



**DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT HÜCRE
BİLEŞENLERİNİN MODİFİKASYONU İLE HÜCRE PERFORMANSININ
ARTIRILMASI**

Merve GÖRDESEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2016

Merve GÖRDESEL tarafından hazırlanan “DOĞRUDAN SODYUM BOR HİDRÜRLÜ YAKIT HÜCRE BİLEŞENLERİNİN MODİFİKASYONU İLE HÜCRE PERFORMANSININ ARTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

İkinci Danışman: Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI
Elektrik Elektronik Mühendisliği, Turgut Özal Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan : Prof. Dr. Ayşe MURATHAN
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Doç. Dr. Yılser DEVRİM
Enerji Sistemleri Mühendisliği, Atılım Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 25/01/16

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Merve GÖRDESL

25.01.2016

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT HÜCRE BİLEŞENLERİNİN MODİFİKASYONU İLE HÜCRE PERFORMANSININ ARTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Merve GÖRDESEL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2016

ÖZET

Borhidrürün doğrudan yakıt olarak kullanıldığı yakıt hücreleri doğrudan borhidrürlü yakıt hücreleri (DBYH) olarak bilinmektedir. Bu hücrelerde katotta yaygın olarak hava kullanılmaktadır. Son yıllarda hava yerine peroksit kullanılması ile doğrudan borhidrür/peroksit yakıt hücreleri (DBPYH) geliştirilmiş ve hücre performansı artırılmıştır. DBPYH'leri için uygun anot ve katot katalizörlerinin geliştirilmesi öncelikli bir konudur. Bu çalışmada Pd/C anot yüzeyine Ni biriktirilerek ve Pt/C katot yüzeyine Prusya Mavisini kaplanarak, elektrot modifikasyonlarının hücre performansını artırıcı etkisi gözlenmiştir. 40 mW/cm² olan hücre performansı modifikasyonlar sonucunda 293 mW/cm²'ye kadar yükselmiştir. Ancak kararlı yapılar oluşmadığı ve daha ileri çalışmalar yapılarak katalizörlerin kararlı hale getirilmesi gerektiği görülmüştür. Bu çalışmada literatürde bir ilk olarak doğrudan borhidrür/peroksit yakıt hücresi geliştirilmiştir. Oksidan olarak peroksitle beraber ozon kullanılması (peroksit) ile, 90 cm² aktif yüzey alanına sahip hücrede hücre performansının 3,5 W'dan 4 W'a yükseldiği gözlenmiştir. Ancak ozon, reçineli bağlayıcılar içeren grafit hücreye zarar verdiği için sinterlenmiş grafit plakalar kullanılmıştır. Bu plakaların kullanılması hücre performansı üzerinde de ciddi bir etki göstermiş ve hücrenin gücü 3,2 W'dan 6 W'a çıkmıştır. Performans üzerinde etkili olan diğer bir parametre akış kanallarının tasarımıdır. Bu çalışmada paralel ve serpantin kanal tipleri incelenmiş, paralel akış kanalı ile 8 W olan güç çıktısı serpantin kanal kullanılarak 8,5 W'a yükseltilmiştir. DBPYH'lerinde kullanılan sıvı oksidanın ve sıvı yakıtın hücre çalışması esnasında konsantrasyonları düşmektedir. Bu ise performansın çalışma süresi boyunca gittikçe azalmasına neden olmaktadır. Bu durumu engellemek için kontrollü oksidan besleme modeli geliştirilmiştir. Bu amaçla sisteme ilave edilen ikinci bir depodan belirli zaman aralıklarında ve belirli miktarlardaki oksidan ana oksidan deposuna beslenerek kararlı güç çıktısı sağlanmıştır. Bu şekilde 1 L oksidan kullanılarak tek depo ile hücre güç çıktısı 30 dakika içinde 6 W'dan 2,5 W'a düşmüştür. Ancak kontrollü oksidan beslemesi yapılarak 1 L oksidan ile 2,5 saat boyunca 6 W sabit güç çekilmiştir. Sistem güvenliğinin sağlanması için, anotta oluşan hidrojen gazı ve katotta oluşan oksijen gazı fazlalığının azaltılması amacıyla yakıt ve oksidan çözeltileri için uygun konsantrasyonlar belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.038

Anahtar Kelimeler : Sodyum borhidrür, peroksit, yakıt pilleri

Sayfa Adedi : 102

Danışman : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

İkinci Danışman : Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI

IMPROVING THE PERFORMANCE OF DIRECT SODIUM BOROHYDRIDE FUEL CELL WITH COMPONENTS MODIFICATION

(M. Sc. Thesis)

