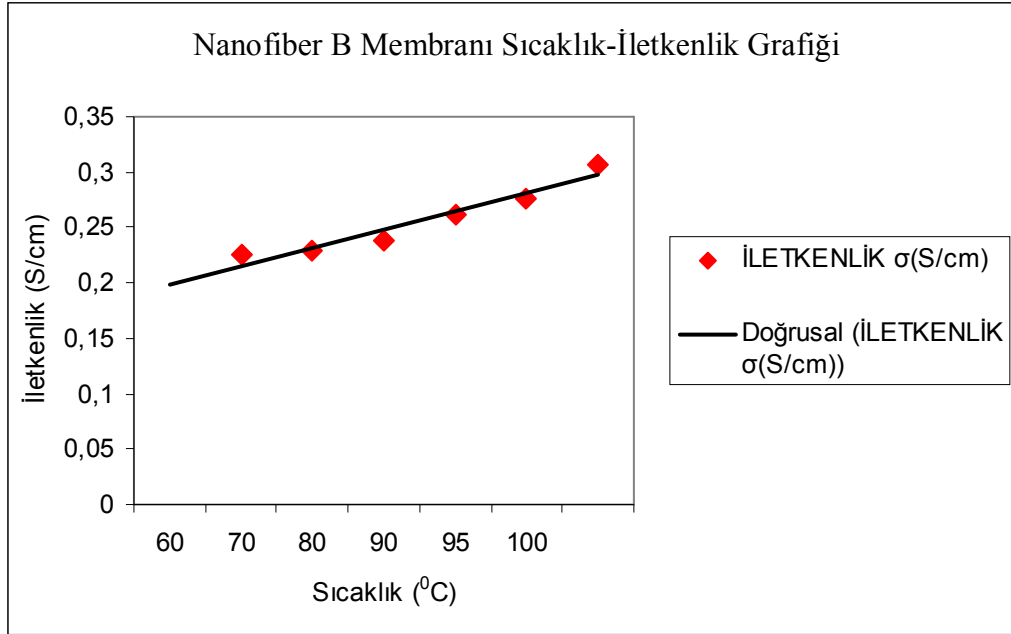
Şekil 5.7 Nanofiber B membranının sabit relatif nemlilikte sıcaklık değişimine bağlı empedans ölçümü grafikleri

Nanofiber B membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklıklar için hesaplanan direnç değerleri kullanılarak elde edilen iletkenlik değerleri Çizelge 5.5’te görölmektedir. %100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık arttıkça iletkenlik değerlerinde arttığı belirlenmiştir. 60°C’de proton iletkenliği 0.2248 S/cm iken 100°C’de proton iletkenliği 0.3069 S/cm’ye çıkmıştır. Bu iki değer ve aralarındaki değerler Nafion 117 membranının (0.1 S/cm) proton iletkenlik değerinin çok üstünde değerlerdir.

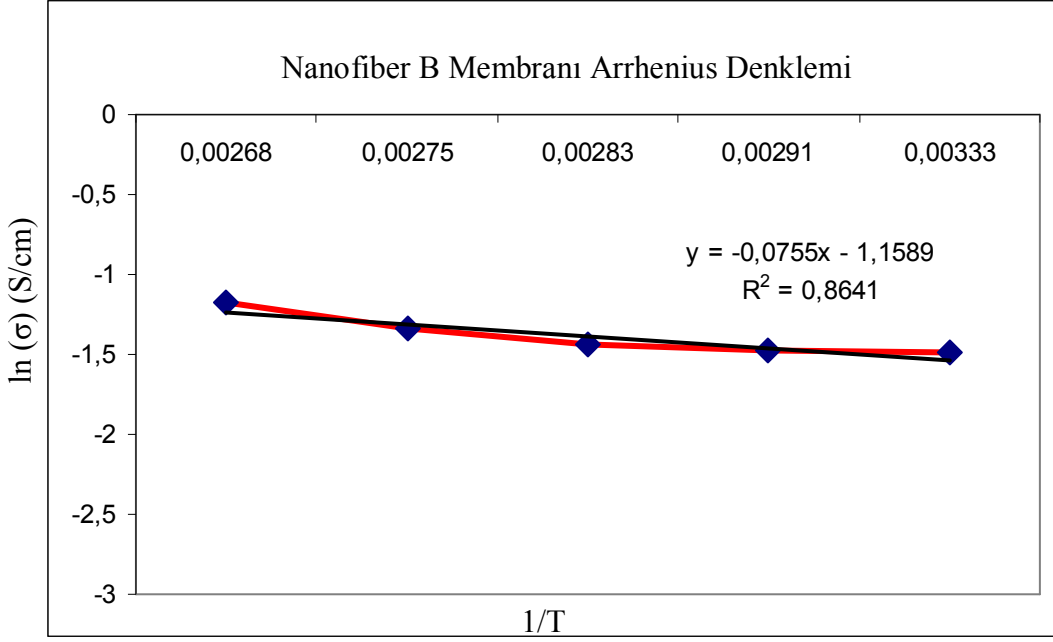
Çizelge 5.5 Nanofiber B membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklıklarda hesaplanmış iletkenlik değerleri

Sıcaklık (° C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik (σ S/cm)	İletkenlik (mS/cm)
60	100	941.6	0.2248	224.8
70	100	924.5	0.2289	228.9
80	100	891.6	0.2374	237.4
90	100	811.3	0.2609	260.9
95	100	764.8	0.2767	276.7
100	100	689.7	0.3069	306.9

Nanofiber B membranının % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık- iletkenlik değerleri grafiği Şekil 5.8'de verilmiştir. Grafikte % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık artışı proton iletkenlik değerlerinin önemli bir miktarda artışı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.8 Nanofiber B membranının % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık- iletkenlik değerleri grafiği



Şekil 5.9 Nanofiber B membranı proton iletkenliği için Arrhenius grafiği

Nanofiber B membranın aktivasyon enerjisinin (5.2) Arrhenius eşitliğine bağlı olarak hesaplanması için $\ln(\sigma) - 1/T$ çizilmiştir (Şekil 5.9).

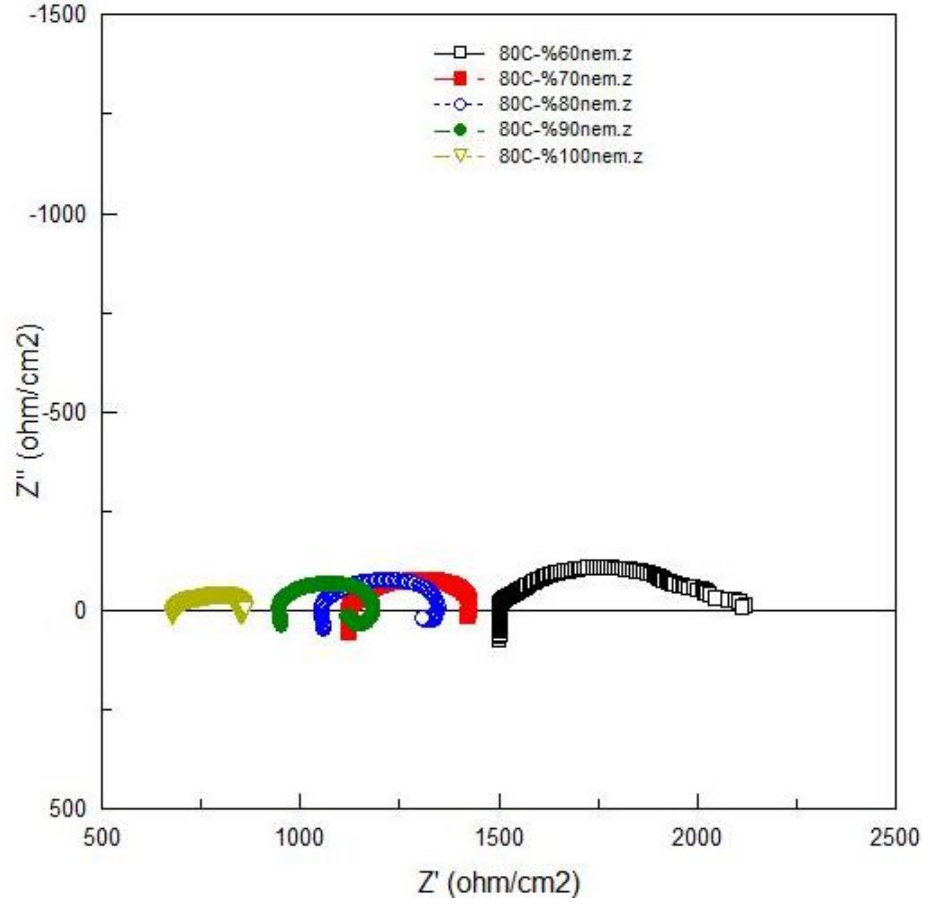
Eğim ($-E_a/R$) değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değeri hesaplanarak bulunur.

$$\text{Eğim} = -0.0755 = -(E_a/R) = E_a/8.314$$

$$E_a = 0.627 \text{ kJ/mol}$$

Nanofiber B membranı için aktivasyon enerjisinin 0.627 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Nanofiber B membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için empedans ölçümü grafikleri Şekil 5.10'da görülmektedir. Görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta bağıl nemlilik arttıkça empedans değerleri düşmektedir, bu da relatif nemlilik arttıkça direncin azaldığını göstermektedir.

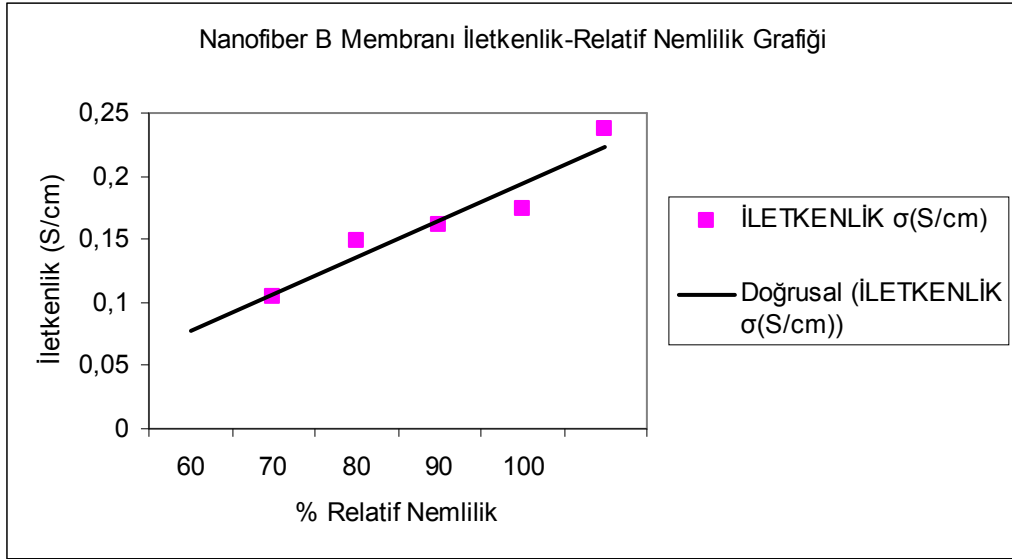


Şekil 5.10 Nanofiber B membranının 80°C’de sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için empedans ölçümü grafikleri

Nanofiber B membranının 80°C’de sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.6’da görülmektedir. Görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta proton iletkenliğinin % 60 relatif nemlilikte 0.1039 S/cm’den, %100 relatif nemlilikte 0.2374 S/cm’e çıktığı belirlenmiştir. Relatif nemliliğin artması ile iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.6 Nanofiber B membranının 80°C’de sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanmış iletkenlik değerleri

Sıcaklık (° C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	60	2037.1	0.1039	103.9
80	70	1422.0	0.1488	148.8
80	80	1310.0	0.1616	161.6
80	90	1213.0	0.1745	174.5
80	100	891.0	0.2374	237.4

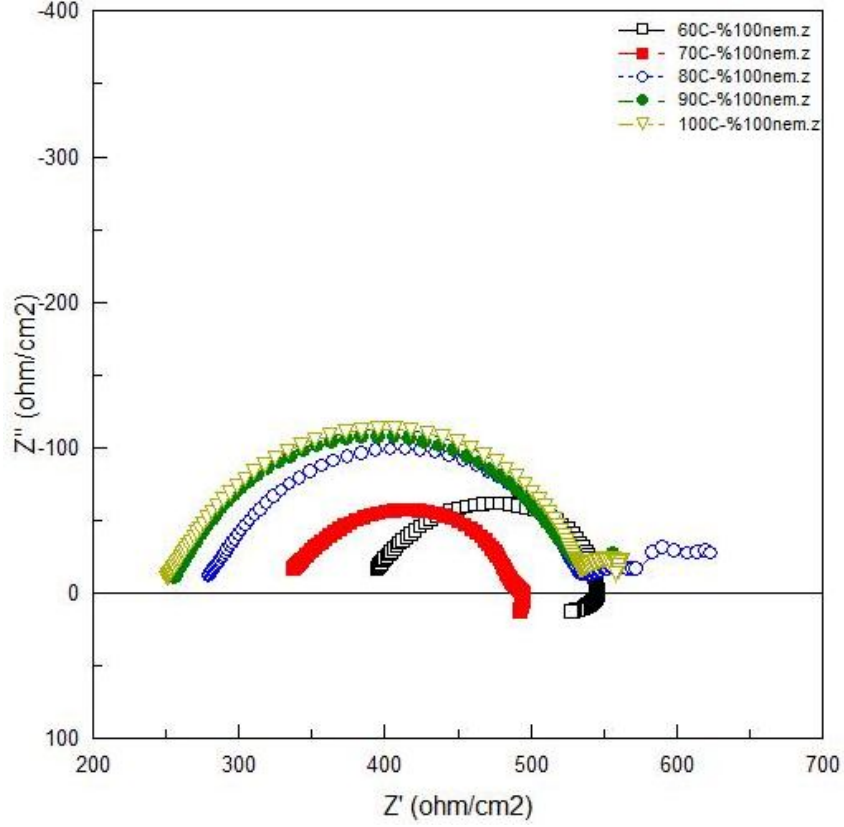


Şekil 5.11 Nanofiber B membranının 80°C’de sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği

Nanofiber B membranının 80°C’de sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği Şekil 5.11’de görülmektedir. Relatif nemlilik arttıkça iletkenlik değerinin arttığı açıkça anlaşılmaktadır.