Merve GÖRDESEL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2016

ABSTRACT

Fuel cells which use borohydride directly are known as direct borohydride fuel cells (DBFC). Air is commonly used at the cathode in these cells. In recent years, direct borohydride/peroxide fuel cells (DBPFC) which use peroxide instead of air have been developed and cell performance has been improved. Developing suitable anode and cathode catalysts for DBPFC is of high priority. In this study, electrode modifications were made by depositing Ni on Pd/C anode surface and covering Pt/C cathode surface with Prussian Blue (PB) and improvement in the cell performance by these electrode modifications have been observed. 40 mW/cm² cell performance has been increased up to 293 mW/cm² after the modifications. However, observations showed that further studies needed to be made in order to achieve steady catalyst performance. Borohydride/peroxane system has been developed and used for the first time in the literature. Using ozone as an oxidant together with peroxide, called peroxane, has improved cell performance from 3,5 W to 4 W. However, because of ozone's damaging effect on graphite cells which has resin as a binder, sintered graphite layers have been found to be more useful. Usage of these layers made a serious effect on cells performance and improved the power of the cell from 3,2 W to 6 W. Another parameter which had an effect on cell performance was the design of flow channels. In this study parallel and serpentine channel types were examined. 8 W power output with parallel flow channel was improved to 8,5 W by using serpentine channel. The concentrations of liquid oxidant and liquid fuel of DBPFC decrease during the cell operation because of continuous circulation. This situation causes a loss in performance during the cell operation. Controlled oxidant feed model was developed to overcome this difficulty. Certain amounts of oxidant was fed to the main oxidant tank in specified time intervals from an additional secondary tank as makeup and steady power output could be achieved. By using only one oxidant tank with 1 L oxidant, power output dropped from 6 W to 2,5 W in 30 minutes and kept decreasing, but using controlled oxidant feed with 1L oxidant, the cell generated 6 W stable power for 2,5 hours. In order to provide safety of the system, appropriate concentrations for the fuel and oxidant were determined to prevent excessive evolution of hydrogen gas at the anode and oxygen at the cathode.

Science Code : 912.1.038

Key Words : Sodium borohydride, peroxide, fuel cells

Page Number : 102

Supervisor : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ayşe Elif SANLI

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım danışmanlarım Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL ve Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI'ya, laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan çok değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin gerçekleşmesinde 113M097 numaralı 1003 projesi kapsamında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA	3
2.1. Yeşil Kimya, Çevre ve Enerji	3
2.2. Yeşil Kimya, Çevre ve Enerji.....	5
2.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	6
2.4. Hidrojen Depolama	7
2.5. Yakıt Hücreleri	7
2.5.1. Yakıt hücresi tipleri.....	9
2.5.2. Temel yakıt hücresi kimyası	12
2.5.3. Çalışma koşulları.....	14
2.5.4. Yakıt hücresi sistem elemanları	14
3. YAKIT OLARAK BORHİDRÜR KULLANIMI.....	21
4. DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT HÜCRELERİ	23
4.1. Oksidan Olarak Hava ve Peroksit Kullanımı.....	24
4.2. Katalizörler	26

	Sayfa
4.3. Performansı Etkileyen Faktörler.....	26
4.3.1. Sıcaklığın etkisi	26
4.3.2. Elektrolit membran etkisi	27
4.3.3. Reaktant çözeltisi etkisi.....	28
4.4. Borhidrüllü Yakıt Hücresi Tasarımı Esasları	29
5. MATERİYAL VE METOT	33
5.1. Anot ve Katot Modifikasyonları.....	33
5.1.1. Katot modifikasyonları.....	34
5.1.2. Anot modifikasyonları	36
5.2. Yakıt / Oksidan Çözeltilerinin Derişiminin Etkisi	38
5.2.1. Katotta oksidan çözeltisinin derişiminin etkisi	39
5.2.2. Anotta yakıt çözeltisinin derişiminin etkisi.....	39
5.2.3. Kararlı güç çıktısı	39
5.3. Stak Performans Çalışmaları	40
5.3.1. Çözelti dağıtım ağının modellenmesi.....	40
5.3.2. Oksidan çözeltisi besleme modelinin geliştirilmesi	42
5.3.3. Farklı kimyasalların yakıt hücresi reaktantı olarak test edilmesi.....	43
5.3.4. Farklı bipolar plaka malzemelerinin incelenmesi	45
5.3.5. Bipolar plakanın akış kanalı tasarımı	46
5.3.6. Sinterlenmiş grafit hücreyle yapılan deneyler.....	48
5.4. Sistem Güvenliğinin Sağlanması.....	48
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
6.1. Anot ve Katot Modifikasyonları.....	49
6.1.1. Katot modifikasyonları.....	50

	Sayfa
6.1.2. Anot modifikasyonları	55
6.2. Yakıt / Oksidan Çözeltilerinin Derişiminin Etkisi	60
6.2.1. Katotta oksidan çözeltilerinin derişiminin etkisi	60
6.2.2. Anotta yakıt çözeltilerinin derişiminin etkisi.....	61
6.2.3. Kararlı güç çıktısı	63
6.3. Stak Performans Çalışmaları	65
6.3.1. Çözelti dağıtım ağının modellenmesi.....	65
6.3.2. Oksidan çözeltilerinin besleme modelinin geliştirilmesi.....	68
6.3.3. Farklı kimyasalların yakıt hücresi reaktantı olarak test edilmesi.....	70
6.3.4. Farklı bipolar plaka malzemelerinin incelenmesi	79
6.3.5. Bipolar plakanın akış kanalı tasarımı	80
6.3.6. Sinterlenmiş grafit hücreyle yapılan deneyler.....	82
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	101
DİZİN	102

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Temel yakıt hücre tipleri ve çalışma sıcaklıkları	10
Çizelge 2.2. Nafion membranların karşılaştırılması	15
Çizelge 5.1. Karbon kumaşın teknik özellikleri.....	33
Çizelge 5.2. Kompozit grafit ve sinterlenmiş grafitin teknik özellikleri.....	46
Çizelge 6.1. Farklı elektroliz banyoları ve yükleme sonunda elde edilen yüzeylerin BH ₄ ⁻ ile oksidasyonu sonunda 1 V'a karşılık gelen pik akımları	57
Çizelge 6.2. 10 hücreli stakta potansiyel değerlerinin hücelere göre dağılımı	85
Çizelge 6.3. Tek hücre ve stak sistemleri için elde edilen sonuçlar.....	86
Çizelge 6.4. Literatürdeki doğrudan borhidrür peroksit yakıt hücrelerinin karşılaştırılması	88

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yenilenebilir enerji, yakıt hücreleri ve hidrojen ekonomisi	4
Şekil 2.2. Hidrojen üretim yolları	6
Şekil 2.3. Yakıt hücresi teknolojisinde yakıtlar ve uygulamaları	9
Şekil 2.4. Farklı yakıt hücrelerindeki elektrokimyasal reaksiyonların elementleri	10
Şekil 2.5. Tipik bir polarizasyon eğrisi	13
Şekil 2.6. Volkan eğrisi	17
Şekil 2.7. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan bipolar plaka malzemelerinin sınıflandırılması	19
Şekil 3.1. Kimyasal hidrürlerin karşılaştırılması	21
Şekil 4.1. Sodyum borhidrür yakıt hücresi genel şeması	25
Şekil 4.2. Sıcaklığın hücre voltajı(V) ve güç yoğunluğu (P) – akım yoğunluğu üzerine etkisi	27
Şekil 4.3. Elektrolit membranın hücre voltajı(V) ve güç yoğunluğu(P) – akım yoğunluğu üzerine etkisi	28
Şekil 4.4. NaBH ₄ konsantrasyonunun	28
Şekil 4.5. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	29
Şekil 4.6. 20 hücreli stakın a) Paralel beslenmesi ve b) Bölünmüş paralel beslenmesi .	31
Şekil 5.1. Bağımsız hücre sıvı dağıtım ağı modelinin şematik gösterimi	41
Şekil 5.2. Oksidan çözeltisi beslemesi için geliştirilen kontrollü besleme modelinin şematik gösterimi	43
Şekil 5.3. Serpantin akış kanallı hücrenin teknik çizimi	47
Şekil 6.1. Yüzey modifikasyonu öncesi test hücresinin güç-akım eğrisi	50
Şekil 6.2. Farklı süre ve farklı potansiyelerde PB yüklemesiyle oluşturulan Pt-PB elektrotun 1X10 ⁻³ M H ₂ O ₂ + 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde potansiyel-akım eğrileri	51