5.3.3 Nanofiber C membranı empedans analizleri

Nanofiber C membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişken sıcaklıkta empedans ölçümü grafikleri Şekil 5.12’de verilmiştir.



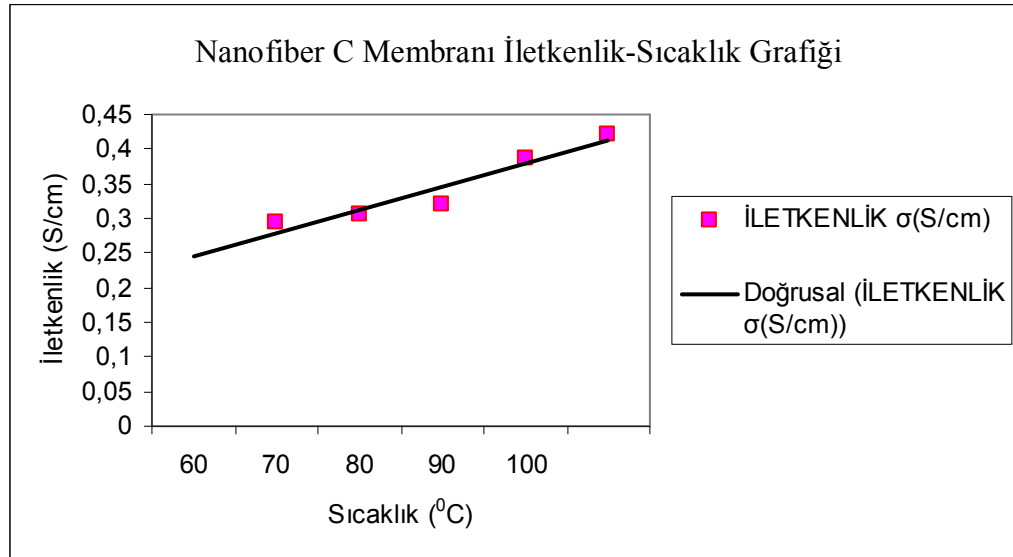
Şekil 5.12 Nanofiber C membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişken sıcaklıkta empedans ölçümü grafikleri

Nanofiber C membranının %100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi 60°C’den 70°C’ye geçişte iletkenlikte bir artış gözlenmiştir. 80°C ve bir azalma ve 90°C’de iletkenlikte bir artış belirlenmiştir. Nanofiber C membranının % 100 relatif nemlilikte proton iletkenlik değerleri 60°C ve 100°C’lerde ve bu iki sıcaklık arasında bütün sıcaklıklarda Nafion 117 membranının (0.1 S/cm) iletkenlik değerinden çok yüksek belirlenmiştir [31].

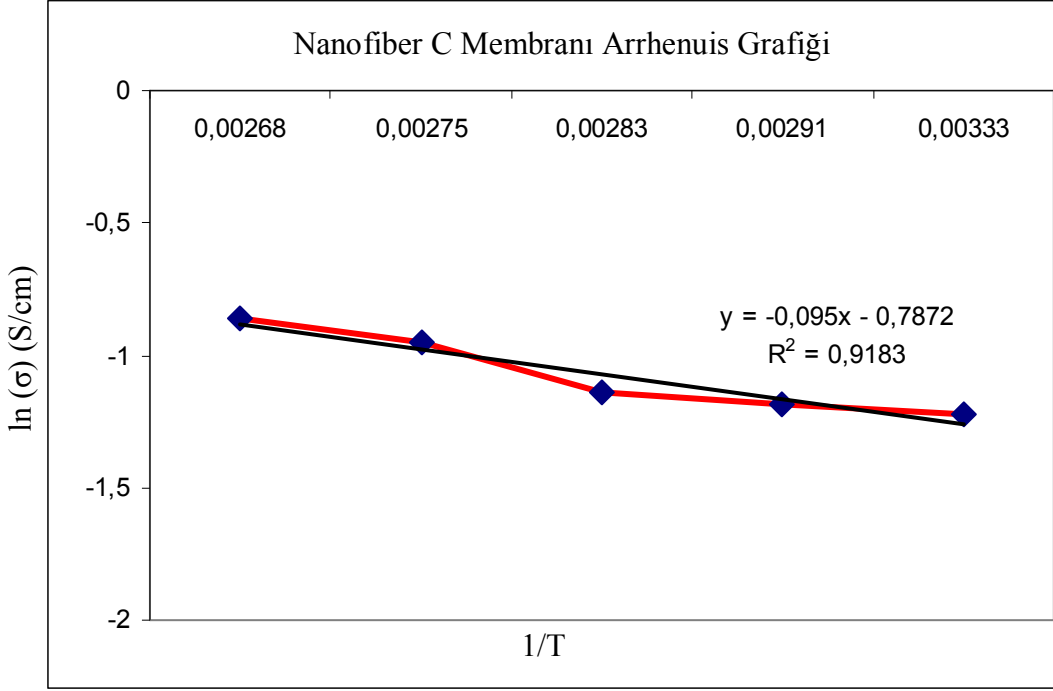
Çizelge 5.7 Nanofiber C membranının % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
60	100	797.6	0.2948	294.8
70	100	771.3	0.3049	304.9
80	100	736.3	0.3194	319.4
90	100	607.8	0.3869	386.9
100	100	558.2	0.4212	421.2

Nanofiber C membranının % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 5.13'de yer almaktadır. Sabit sıcaklıkta sıcaklık artışı ile proton iletkenliğinin artışı grafikten açıkça görülmektedir.



Şekil 5.13 Nanofiber C membranının % 100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği



Şekil 5.14 Nanofiber C membranı için Arrhenius grafiği

Nanofiber C membranının aktivasyon enerjisinin (5.2) Arrhenius eşitliğine bağlı olarak hesaplanması için $\ln(\sigma) - 1/T$ çizilmiştir (Şekil 5.14).

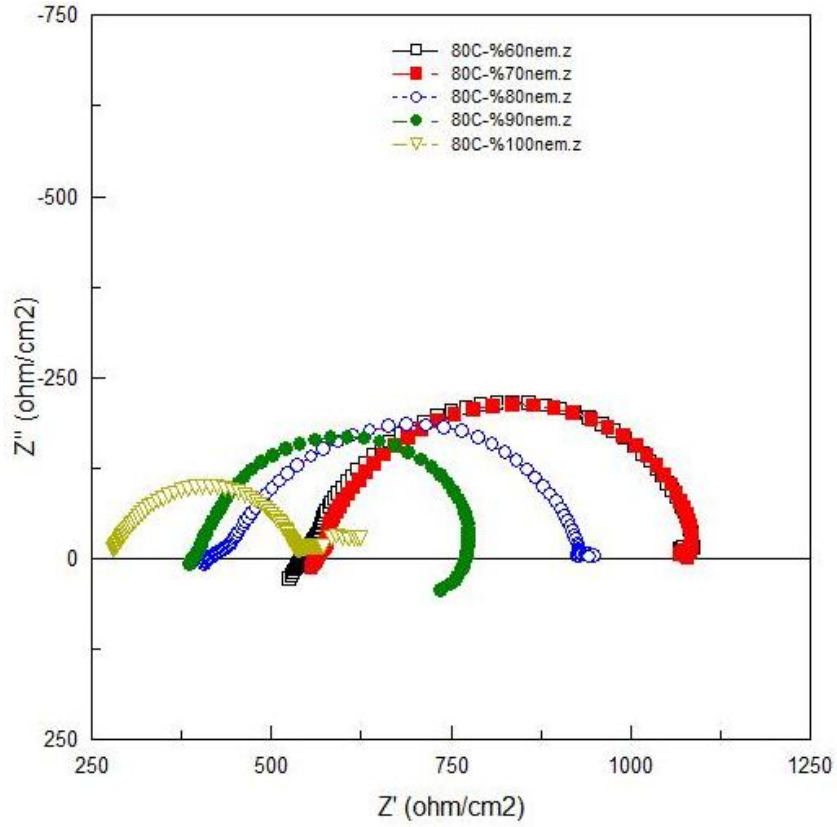
Eğim $(-E_a/R)$ değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değeri hesaplanarak bulunur.

$$\text{Eğim} = -0.095 = -(-E_a/R) = E_a/8.314$$

$$E_a = 0.78 \text{ kJ/mol}$$

Nanofiber C membranı için aktivasyon enerjisinin 0.78 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Nanofiber C membranının 80°C sabit sıcaklıkta ve değişen nemlilik değerlerinde elde edilen empedans ölçümleri Şekil 5.15'de görülmektedir. Sıcaklık sabitken relatif nemliliğin artışı ile empedans değerlerinin küçüldüğü dolayısı ile direncin azaldığı belirlenmiştir.



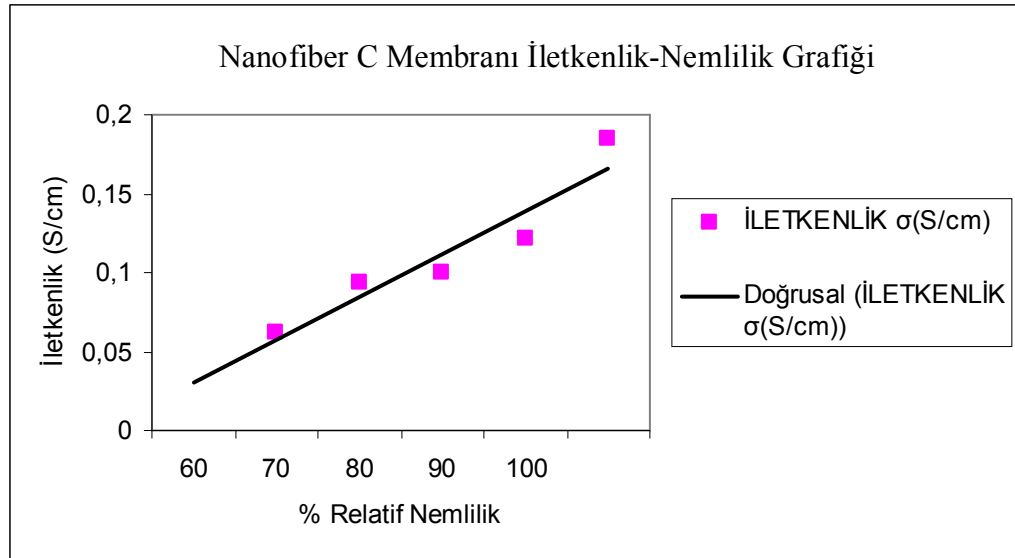
Şekil 5.15 Nanofiber C membranının 80°C sabit sıcaklıkta ve değişen relatif nemlilik değerlerinde elde edilen empedans ölçümü grafikleri

Nanofiber C membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.8'de görülmektedir. 80°C ve % 60 nemlilik değerinde hesaplanan iletkenlik 0.2132 S/cm'dir. Bu değer Nafion 117'nin (0.1 S/cm) iletkenlik değerinden yüksektir ve nemliliğin artışı ile iletkenliğin artışı belirlenmiştir [31].

Çizelge 5.8 Nanofiber C membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	60	3763.3	0.0625	62.5
80	70	2508.3	0.0938	93.8
80	80	2363.3	0.0995	99.5
80	90	1938.3	0.1213	121.3
80	100	1276.8	0.1842	184.2

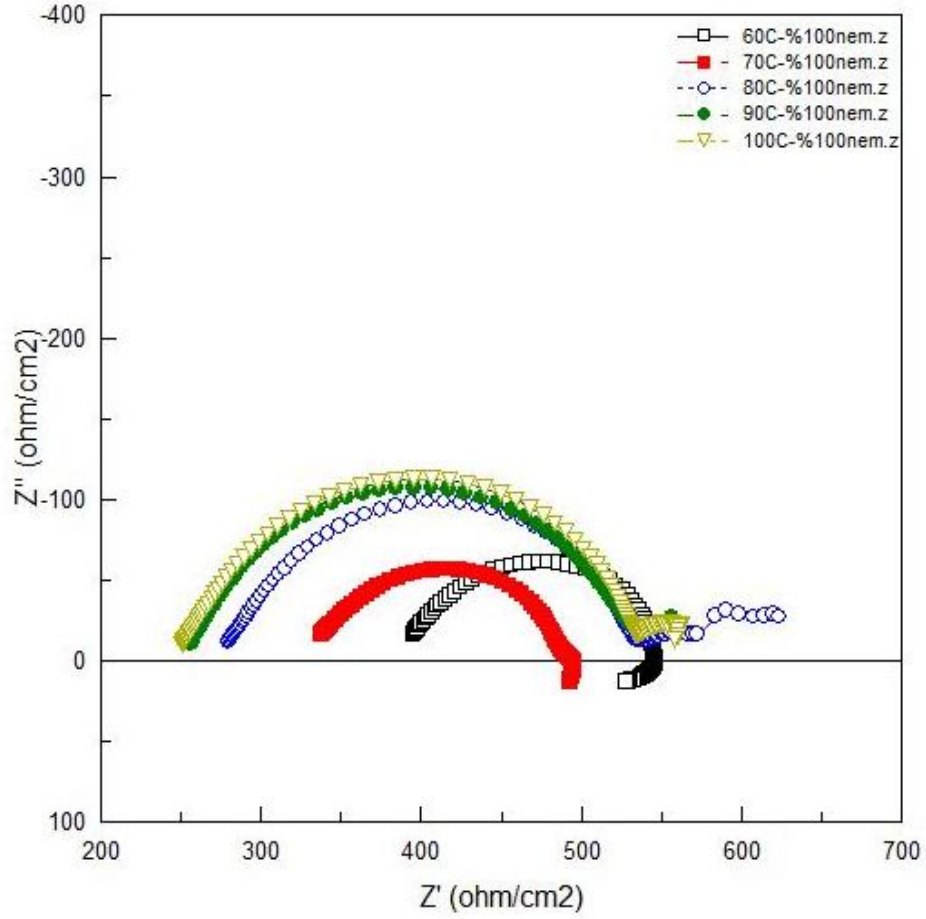
Nanofiber C membranının 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği Şekil 5.16'da görülmektedir. Grafikte sabit sıcaklıkta artan nemlilik ile iletkenlik artışı net olarak görülmektedir.



Şekil 5.16 Nanofiber C membranının 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği

5.3.4 Nanofiber D membranı empedans analizleri

Nanofiber D membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklıkta empedans ölçüm değerleri Şekil 5.17'de verilmiştir.

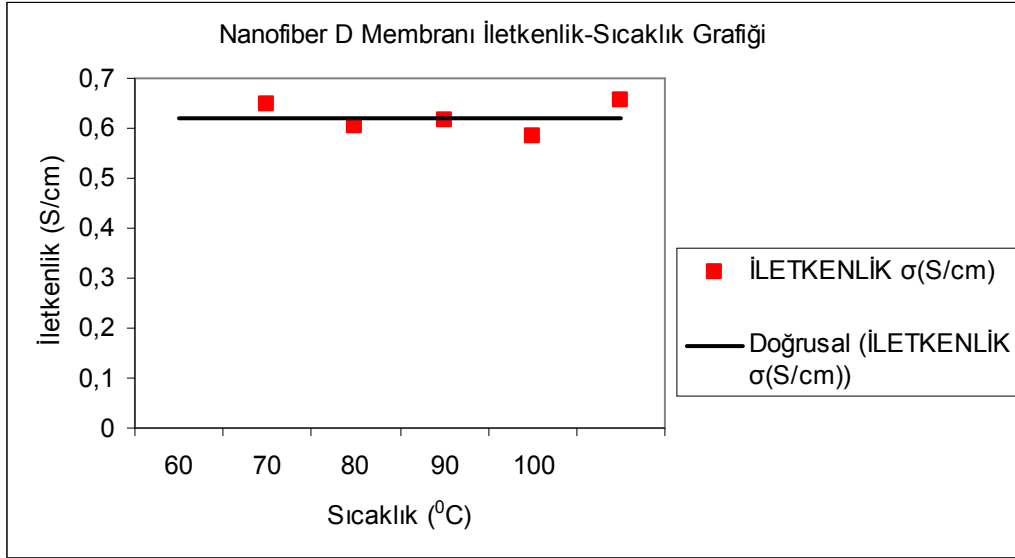


Şekil 5.17 Nanofiber D membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişken sıcaklıkta empedans ölçüm değerleri

Nanofiber D membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişken sıcaklıkta hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir. 60°C'de proton iletkenliği 0.6463 S/cm, 100°C'de proton iletkenliği 0.6562 S/cm belirlenmiştir. Bu iki sıcaklık ve bu iki sıcaklık arasındaki sıcaklıklar için hesaplanan iletkenlik değerleri Nafion 117 (0.1 S/cm)'nin çok üstünde değerlerdir [31].

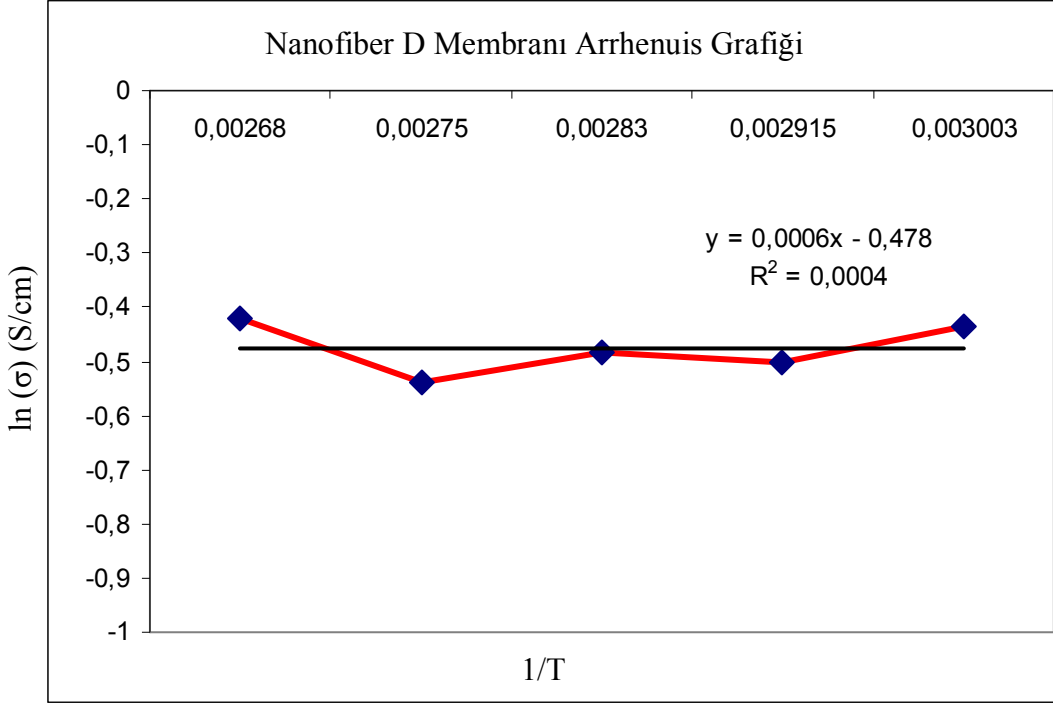
Çizelge 5.9 Nanofiber D membranının % 100 sabit relatif nemlilikte değişken sıcaklıkta hesaplanan iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
60	100	363.1	0.6463	646.3
70	100	388.8	0.6049	604.9
80	100	381.7	0.616	616
90	100	402.7	0.5839	583.9
100	100	358.4	0.6562	656.2



Şekil 5.18 Nanofiber D membranının % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği

Nanofiber D membranının % 100 sabit relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği Şekil 5.18'de verilmiştir. Grafikten çok yüksek olan iletkenlik değerlerinin sıcaklık artışı ile bir dalgalanma yaşadığı ancak en düşük proton iletkenlik değerinin 0.5839 S/cm'in altına düşmediği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.19 Nanofiber D membranının aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius grafiği

Nanofiber D membranının aktivasyon enerjisinin (5.2) Arrhenius eşitliğine bağlı olarak hesaplanması için $\ln(\sigma) - 1/T$ çizilmiştir (Şekil 5.19).

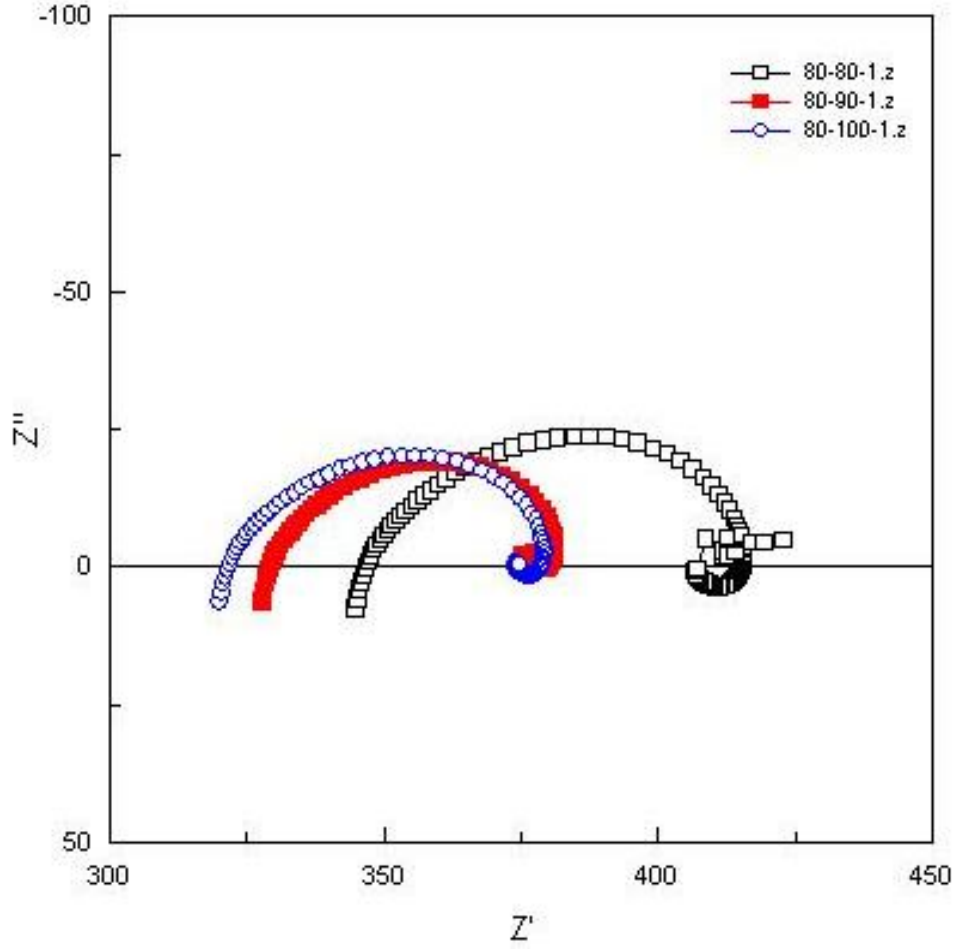
Eğim ($-E_a/R$) değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değeri hesaplanarak bulunur.

$$\text{Eğim} = 0.0006 = (-E_a/R) = E_a/8.314$$

$$E_a = 0 \text{ kJ/mol}$$

Nanofiber D membranı için aktivasyon enerjisinin 0 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için empedans ölçüm değerleri Şekil 5.20'de görülmektedir. %60 ve % 70 nemliliklerde elde edilen empedans değerleri % 80, %90 ve % 100 nemliliklerinde elde edilen empedans değerlerinden çok büyük olduğu için aynı skalada gösterilememiştir. Sabit sıcaklıkta nemlilik artışı ile empedans değerlerinin önemli miktarda küçüldüğü ve bununla birlikte direncin azaldığı belirlenmiştir.

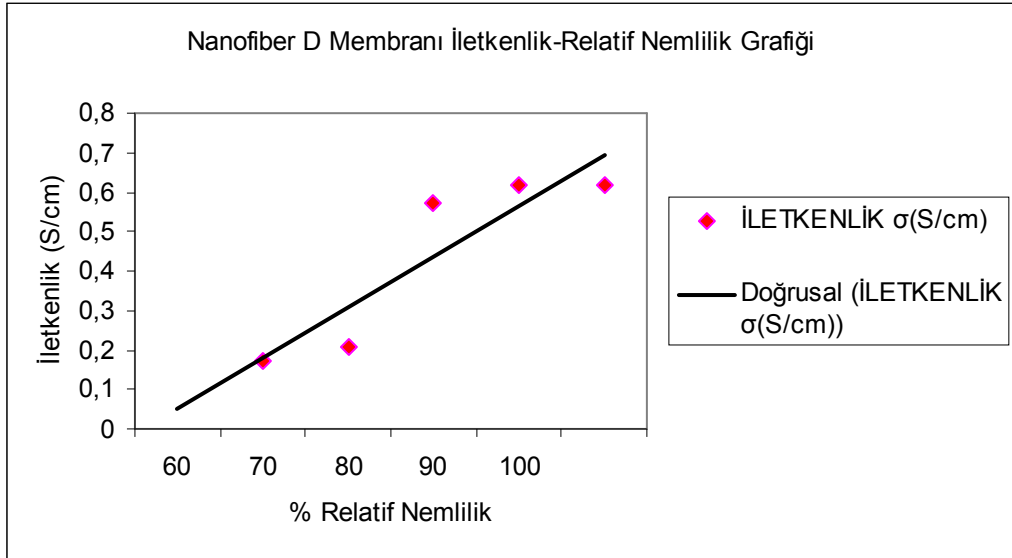


Şekil 5.20 Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için empedans ölçüm değerleri

Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.10'da verilmiştir. Sabit sıcaklıkta proton iletkenlik değeri 60°C'de 0.1734 S/cm'den 0.616 S/cm'ye çıkmıştır. Bu iki değer ve aralarında bulunan bütün değerler Nafion 117 membranının (0.1 S/cm) iletkenlik değerinin oldukça çok üstünde değerlerdir [31].