Şekil	Sayfa
Şekil 6.3. 1×10^{-3} M H_2O_2 + 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde Pt (lacivert hat) ve modifikasyon sonunda elde edilen Pt-PB elektrotun (kırmızı hat) ait potansiyel-akım eğrisi.....	52
Şekil 6.4. Modifiye edilmemiş Pt katot ile hazırlanan hücrenin ve modifiye edilmiş Pt-PB katot ile hazırlanan hücrenin açık devre potansiyelleri.....	53
Şekil 6.5. Katodu PB ile yüklenmiş hücrenin polarizasyon ve güç eğrileri	54
Şekil 6.6. Farklı sürelerle PB ve Ni yüklemesi yapılmasıyla oluşturulan membranlardan elde edilen polarizasyon ve güç eğrileri	54
Şekil 6.7. Farklı elektroliz banyoları ile yapılan yüklemeler ile hazırlanan yüzeylerin $NaBH_4$ çözeltisi içinde elde edilen potansiyel-akım eğrileri.....	56
Şekil 6.8. $NiSO_4$ - K_2SO_4 banyosu kullanılarak 1 kez CV (kırmızı hat), 2 kez CV ve kronoamperometre (1 V'da) uygulamaları ile hazırlanan farklı Pd-Ni elektrotlarının 0.1 M $NaBH_4$ + 1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen potansiyel-akım eğrileri	58
Şekil 6.9. Pt/PB katot ve Pd/Ni anot ile hazırlanan hücrenin a) potansiyel-akım eğrisi ve b) güç eğrisi	59
Şekil 6.10. Standart oksidan çözeltisi ve uygun oksidan çözeltisi kullanıldığı durumlarda elde edilen potansiyel-akım ve güç-akım eğrilerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 6.11. Standart yakıt çözeltisi ve uygun yakıt çözeltisi kullanıldığı durumlarda elde edilen potansiyel-akım ve güç-akım eğrilerinin karşılaştırılması	62
Şekil 6.12. 00 ml oksidan çözeltisi depo hacmine sahip sistemde 3 dakikalık periyotlarla uygun oksidan ilavesiyle elde edilen kararlı akım-zaman eğrisi.	64
Şekil 6.13. 1 L oksidan çözeltisi depo hacmine sahip sistemde farklı miktarlarda uygun oksidan çözeltisi ilavesiyle elde edilen kararlı akım-zaman eğrileri ...	65
Şekil 6.14. Tek hücrenin, 3'lü stakın ve 6'lı stakın polarizasyon ve güç eğrileri.....	66
Şekil 6.15. Tek hücre (1V'da), 3'lü hücre (2V'da) ve 6'lı hücrenin (3.5 V'da) yüklemeler altında elde edilen akım-zaman eğrileri	67
Şekil 6.16. 6'lı stakın tek besleme ve 3+3 besleme ile 3,5 V sabit yükleme altında elde edilen akım-zaman eğrilerinin karşılaştırılması	68
Şekil 6.17. Klasik besleme modeli.....	68

Şekil	Sayfa
Şekil 6.18. Klasik besleme modeliyle 1 V yükleme altında 1 L oksidan çözeltisi kullanılarak elde edilen akım-zaman eğrisi	69
Şekil 6.19. Geliştirilen oksidan çözeltisi besleme modeliyle 1 V yükleme altında 1 L oksidan çözeltisi kullanılarak elde edilen akım-zaman eğrisi.....	70
Şekil 6.20. 1,5 M CH ₃ COOH+ 7,3 M H ₂ O ₂ ve 1,5 M H ₂ SO ₄ + 7,3 M H ₂ O ₂ ile alınan güç eğrileri	71
Şekil 6.21. 1,5 M CH ₃ COOH (7,3 M H ₂ O ₂) ve 0,8 M H ₂ SO ₄ (6 M H ₂ O ₂) ile elde edilen akım-zaman eğrisi	72
Şekil 6.22. Uygun oksidan çözeltisiney ozon ilavesiyle elde edilen potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri.....	73
Şekil 6.23. 1 V yükleme altında UOÇ ve ozon ilaveli UOÇ ile elde edilen akım-zaman eğrisi	74
Şekil 6.24. %5 NaBH ₄ içeren yakıt çözeltisi ile elde edilen potansiyel-akım ve güç akım eğrileri	75
Şekil 6.25. %5 NaBH ₄ içeren yakıt çözeltisinin 1 V sabit yükleme altında akım-zaman eğrisi	76
Şekil 6.26. %10 NaBH ₄ içeren yakıt çözeltisine ait potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri	76
Şekil 6.27. %10 NaBH ₄ içeren yakıt çözeltisine ait 1 V yükleme altında elde edilen akım-zaman eğrisi	77
Şekil 6.28. %5 ve %10 NaBH ₄ içeren yakıt çözeltilerinin güç eğrilerinin karşılaştırılması	78
Şekil 6.29. 1 V yükleme altında %5 ve %10 NaBH ₄ içeren yakıt çözeltilerinin akım-zaman eğrileri	78
Şekil 6.30. Sırasıyla kompozit grafit ve sinterlenmiş grafit bipolar plakalardan yapılmış hücrelerden elde edilen güç eğrisi	80
Şekil 6.31. Serpantin ve paralel kanallı hücrelerin güç eğrileri.....	81
Şekil 6.32. 1 V yükleme altında paralel ve serpantin kanal tipine sahip hücrelerin akım-zaman eğrileri	81
Şekil 6.33. 3 hücreli stak için potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri.....	83
Şekil 6.34. 5 hücreli stak için potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri.....	84