Çizelge 5.10 Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	60	1356.6	0.1734	173.4
80	70	1127.5	0.2086	208.6
80	80	409.7	0.5741	574.1
80	90	381.9	0.6159	615.9
80	100	381.8	0.616	616

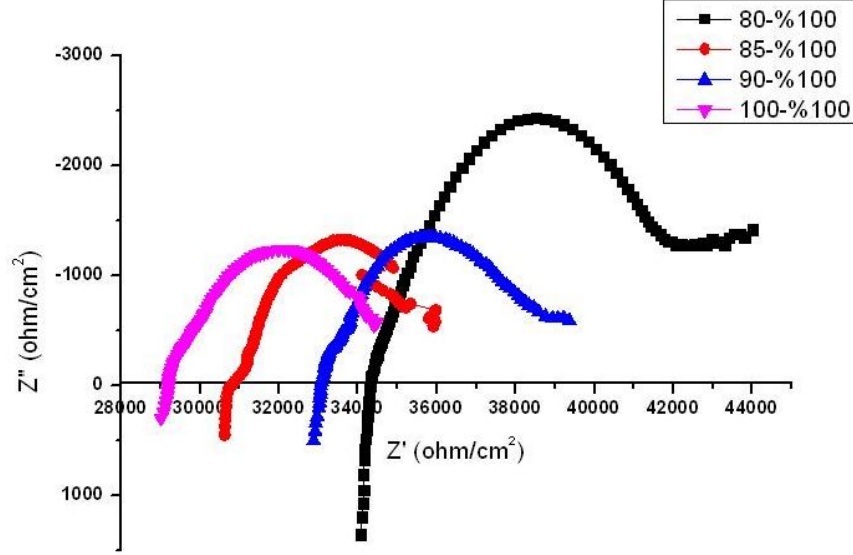


Şekil 5.21 Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta nemlilik-iletkenlik grafiği

Nanofiber D membranının 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği Şekil 5.21'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta relatif nemlilik artışı ile proton iletkenliği değerlerinde bir artış meydana gelmiştir.

5.3.5 Nanofiber E membranı empedans analizi

Nanofiber E membranın % 100 sabit relatif nemlilikte değişen sıcaklık değerleri için empedans ölçümü garfikleri Şekil 5.22’de görölmektedir.

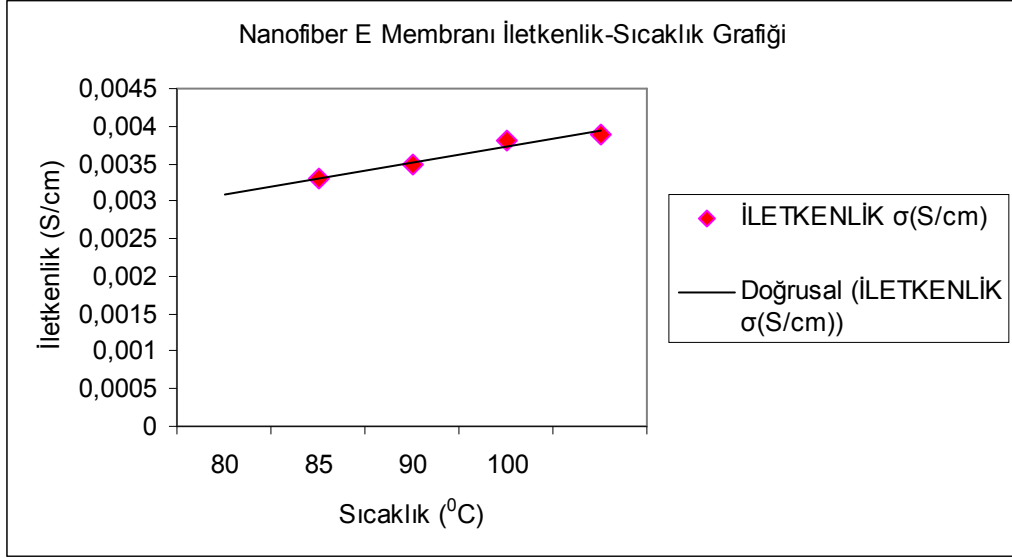


Şekil 5.22 Nanofiber E membranın empedans ölçüm değerleri

Nanofiber E membranın sabit %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri Çizelge 5.11’de görölmektedir. Sabit nemlilikte sıcaklık artışı ile iletkenlikte küçük bir artış gözlenmiştir.

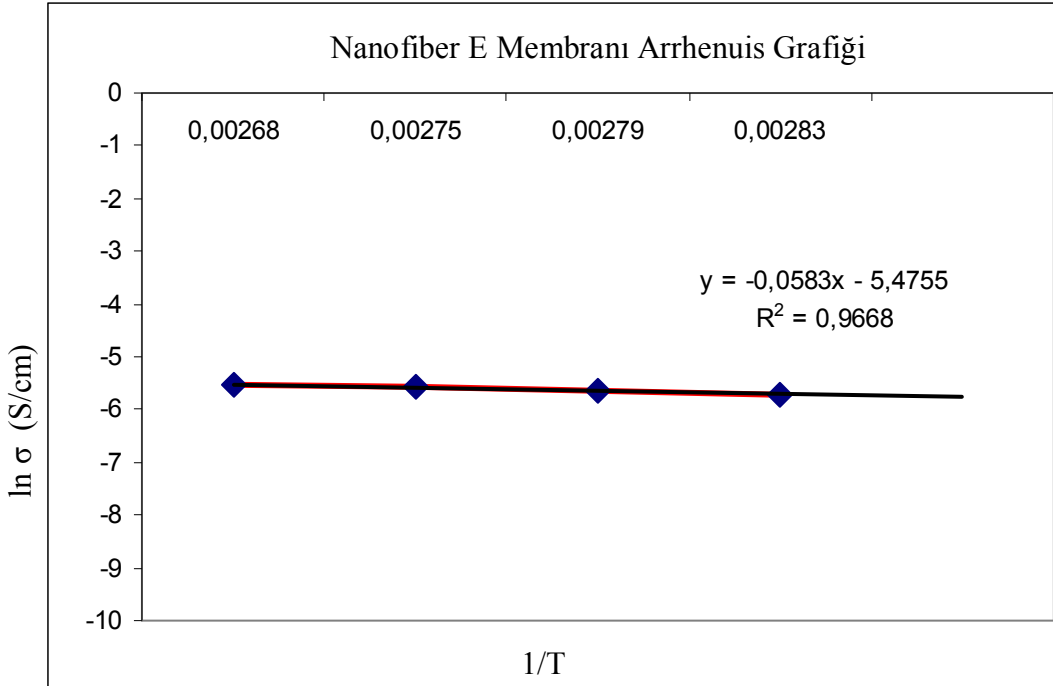
Çizelge 5.11 Nanofiber E membranın sabit %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	100	35260	0.0033	3.3
85	100	33325	0.0035	3.5
90	100	30945	0.0038	3.8
100	100	30485	0.0039	3.9



Şekil 5.23 Nanofiber E membranın sabit %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik değerleri

Nanofiber E membranın sabit %100 relatif nemlilikte sıcaklık artışı ile iletkenlik değerleri Şekil 5.23’de görüldüğü gibi artmaktadır.



Şekil 5.24 Nanofiber E membranın aktivasyonunun hesaplanması için Arrhenius grafiği

Nanofiber E membranın aktivasyon enerjisinin (5.2) Arrhenius eşitliğine bağlı olarak hesaplanması için $\ln(\sigma) - 1/T$ çizilmiştir (Şekil 5.24).

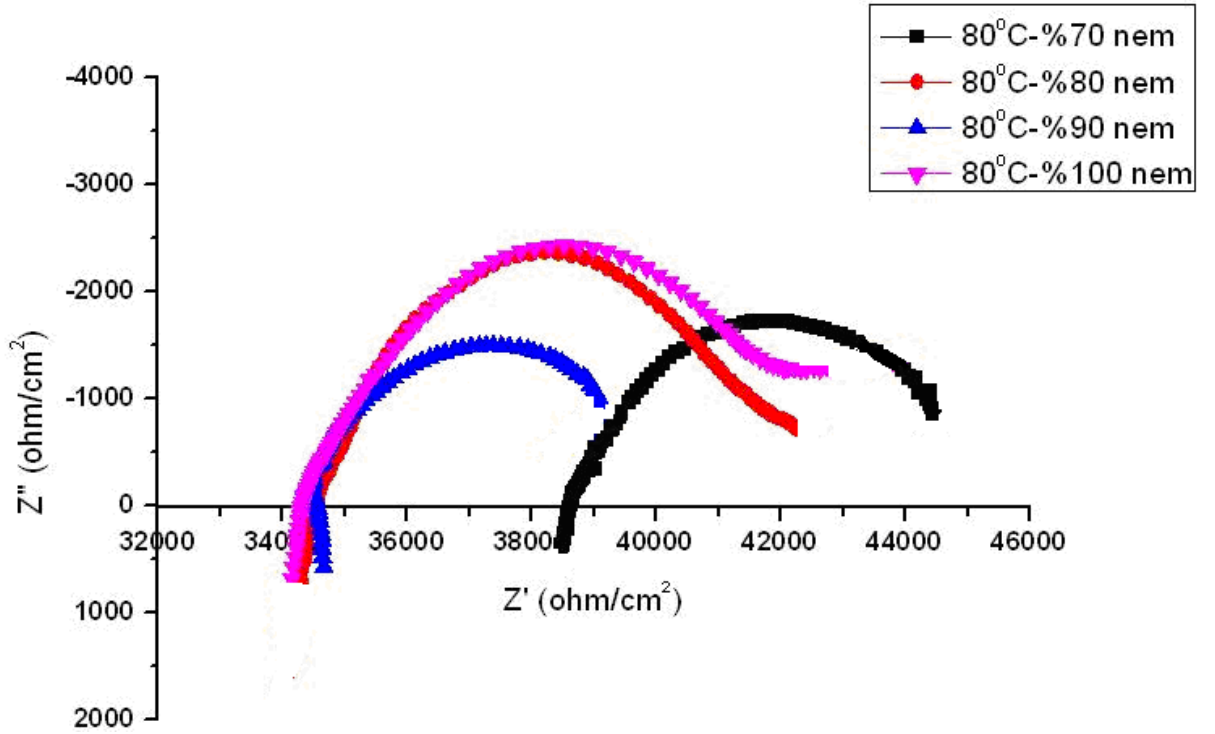
Eğim ($-E_a/R$) değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değeri hesaplanarak bulunur.

$$\text{Eğim} = -0.0583 = (-E_a/R) = E_a/8.314$$

$$E_a = 0.484 \text{ kJ/mol}$$

Nanofiber E membranı için aktivasyon enerjisinin 0.484 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Nanofiber E membranın 80°C sabit sıcaklıkta farklı relatif nemlilik değerleri için empedans değerleri Şekil 5.25’de verilmiştir.

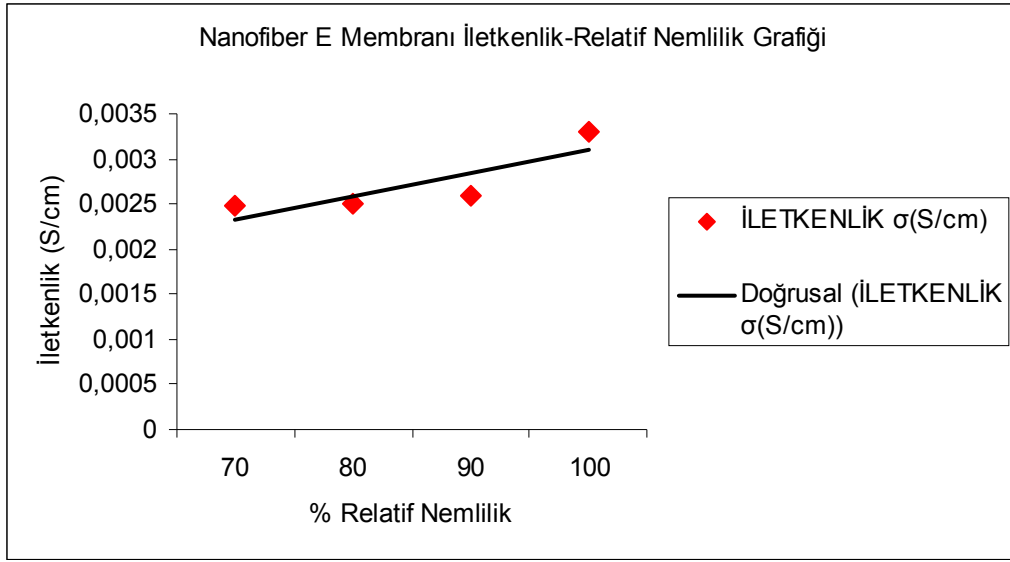


Şekil 5.25 Nanofiber E membranının 80°C sabit sıcaklıkta farklı relatif nemlilik değerleri için empedans ölçümü grafikleri

Nanofiber E kaplama membranının 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik değerleri Çizelge 5.12’de görülmektedir. Sabit sıcaklıkta relatif nemlilik artışı ile iletkenlik değerlerinin de küçük miktarda arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.12 Nanofiber E membranın 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik- iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	70	47280	0.00248	2.48
80	80	46970	0.0025	2.5
80	90	45805	0.0026	2.6
80	100	35260	0.0033	3.3

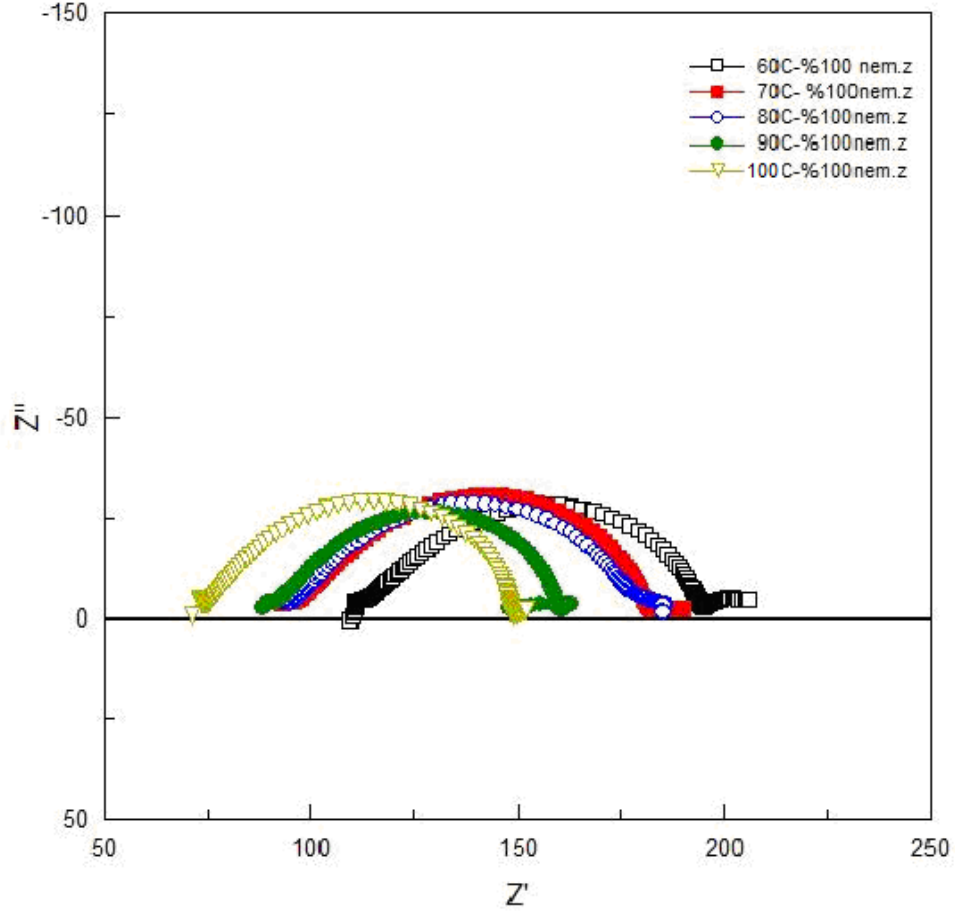


Şekil 5.26 Nanofiber E membranının 80°C sabit sıcaklıkta relatif nemlilik-iletkenlik grafiği

Nanofiber E membranının 80°C sabit sıcaklıkta nemlilik-iletkenlik grafiği Şekil 5.26'da verilmiştir. Sabit sıcaklıkta nemliliğin artışı ile iletkenlik değerlerinin artışı grafikten açıkça görülmektedir.

5.3.6 Nanofiber F membranı empedans analizi

Nanofiber F membranının sabit %100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için empedans eğrileri Şekil 5.27'de verilmiştir. Sabit relatif nemlilikte sıcaklık artışı ile empedans değerlerinde bir azalma görülmektedir. Bunun sonunda sıcaklık artışıyla direncin azalması ortaya çıkmaktadır.



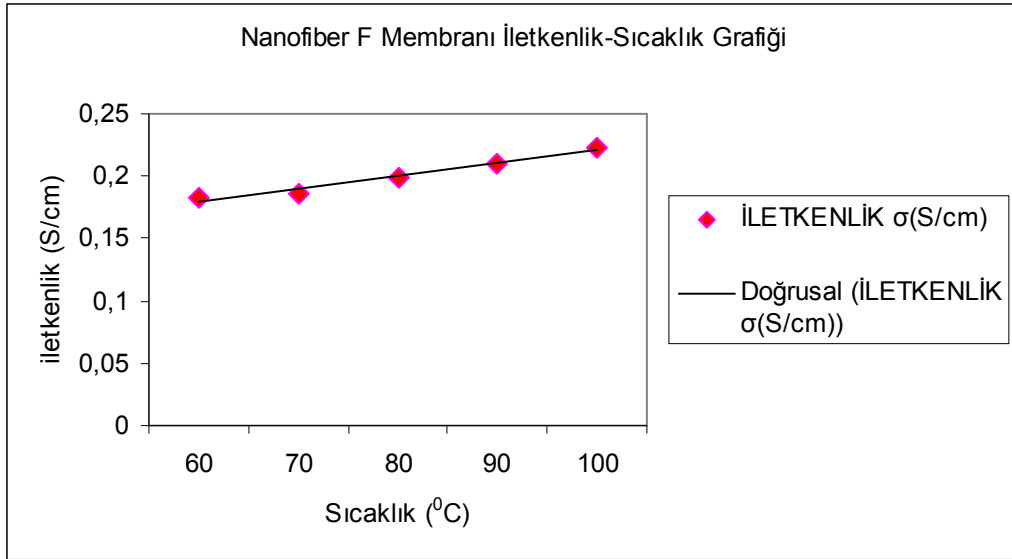
Şekil 5.27 Nanofiber F membranının sabit %100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için empedans grafikleri

Nanofiber F membranının %100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.13'de görülmektedir. 60°C'de 0.1822 S/cm olan membran iletkenliği sıcaklığın yükselmesi ile yükselerek 100°C'de 0.2224 S/cm iletkenlik değerine ulaşmıştır. Bu durum Nanofiber F membranının 60°C'den 100°C'ye ölçülen tüm sıcaklıklarda Nafion 117'den çok daha yüksek proton iletkenliği gösterdiğini ortaya koymuştur [31].

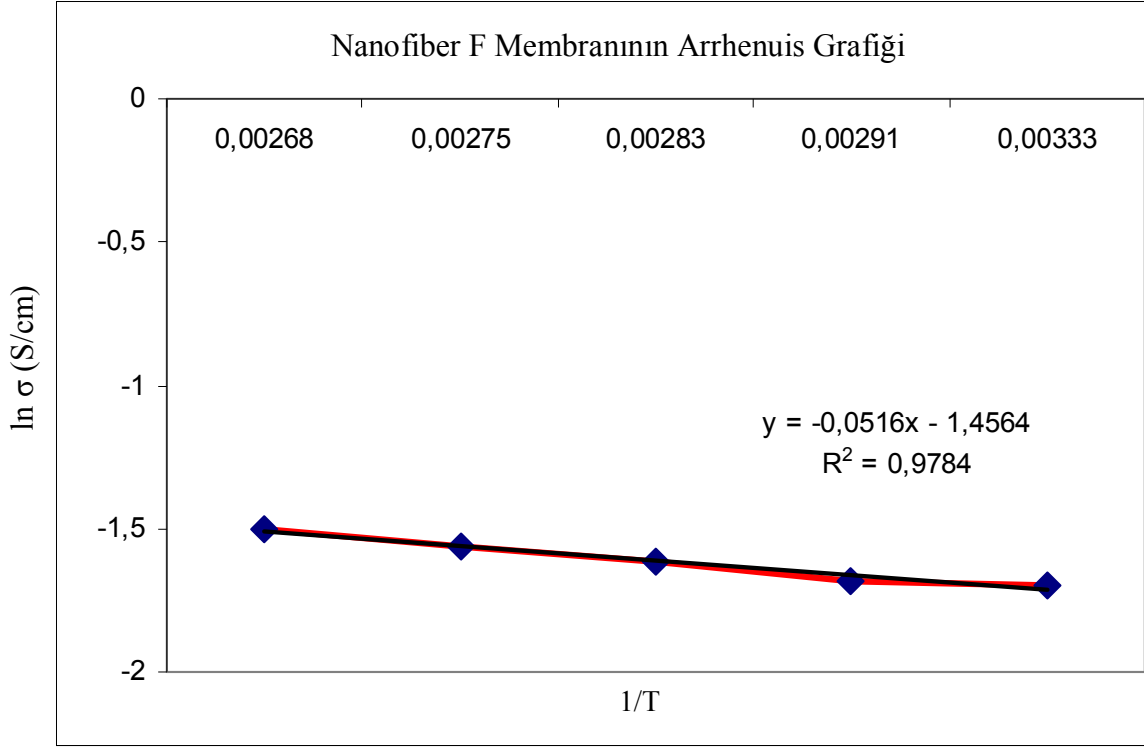
Çizelge 5.13 Nanofiber F membranının %100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için hesaplanan iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
60	100	464.6	0.1822	182.2
70	100	454.6	0.1862	186.2
80	100	424.5	0.1994	199.4
90	100	404.6	0.2092	209.2
100	100	380.6	0.2224	222.4

Nanofiber F membranının %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği Şekil 5.28'de verilmiştir. % 100 sabit nemlilikte sıcaklığın artışı ile iletkenliğin artışı görülmektedir.



Şekil 5.28 Nanofiber F membranının %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği



Şekil 5.29 Nanofiber F membranın aktivasyonunun hesaplanması için Arrhenius grafiği

Nanofiber F membranın aktivasyon enerjisinin (5.2) Arrhenius eşitliğine bağlı olarak hesaplanması için $\ln(\sigma) - 1/T$ çizilmiştir (Şekil 5.29).

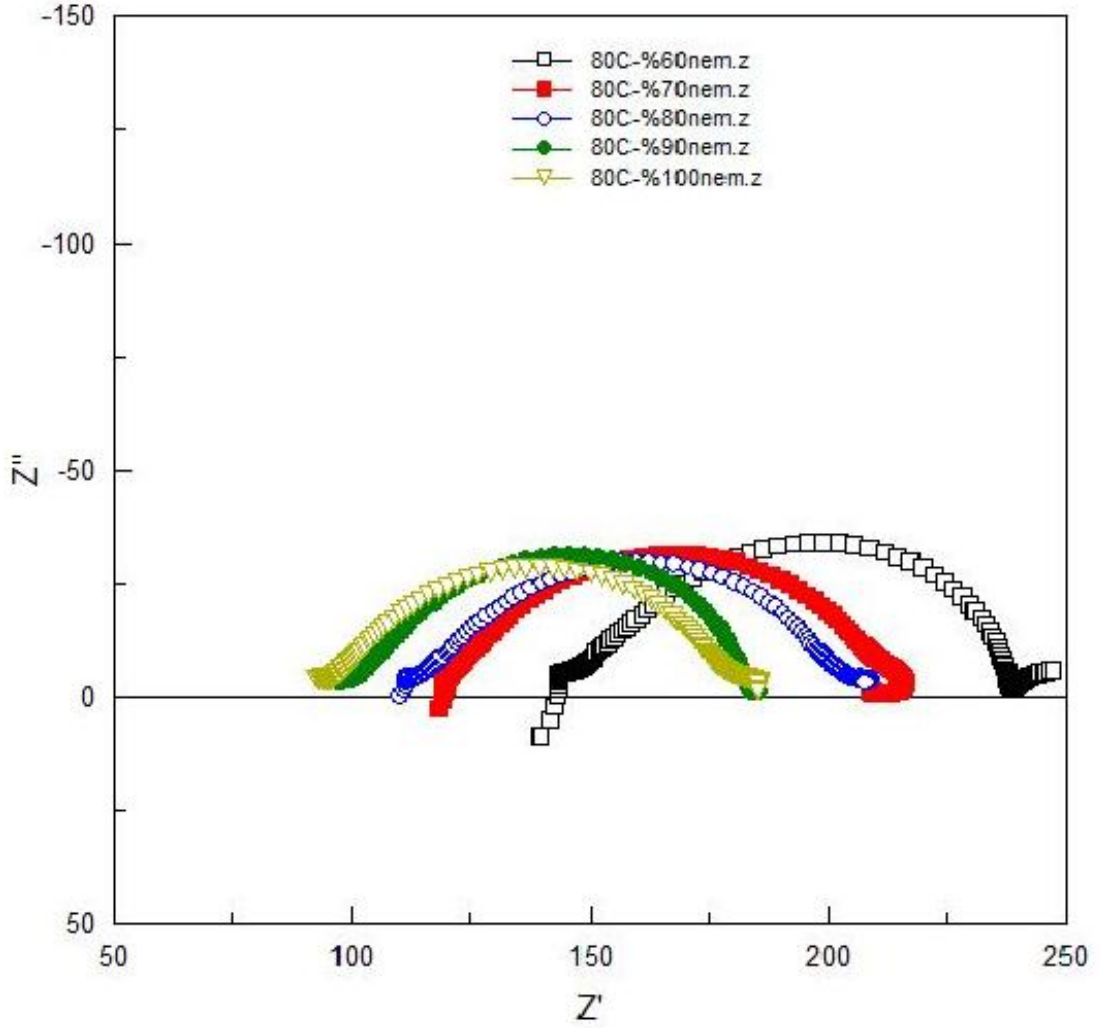
Eğim $(-E_a/R)$ değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değerini hesaplanarak bulunur.

$$\text{Eğim} = -0.0516 = -(E_a/R) = E_a/8.314$$

$$E_a = 0.429 \text{ kJ/mol}$$

Nanofiber F membranı için aktivasyon enerjisinin 0.29 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Nanofiber F membranın 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için empedans grafikleri Şekil 5.30'da verilmiştir. Sıcaklık arttıkça empedansın küçüldüğu dolayısı ile direncin azaldığı görülmektedir.



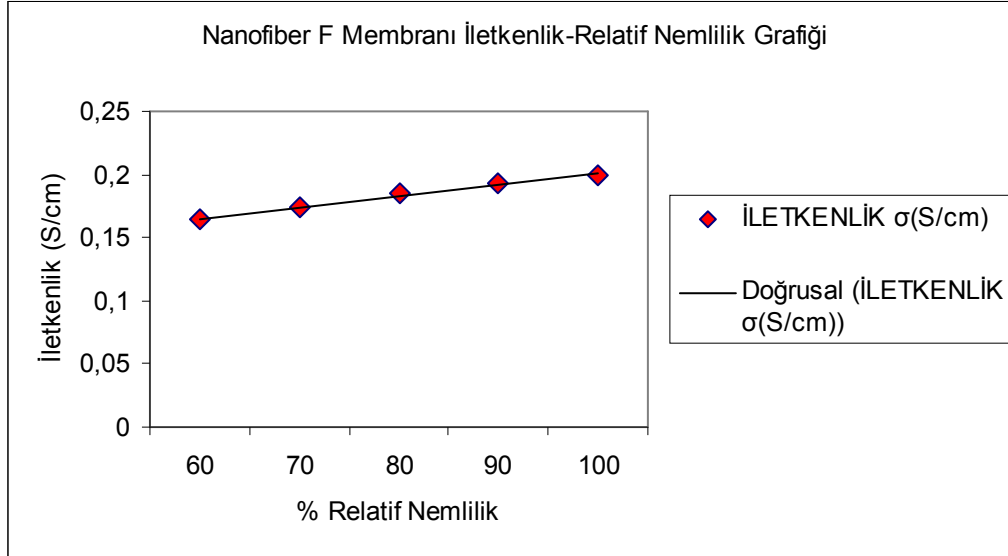
Şekil 5.30 Nanofiber F membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için empedans grafikleri

Nanofiber F membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.14'de görülmektedir. 80°C'de %60 nemlilikte 0.1639 S/cm proton iletkenliği elde edilirken, 80°C % 100 nemlilikte proton iletkenliği sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artarak 0.1994 S/cm olmuştur. Sabit sıcaklıkta % 60 ve % 100 nemlilik değerlerinde elde edilen proton iletkenliği değerleri Nafion 117'nin 0.1 S/cm proton iletkenliği değerinin oldukça üstündedir [31].