Şekil	Sayfa
Şekil 6.35. 10 hücreli stak için potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri.....	85
Şekil 6.36. Güç değerlerinin stak içindeki hücre sayısına göre değişimi	86

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Karbon kâğıt ve karbon kumaş görünümü	16
Resim 2.2. Sıvı yakıt hücrelerinde kullanılan akış kanalı tasarımları a) serpantin, b) dik, c) paralel ve d) entegre edilmiş	19
Resim 2.3. Bipolar plakaların imal edilmesi	20
Resim 4.1. Sıvı yakıt hücrelerinde kullanılan akış kanalı tasarımları	30
Resim 5.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistem	35
Resim 5.2. Test hücresi bileşenleri ve test hücresinin görünümü	36
Resim 5.3. a) Yüklemede kullanılan NiSO ₄ -K ₂ SO ₄ çözeltisi, b) çözelti yüklemeden sonra ve c) modifiye edilmiş anot yüzeyinin görüntüsü	38
Resim 5.4. Bağımsız hücre sıvı dağıtım ağı modelinin sistemimize uyarlanması	42
Resim 5.5. Ozon jeneratörü	45
Resim 5.6. Paralel ve serpantin kanallı plaka yüzeyi	47
Resim 5.7. Sistem güvenliğinin sağlanması amacıyla alınan önlemler ve çalışma ortamı	48
Resim 6.1. Test hücresini görünümü	53
Resim 6.2. Asetik asit kullanımından sonra grafit plakaların durumu ve yüzeye oksidan çözeltisinin sızması	71
Resim 6.3. Sistemin genel görünümü	73
Resim 6.4. Asetik asitin sırasıyla kompozit grafit bipolar plaka ve sinterlenmiş grafit bipolar plaka üzerinde etkisi	79
Resim 6.5. 3 hücreli stak sisteminin genel görünümü	82
Resim 6.6. 5 hücreli stakın kurulum aşamasındaki görünümü	83
Resim 6.7. 10 hücreli stak sisteminin genel görünümü	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	Amper
Bar	Basınç birimi
°C	Celsius derecesi
e⁻	Elektron
F	Faraday sabiti
I	Akım
L	Litre
M	Molar
mA	Miliamper
mg	Miligram
ml	Mililitre
mW	Miliwatt
•OH	Hidroksil radikali
P	Güç
Re	Reynolds sayısı
T	Sıcaklık
V	Potansiyel
V_{cell}	Hücre gerilimi
V_{act}	Aktivasyon gerilim
V_{ohm}	Ohmik gerilim
V_{conc}	Konsantrasyon gerilimi
W	Watt
µA	Mikroamper
µm	Mikrometre
η	Yüksek aşırı gerilim

Kısaltmalar**Açıklamalar****AYH**

Alkali Yakıt Hücresi

BSDA

Bağımsız Sıvı Dağıtım Ağı

CV

Döngülü Voltmetre

DBYH

Doğrudan Borhidrüllü Yakıt Hücreleri

DBPYH

Doğrudan Borhidrür/Peroksit Yakıt Hücreleri

DMYH

Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

EKYH

Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi

FAYH

Fosforik Asit Yakıt Hücresi

ICLDS

Bağımsız Hücre Sıvı Dağıtım Ağı

KOYH

Katı Oksit Yakıt Hücresi

LSV

Doğrusal Tarama Voltmetrisi

M

Metal

MET

Membran Elektrot Takımı

MET3

3 Tabakalı Membran Elektrot Takımı

OCP

Açık Devre Potansiyel

PB

Prusya Mavisi

PEMYH

Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi

PTFE

Politetrafloroetilen

PW

Prusya Beyazı

SHE

Standart Hidrojen Elektrot

SOÇ

Standart Oksidan Çözeltisi

SYÇ

Standart Yakıt Çözeltisi

SCE

Doygun Kalomel Elektrot

UOÇ

Uygun Oksidan Çözeltisi

UYÇ

Uygun Yakıt Çözeltisi

1. GİRİŞ

Enerji günümüz dünyasının en büyük sorunu ve en temel gereksinimlerinden biridir. Dünyada enerji tüketimi sanayileşme ve nüfus artışına bağlı olarak hızla artmaktadır. Günümüzde tüketilen enerjinin yaklaşık %80'i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların neden olduğu en temel sorunlar ise küresel ısınma ve hava kirliliğidir. Bunun yanı sıra fosil yakıtların zaman içinde tükeneceği gerçeği, toplumları alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmeye zorunlu kılmaktadır. Bununla beraber yenilenebilir enerjinin sürekliliği açısından enerjinin depolanması da oldukça önemli bir konudur. Bu bağlamda en yaygın kullanım potansiyeline sahip enerji taşıyıcısı olarak hidrojen göze çarpmaktadır. Ancak evrende bol miktarda bulunan hidrojenin depolama, taşıma ve maliyet gibi sorunları hala tam olarak çözülememiştir. Hidrojenin kullanım yerine ve yöntemine bağlı olarak farklı tipte depolama yöntemleri bulunmakla birlikte, hidrojen genel olarak sıvı halde, sıkıştırılmış halde ve kimyasal bağ oluşturulmuş halde olmak üzere üç şekilde depolanır. Hidrojenin depolanmasında hafifliğin ve güvenilirliğin oldukça önemli olması nedeniyle kimyasal depolama yöntemleri fiziksel depolama yöntemlerine göre daha çok tercih edilir. Kimyasal hidrojen depolama işlemi NaBH_4 , LiBH_4 , LaNi_5H_6 , MgH_2 gibi farklı kimyasal bileşiklerle yapılabilirken; NaBH_4 diğerlerine oranla birim hacimde daha fazla hidrojen atomu içermesi, depolama kapasitesi, verimi ve kararlılığıyla öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra NaBH_4 'ün hidrolizi sırasında açığa çıkan ısının diğerlerine göre daha düşük olması ve daha ekonomik olması NaBH_4 'ü avantajlı hale getirmektedir. Sodyum borhidrür iyi bir kimyasal depolama bileşeni olma özelliğiyle elektrokimyada farklı uygulama alanlarına sahiptir. Hem NaBH_4 'ün hidroliziyle hidrojen elde edilip, elde edilen hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanımı, hem de hidrolizle hidrojen üretilmesinin NaBH_4 'ün doğrudan uygun yakıt hücre tiplerinde kullanılarak elektrik üretimi söz konusudur. Yani NaBH_4 yakıt hücrelerinde hidroliz mekanizması ile dolaylı yakıt olarak veya elektro-oksidasyon mekanizması ile doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Yakıt hücrelerinde yakıt olarak doğrudan hidrojen kullanılabilirliği gibi son zamanlarda hidrojen zengin yakıtlar da tercih edilmektedir. Sodyum borhidrürün yakıt olarak kullanıldığı bu tip yakıt hücrelerine “Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Hücreleri” denmektedir. Bu tezin konusu, doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt hücreleridir. Yapılan çalışmaların hedefi iyileştirmeler ve modifikasyonlarla doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt hücre performansının artırılmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA

Tezin bu bölümünde araştırmanın dayandığı kuramsal ve kavramsal çerçeve genel hatlarıyla belirtilmiştir. Bu kapsamda yeşil kimya ve yenilenebilir enerjiden bahsedilmiş, önemli bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin üretim ve depolama yolları anlatılmıştır. Son olarak yakıt hücreleriyle ilgili genel bilgi verilerek tezin ana gövdesini oluşturan doğrudan sodyum borhidrür hidrojen peroksit yakıt hücrelerine geçiş yapılmıştır.