Çizelge 5.14 Nanofiber F membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	60	516.6	0.1639	163.9
80	70	486.8	0.1739	173.9
80	80	457.1	0.1852	185.2
80	90	437.1	0.1937	193.7
80	100	424.5	0.1994	199.4

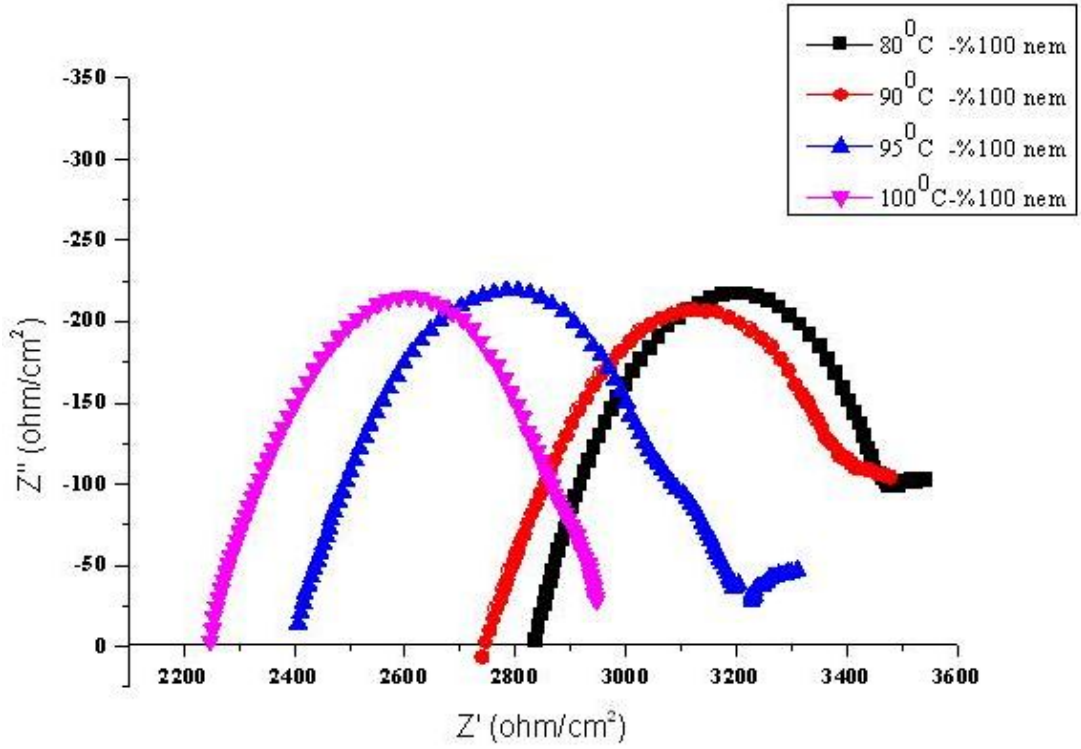
Nanofiber F membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik-iletkenlik grafiği Şekil 5.31’de verilmiştir. Grafikte artan relatif nemlilik ile birlikte iletkenliğinde arttığı net olarak görülmektedir.



Şekil 5.31 Nanofiber F membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen nemlilik-iletkenlik grafiği

5.3.7 Nanofiber G membranının empedans analizi

Nanofiber G membranının sabit % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için empedans ölçümü grafikleri Şekil 5.32’de verilmiştir. Sabit relatif nemlilikte sıcaklık artışı ile membranın empedans değerleri küçülmüş ve bunun sonucuda hesaplanan direnç azalmıştır.



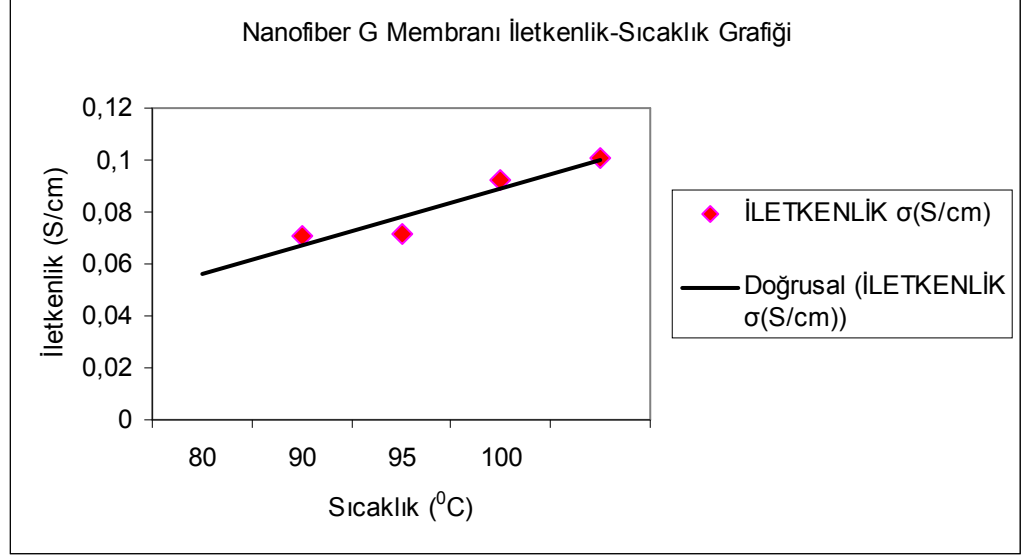
Şekil 5.32 Nanofiber G membranının sabit % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için empedans eğrileri

Nanofiber G membranının % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 5.15'te verilmiştir. % 100 nemlilikte 80°C'de proton iletkenliği 0.0707 S/cm, 100°C'de 0.1008 S/cm olarak belirlenmiştir. Tespit edilen proton iletkenlik değerleri oldukça yüksek değerlerdir.

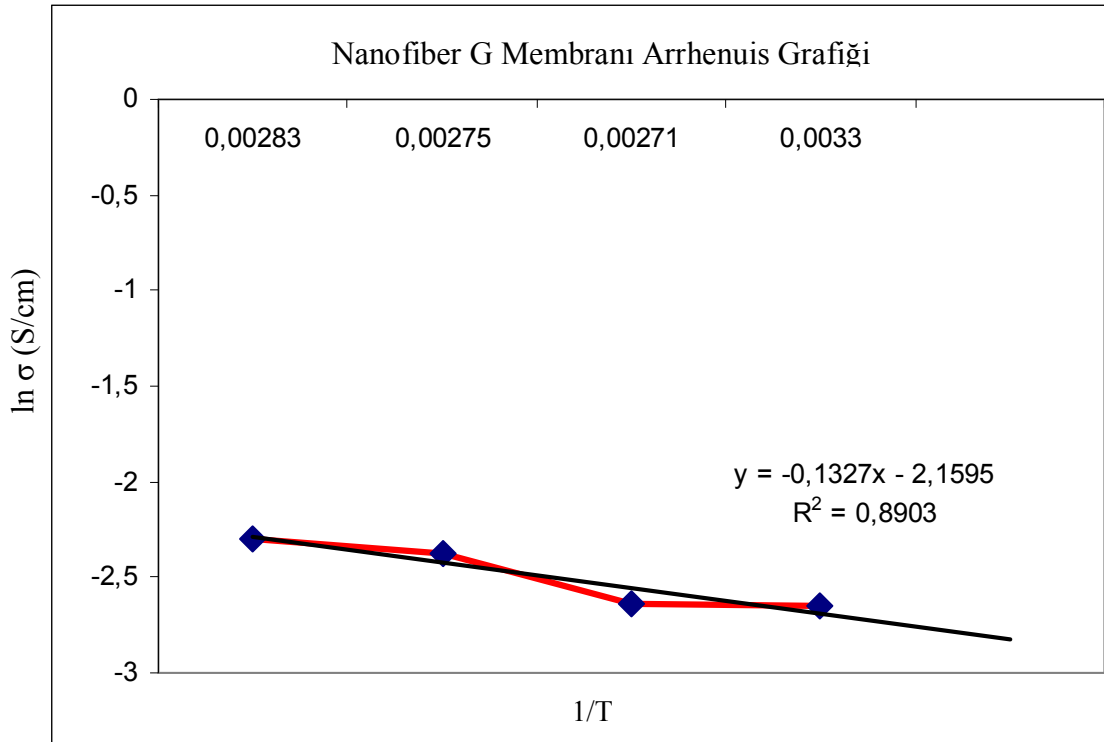
Çizelge 5.15 Nanofiber G membranının % 100 relatif nemlilikte farklı sıcaklıklar için hesaplanan iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	100	4275.0	0.0707	70.7
90	100	4248.0	0.0712	71.2
95	100	3286.5	0.092	92.0
100	100	3000.0	0.1008	100.8

Nanofiber G membranının % 100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği Şekil 5.33'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi iletkenlik sıcaklık artışı ile 90°C'den sonra önemli bir artış göstermiştir.



Şekil 5.33 Nanofiber G membranının % 100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiği



Şekil 5.34 Nanofiber G membranının aktivasyonunun hesaplanması için Arrhenius grafiği

Nanofiber G membranının aktivasyon enerjisinin (5.2) Arrhenius eşitliğine bağlı olarak

hesaplanması için $\ln(\sigma) - 1/T$ çizilmiştir (Şekil 5.34).

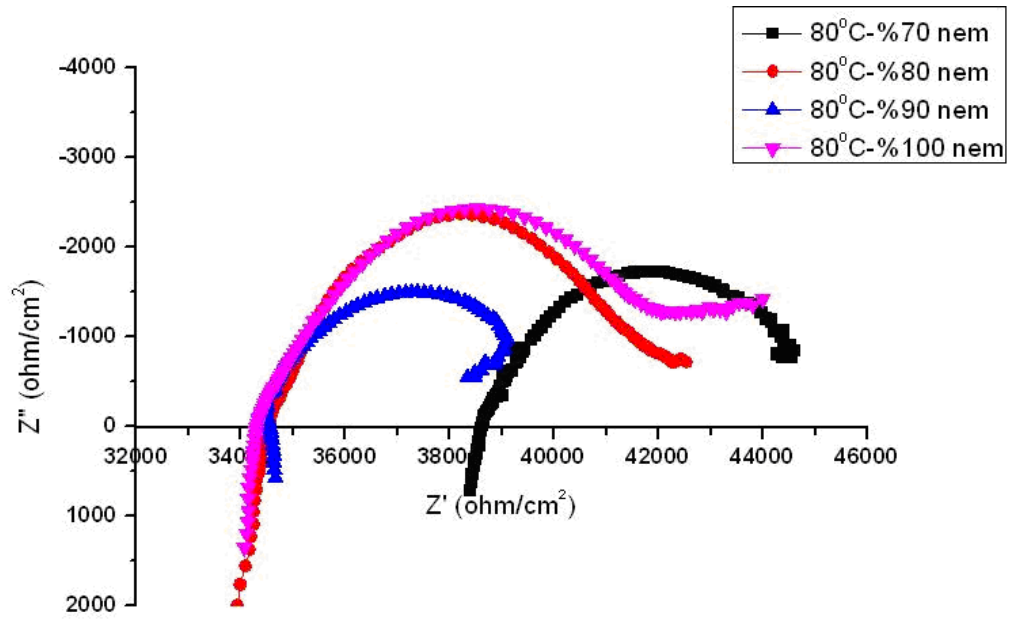
Eğim $(-E_a/R)$ değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değeri hesaplanarak bulunur.

$$\text{Eğim} = -0.1327 = -(-E_a/R) = E_a/8.314$$

$$E_a = 1.1 \text{ kJ/mol}$$

Nanofiber G membranı için aktivasyon enerjisinin 1.1 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için elde edilen empedans grafikleri Şekil 5.35’de verilmiştir.



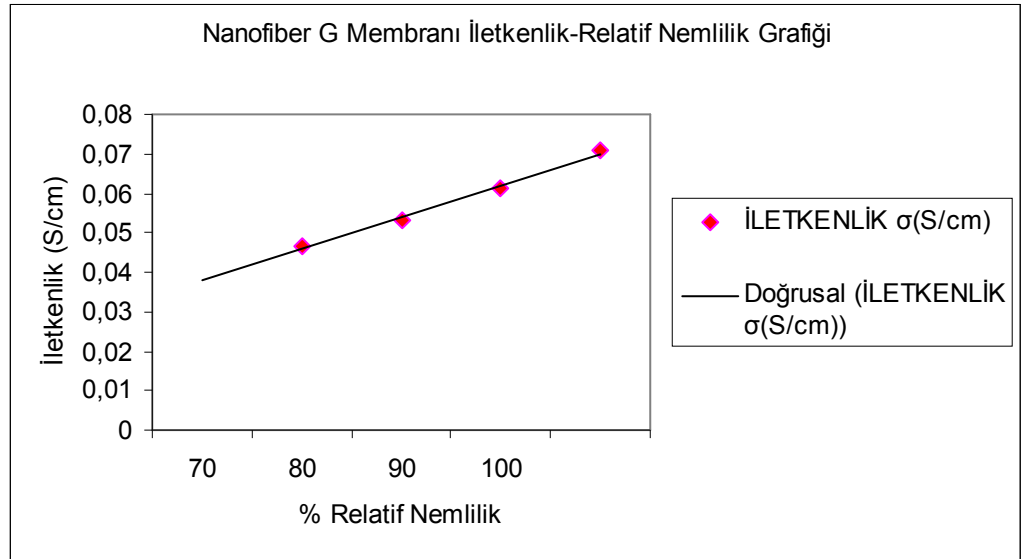
Şekil 5.35 Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için elde edilen empedans eğrileri

Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge. 5.16’da verilmiştir. Sabit sıcaklıkta relatif nemlilik arttıkça proton iletkenliği %70 nemlilikte 0.0467 S/cm’den %100 nemlilikte 0.0707 S/cm’e çıkmıştır.

Çizelge 5.16 Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta değişen relatif nemlilik değerleri için hesaplanan iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Relatif Nemlilik (%)	Hesaplanan Direnç (ohm)	İletkenlik σ (S/cm)	İletkenlik σ (mS/cm)
80	70	6480.0	0.0467	46.7
80	80	5670.0	0.0533	53.3
80	90	4921.5	0.0614	61.4
80	100	4275.0	0.0707	70.7

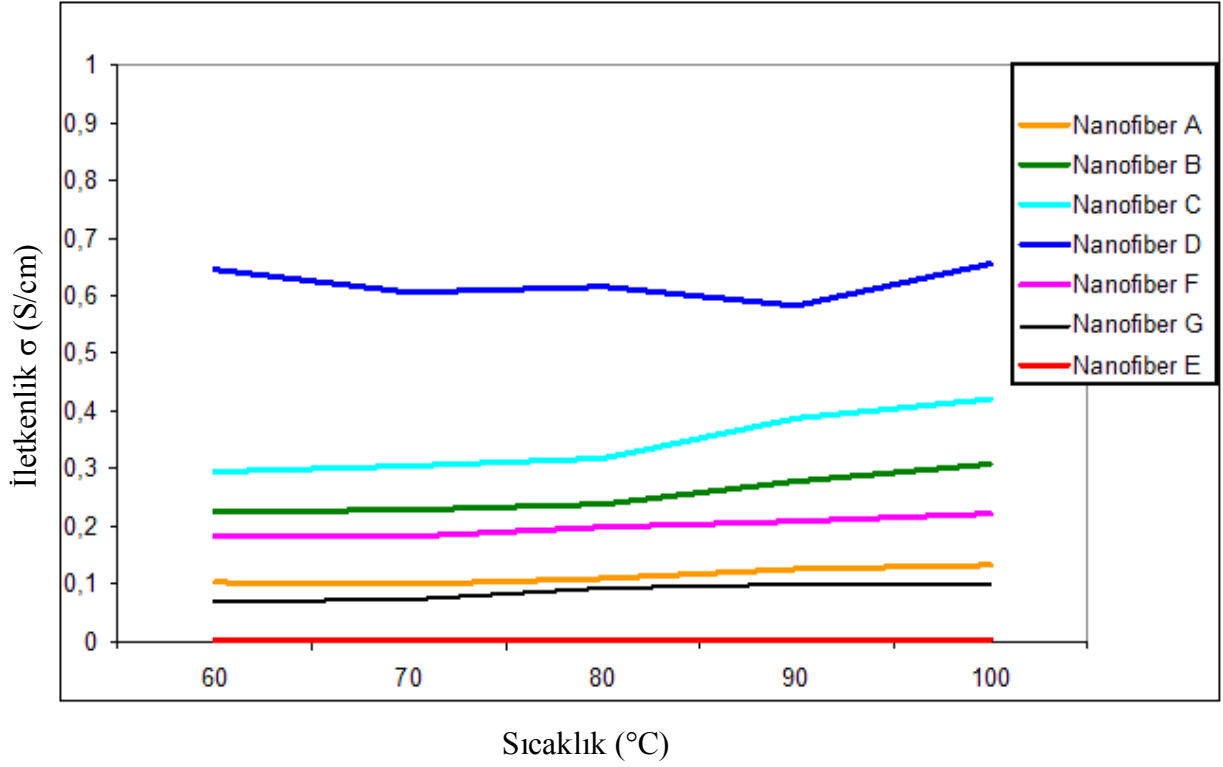
Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta nemlilik-iletkenlik grafiği Şekil 5.36'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi nemliliğin artışı ile iletkenlik değerlerinde artış belirlenmiştir.



Şekil 5.36 Nanofiber G membranının 80°C sabit sıcaklıkta nemlilik-iletkenlik grafiği

5.3.8 Membranların iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması

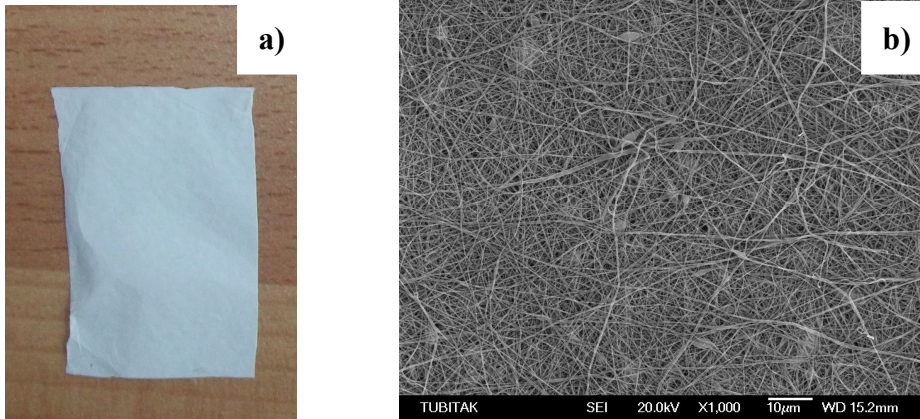
Şekil 5.37'de membranların %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması verilmiştir. % 100 relatif nemlilikte en yüksek iletkenlik değerlerine sahip olan membran Nanofiber D membranıdır. En düşük iletkenlik değerlerine ise Nanofiber E membranıdır.



Şekil 5.37 Membranların %100 relatif nemlilikte sıcaklık-iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması

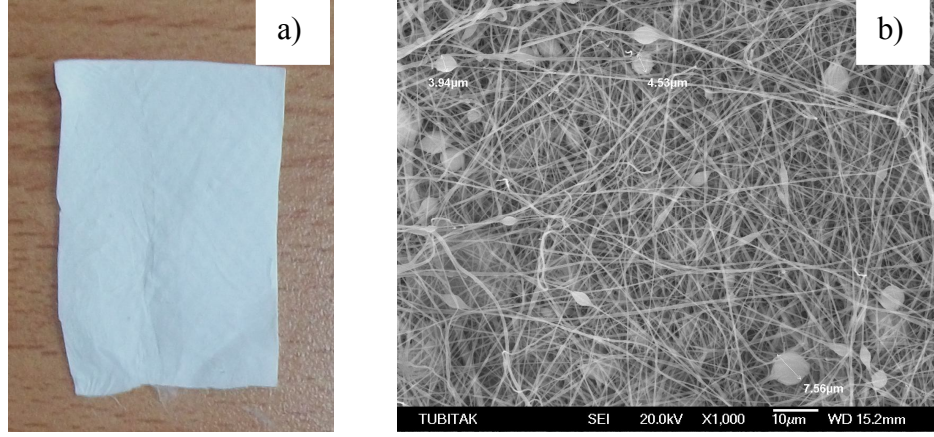
5.4 SEM Analizi

Elektrodokuma yöntemi ile oluşturulan membranların SEM incelemeleri Hitachi model S-570 SEM cihazı ile 1000 büyütme yapılarak gerçekleştirilmiştir. Nanofiber A membranının normal görüntüsü ve Nanofiber A membranının 1000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 5.38'de verilmiştir. SEM fotoğrafında görüldüğü gibi yapı nanofiberlerden oluşmaktadır. Nanofiber çapları 50 nm ile 450 nm arasında değişmektedir.



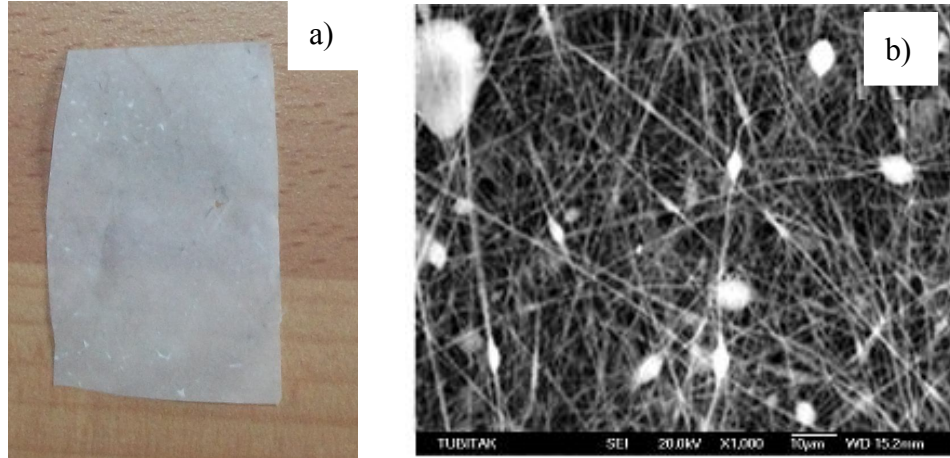
Şekil 5.38 a) Nanofiber A membran, b) Nanofiber A membran 1000 büyütme SEM fotoğrafı

Nanofiber B membran fotoğrafı ve 1000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 5.39'da verilmiştir. Nanofiber çapları 100 nm ile 500 nm arasında değişmiştir. Oluşan hidrofilik kümelerinin çapları 3.94 μm , 4.53 μm değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Oluşan bu hidrofilik kümeleri ile nanofiber ağ yapının su alma kabiliyeti artmaktadır.

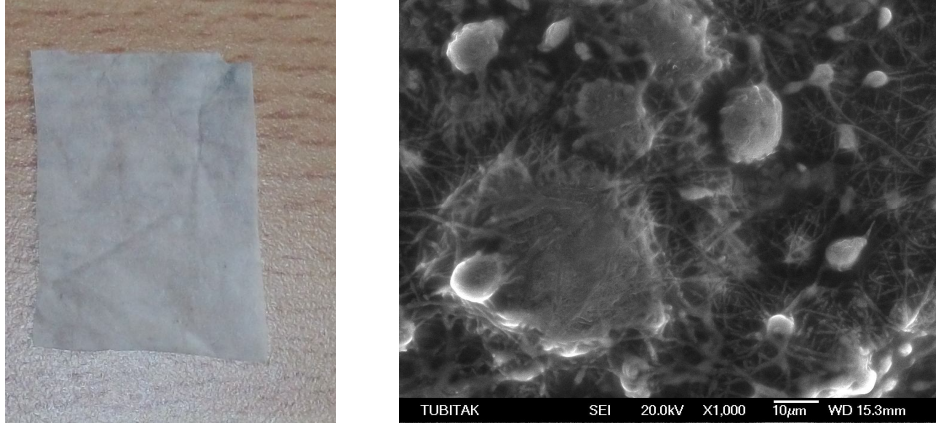


Şekil 5.39 a) Nanofiber B membran, b) Nanofiber B membranının 1000 büyütmeli SEM fotoğrafı

Nanofiber C membran fotoğrafı ve Nanofiber C membranının 1000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 5.40'da verilmiştir. Nanofiber çapları 150 nm ile 450 nm arasında değişmektedir. Oluşan hidrofilik kümelerinin çapları 3.9 μm ile 7 μm aralığındadır.