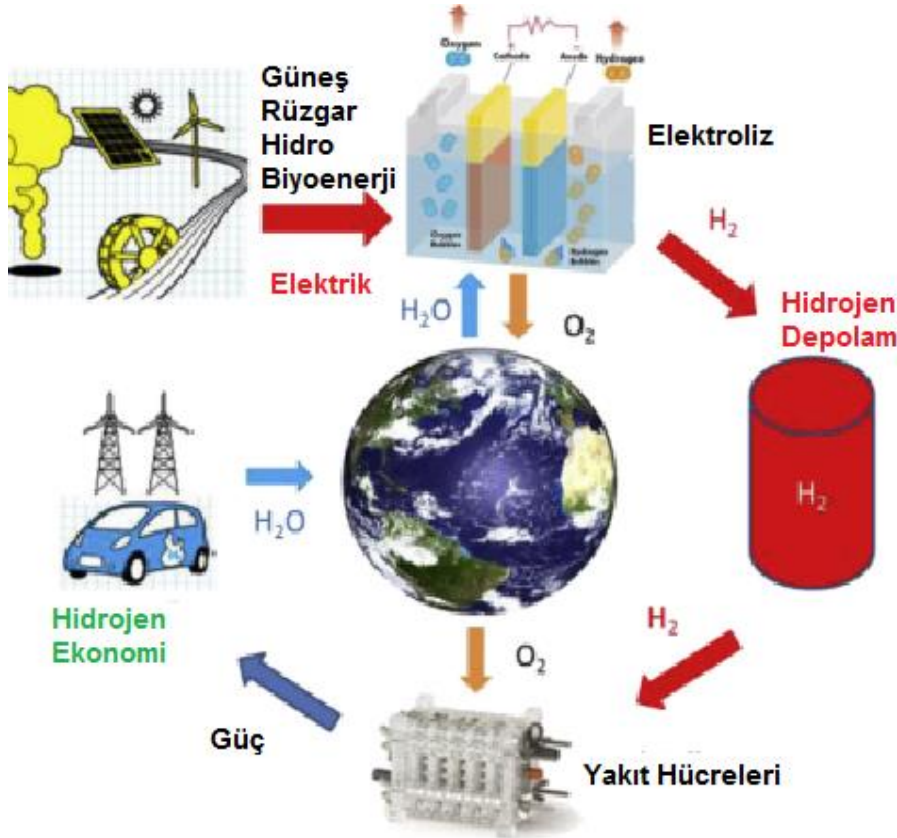
2.1. Yeşil Kimya, Çevre ve Enerji

Dünyanın enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fosil kaynaklar ile karşılanmaktadır. Fosil kaynakların tükenme olasılığı ve enerji üretiminde kullanılmalarının neden olduğu olumsuz çevresel etkiler, yeni ve temiz enerji üretim kaynaklarına yönelmeyi ve yeni enerji üretim süreçlerinin araştırılmasını zorunlu kılmaktadır [1].

Bu durum nihai ürünlerin zararlı etkilerinin azaltılması, tükenbilir hammaddelerin ve kısıtlı kaynakların kullanımının sınırlandırılması için oldukça önemlidir. Tehlikeli kimyasalların kullanımını ve oluşumunu önleyecek veya azaltacak şekilde ürünlerin ve süreçlerin tasarlanması amacıyla yeni gelişen bir yaklaşım olarak “yeşil kimya” önem kazanmaktadır. Yeşil kimyaya tehlikesiz kimya da denilebilir [2]. Bu amaçla geliştirilmiş olan yeni yaklaşım aşağıdaki temel ilkeler ile açıklanmıştır [3];

1. Zararlı Atıkların Önlenmesi
2. Az tehlikeli kimyasal sentezi
3. Güvenli kimyasal tasarımı
4. Güvenli çözücüler ve yardımcıları
5. Enerji verimli tasarımlar
6. Yenilenebilir hammaddelerin kullanılması
7. Türevlerin azaltılması
8. Kataliz kullanımı
9. Bozunma için tasarım
10. Kirliliğin önlenmesi için gerçek zamanlı analiz
11. Kazaların önlenmesi için daha güvenli kimyasallar

Kimyasal süreçlerde çevre dostu teknolojilerin kullanılması hem biz hem de gelecek nesillerimiz için oldukça önemlidir. Bu durum zararlı kimyasalları kontrol altına alan bir yaklaşım olmasının yanı sıra enerji sistemleriyle de yakından ilgilidir. Enerji gereksiniminin çevresel ve ekonomik etkileri düşünüldüğünde yeşil kimyanın enerji alanında da etkin olduğu görülmektedir.



Şekil 2.1. Yenilenebilir enerji, yakıt hücreleri ve hidrojen ekonomisi [4]

Kapsamlı olarak ele alındığında geleceğin enerji sistemi olarak değerlendirilen “hidrojen ve yakıt hücresi teknolojileri”, karbondioksit emisyonlarının düşürülmesini ve fosil yakıtlara olan bağıllığın azaltılmasını sağlayarak, günümüzde yaşanan iki temel sorunun çözümü için güçlü bir alternatiftir. Bu teknolojik döngü Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Hidrojenin güneş, rüzgâr gibi temiz ve yenilenebilir kaynaklardan, elektroliz gibi temiz bir yöntemle üretilmesi, geniş kullanım alanları sağlayabilmek için depolanması ve taşınması, yakıt hücresi teknolojisinde enerji çevriminin gerçekleştirilmesi ve sıfır veya düşük emisyonla güç üretilmesi bu döngünün temel hedefidir.