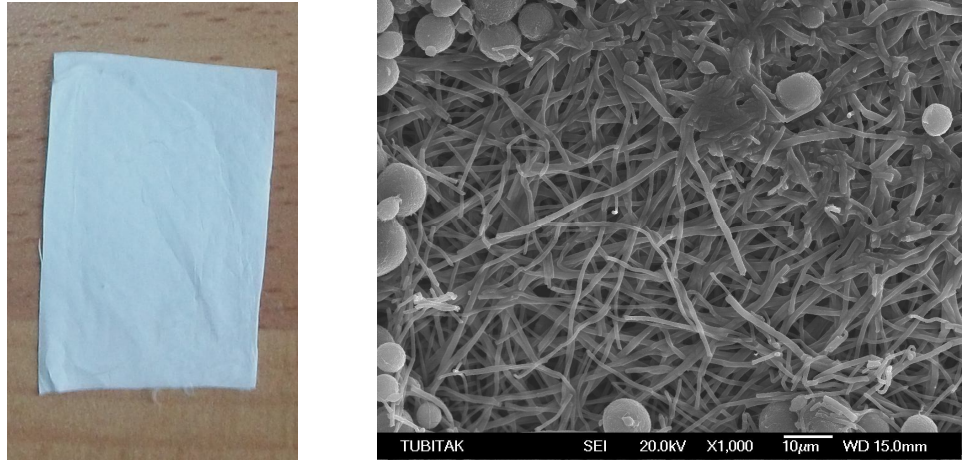


Şekil 5.40 a) Nanofiber C membran, b) Nanofiber C membranının 1000 büyütmeli SEM fotoğrafı



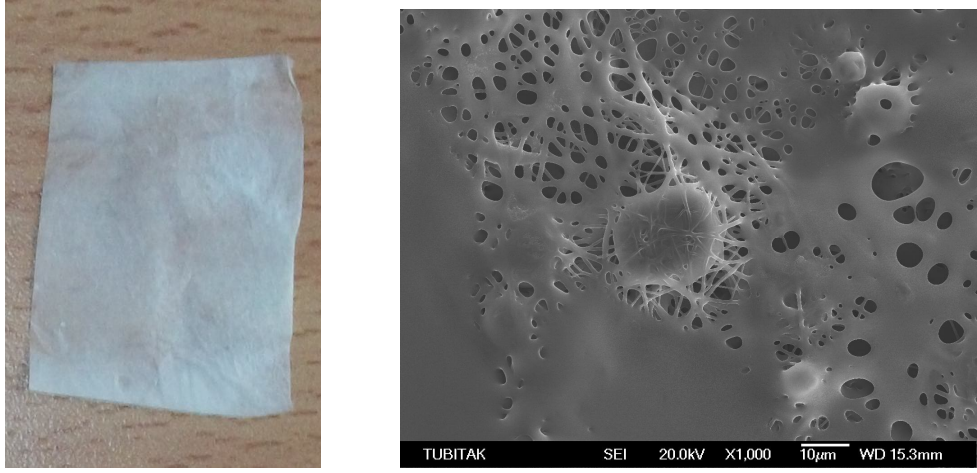
Şekil 5.41 a) Nanofiber D membran, b) Nanofiber D membranın 1000 büyütme SEM fotoğrafı

Nanofiber D membran fotoğrafı ve Nanofiber D membranın 1000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 5.41 verilmiştir. Hidrofilik kümelerinin büyüklükleri ve nanofiber çapları diğer membranlara göre daha büyüktür. Fiber çaplarının 300 nm ile 500 nm arasında değiştiği ve hidrofilik kümelerin çaplarının oldukça büyük olduğu belirlenmiştir.



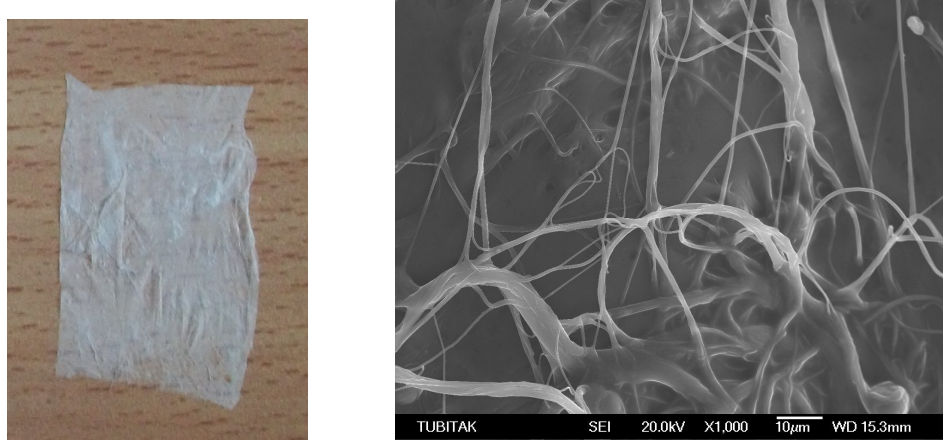
Şekil 5.42 a) Nanofiber E membran, b) Nanofiber E membran 1000 büyütme SEM fotoğrafı

Nanofiber E membran fotoğrafı ve Nanofiber E membranın 1000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 5.42’de verilmiştir.



Şekil 5.43 a) Nanofiber F, b) Nanofiber F membran 1000 büyütmeli SEM fotoğrafı

Nanofiber F membran fotoğrafı ve Nanofiber F membranının 1000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 5.43’de verilmiştir. Membran yapısında oluşan fiber yapıların oldukça kalın olduğu belirlenmiştir. Bunun nedenin toplayıcı plaka üzerinden çözünün buharlaşmasından önce fiberlerin çözücü etkisi ile birleşerek kalın fiber yapılar oluşturması düşünülmüştür.



Şekil 5.44 a) Nanofiber G membran, b) Nanofiber G membran 1000 büyütmeli SEM fotoğrafı

Şekil 5.44 Nanofiber G membran fotoğrafı ve Nanofiber G membranının 1000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı verilmiştir. Nanofiber yapı ile birlikte film yapıda belirlenmiştir. Bunun nedeni toplayıcı plaka üzerinde fiber yapı oluştuğu sırada çözücünün yapıyı terketmedisinden önce toplayıcı plaka üzerinde polimer yapının bir kısmının çözücü etkisi ile çözünerek nanofiber yapıdan film yapı oluşturması olduğu düşünülmüştür.

5.5 Sonuç

Bu çalışmada hazırlanmış olan nanokompozit nanofiber yapıdaki polimer elektrolit membranların proton iletkenlikleri üzerinde yapılan incelemeler sonucu oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Membranların elektrodokuma yöntemi ile Nafion membranlarında çok daha ince bir şekilde ve esnek bir yapıya sahip olarak oluşturulması, proton iletkenliği açısından pozitif bir katkı sağlamıştır. Ayrıca membranların ince bir yapıya sahip olması, maliyetinin düşürülmesi hedeflenen polimer elektrolit membranlarının üretilmesi için gereken malzeme ihtiyacını azalttığı için maliyet açısından da önemli bir düşüş sunmaktadır. Membranların proton iletkenlik değerlerinin ölçümü kuru membranların analizi ile gerçekleştirilmiştir. Nanofiber A membranın % 100 relatif nemlilikte 100°C'de proton iletkenliği 0.1326 S/cm bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 0.636 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bu değer çok düşük bir değer olduğu için proton taşınımının başlaması kolaydır. Nanofiber B membranın % 100 relatif nemlilikte 100°C'de 0.3069 S/cm proton iletkenliği gösterdiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinde 0.627 S/cm olduğu tespit edilmiştir. Nanofiber C membranın % 100 relatif nemlilikte 100°C'de proton iletkenliği 0.4212 S/cm gösterdiği tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 0.78 S/cm olarak hesaplanmıştır. Nanofiber D membranın % 100 relatif nemlilikte 100°C'de proton iletkenliği 0.6562 S/cm gösterdiği tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 0 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Nanofiber E membranın % 100 relatif nemlilikte 100°C'de proton iletkenliği 0.0039 S/cm gösterdiği tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 0.484 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Nanofiber F membranın % 100 relatif nemlilikte 100°C'de proton iletkenliği 0.2224 S/cm gösterdiği tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 0.429 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Nanofiber G membranın % 100 relatif nemlilikte 100°C'de proton iletkenliği 0.1008 S/cm gösterdiği tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 1,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlar altında (% 100 relatif nemlilikte 100°C'de) proton iletkenliği en yüksek olan Nanofiber D membranıdır. Bunun nedeninin yapısındaki hidrofilik kümelerin büyüklüğü nedeni ile daha fazla su tutması olduğu düşünülebilir. Proton iletkenliği en düşük ölçülen membran Nanofiber E membranıdır. Nanofiber A, Nanofiber B, Nanofiber C, Nanofiber D, Nanofiber F ve Nanofiber G membranların kuru halde ölçülen proton iletkenlik değerleri Nafion membranının proton iletkenlik değerine eş ya da çok daha yüksektir. Bu durum polimer elektrolit membran yakıt pilleri için geliştirilmiş nanokompozit nanofiber yapıları polimer elektrolit membranların ticari membran olarak kullanımını olanaklı kılmaktadır. Sıcaklık artışı ile proton iletkenlik değerlerinin artması son derece önemli bir durumdur. Çünkü yüksek sıcaklıkta kullanılabilen polimer elektrolit membranlar PEMYP'nin verimliliğinin artmasını ve yüksek sıcaklıkta katalistin daha aktif çalışması sağlanarak, daha

KAYNAKLAR

- Eroğlu, İ., Baç, N., Akay, G., Bayrakçeken, A., (2008), “Yüksek Sıcaklıkta Çalışabilen Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi Geliştirilmesi”, TÜBİTAK Projesi, Proje No: 104M364, Ankara.
- Gözütok, B., 2007, “Poli(Vinil Alkol) (PVA) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi” Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Kimya Mühendisliği, Ankara
- Hasegawa S., Suzuki Y., 2007, “Maekawa Y., Preparation of Poly(Ether Ether Ketone)-Based Polymer Electrolytes For Fuel Cell Membranes Using Grafting Technique” Radiation Physics and Chemistry 77 (2008) 617–621
- Ion M. F. ve Loyalka S. K., (2007), Hanbook of Alternative Fuel Technologies, Taylor & Francis Group, LLC, 493-518, USA.
- Isaacs S., (2008), “A New Class Of Polyelectrolyte; Poly(*P*-Phenylene Disulfonic Acids), Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Doctor of Philosophy, Department of Macromolecular Science and Engineering, Case Western Reserve University, U.S.A
- Kim H.J., Lim T. H., (2004), “ PBI Derivates: Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane For High Temperature Operation”, J. Ind. Eng. Chem., Vol. 10, No.7.7, 1081-1085.
- Kongkachuichay P. ve Pimprom T., (2008), “On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells” Journal of Membrane Science 185, 29-39
- Lee K. S., Jeong M. H. ve Lee J., (2006), “End-Group Cross-Linked Poly(arylene ether) for Proton Exchange Membranes”, Macromolecules 42, 584-590
- Li K., Liu Y. ve Tan X., (2006), “Oxidatively Stable and Highly Proton Conductive Membrane from Poly(arylene ether)s Containing Biphenyl Moiety as Pendent Groups”, Journal of Membrane Science 280 (2006) 108–115
- Martwiset S., Thorn M., Versek C., Tuominen M., Coughlin E.B., (2009), “Proton Conducting Polymers Containing 1H-1,2,3-Triazole Moieties”, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 47, 188–196 (2009), VC 2008 Wiley Periodicals, Inc.
- Min B. R., Patel R., Park J. T., Kim H. J., Lee W. S., (2009), “Composite Polymer Electrolyte Membranes Comprising P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA Graft Copolymer and Zeolite for Fuel Cell Applications”, Polym. Adv. Technol., John Wiley & Sons, Ltd., DOI: 10.1002/pat.1390
- Moster A. L ve Mitchell B. S.,(2009), “Hydration and Proton Conduction in Nafion/Ceramic Nanocomposite Membranes Produced by Solid-State Processing of Powders from Mechanical Attrition” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 113, 243–250 (2009), Wiley Periodicals, Inc.
- Öğüt, E., (2005), “Sülfolanmış Polistiren Membran Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 32-48 (2005).
- Pintauro P. N., Choi J., Lee K.M., Wycisk R ve Mather P. T., 2008, “Nanofiber Network Ion-Exchange Membranes”, Macromolecules 2008, Vol. 41, 4569-4572.
- Rahmathullah M. A. M., (2008), “Multifunctional Polymers via Incorporation of Ionic groups at Molecular and Mesoscopic Length Scales”, A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel

University in fulfillment of the Requirments for the Degree of Doctor of Philosophy, 12-20.

Satterfield M. B., (2007), “Mechanical and Water Sorption Properties of Nafion and Composite Nafion/Titanium Dioxide Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells,” A Dissertation Presented To The Faculty Of Princeton University In Candidacy For The Degree Of Doctor Of Philosophy, Priceton,USA.

Şahin, A., (2007), “Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

[1] <http://www.nanofmgroun.com/>

[2] perweb.firat.edu.tr/personel/yayinlar

[3] <http://www.mam.gov.tr/populer/yakit-pili.html>

[4] <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/etkinlikler/hidromobil/FC-EgitimHidromobil2.pdf>

[5] www.bilimbilmek.com/sayfa/yakit_pili_nedir.html

[6] www.turkcadcam.net/rapor/yakit-pilleri

[7] www.globalenerji.com.tr

[8] www.temizenerji.com.tr

[9] ww.mimdap.org

[10] <http://iats09.karabuk.edu.tr/press/bildiriler>

[11] <http://www.genbilim.com/index>

[12] awww.iem.titech.ac.jp/.../mechanism/nafion.jpg

[13] <http://www.turkchemonline.com/index.php/technology>

[14] http://www.uteg.org/makaleler/gelecegin_enerjisi_proton_degisimli_membran.pdf

[15] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektro-imalat>

[16] www.tekstilvekonfeksiyon.com/pdf/20090723111547.pdf

[17] <http://www.yorumla.net/universiteler/386924-tekstil-isletmelerinde-nano-teknolojisi.html>

[18] <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/Slide6.jpg>

[19] <http://web.mit.edu/rutledgegroup/projects/pastprojects/electrospinning.small.jpg>

[20] <http://www.eng.nus.edu.sg>

[21] <http://pslc.ws/mactest/pan.htm>

[22] <http://www.ttb.org.tr>

[23] <http://www.kimyaturk.net>

[24] <http://www.hammaddeler.com>

[25] <http://www.usp.org/pdf/EN/USPNF/errata467PolyethyleneOxide.pdf>

[26] <http://itudergi.itu.edu.tr/index.php>

[27] www.kimyaevi.org

[28] w3.balikesir.edu.tr/~ruhan/html/kimya/yuzey_gerilimi.doc

[29] www.kimyasanal.net

[30] www.cosmobio.co.jp/export_e/products/cells

[31] http://www.cleanfuelcellenergy.com/Nafion_PFSA.pdf

[32] http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/htmwg_bekkedahl.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	03.09.1983	
Doğum yeri	Tekirdağ	
Lise	1997-2000	Çorlu Anadolu Meslek ve Meslek Lisesi
Ön Lisans	2001-2003	Ege Üniversitesi Kimya Bölümü
Lisans	2004-2007	Yıldız Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı
Çalıştığı kurum		
	2007-2009	Öztek Tekstil Terb. Tes. San. ve Tic. A.Ş