Aşağıdaki temel prensiplerinden dolayı yakıt hücreleri dünya genelinde temiz enerji sistemleri kategorisinde ele alınarak “yeşil kimya” ile ilişkilendirilebilmektedir [2];

- Yakıt hücrelerinde reaksiyonlar sonucunda su üretilmesi, yeşil kimyanın ilk prensibi olan atıkların önlenerek kirliliğin en aza indirilmesi şartını sağlamaktadır.
- Hidrojen ekonomisi, enerji sektöründe oldukça önemli bir daldır. Hidrojenin yenilenebilir kaynaklardan üretilebilmesi yeşil kimyanın diğer bir prensibini yerine getirmektedir.
- Hidrojenin elektrolizle üretilmesi ve yakıt hücrelerinde güce dönüştürülmesi yeşil kimya açısından oldukça önemlidir. Hem elektroliz işleminin hem de yakıt hücresi sistemlerinin su bazlı gerçekleşmesi, zararlı maddelerin kullanılmaması veya çok az kullanılması ve ılımlı çalışma koşulları bu sistemlerin yeşil kimyaya uygunluğunun göstergesidir [4-7].

Büyük ölçekli ve yüksek enerji, gerektiren uygulamaların taleplerini karşılamak için enerjinin büyük miktarlarda depolanması gerekmektedir. Ancak geleneksel enerji sistemleriyle bu durum çok kolay görülmemektedir. Bu aşamada hidrojen ve yakıt hücreleri teknolojisi potansiyel bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır [8].

2.2. Yenilenebilir Enerji

Enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, petrol, kömür, nükleer enerji gibi kendini yenileme durumu olmayan kaynakların bilinçsizce kullanılması, bu kaynakların çevreye ve atmosfere verdiği kirlilik gibi etkenler insanları yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaya yönlendirmiştir [9]. Enerji ile ilgili yapılan ön çalışmalar gelecek 30 yılda enerji talep eden insan sayısının artacağını göstermektedir. 21.yüzyıl ortalarında insanlık enerji açısından büyük sıkıntılar yaşayacaktır. Artan enerji gereksinimi ve azalan kaynaklar nedeniyle Avrupa Birliği ülkeleri, 2020'ye kadar yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranını yüzde 20 seviyelerine yükseltmeyi planlamaktadır.

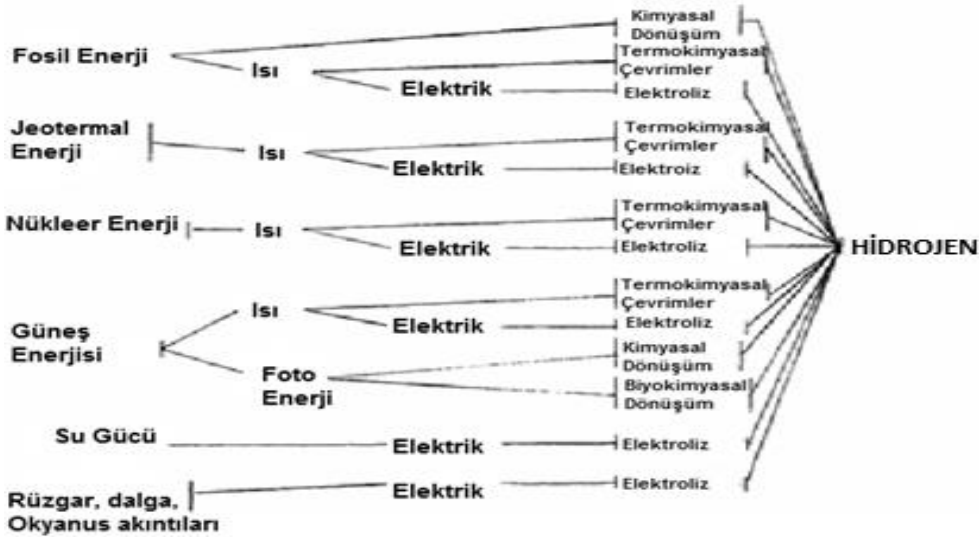
Yenilenebilir enerji türleri olarak; güneş, rüzgâr, hidrolik, dalga, biyokütle ve jeotermal enerji sayılabilir. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının bol bulunma ve temiz olmalarına karşı, sürekli değildir. Örneğin güneşten, gündüz vakti yararlanmak mümkündür ancak diğer zamanlarda bu kaynaktan yararlanabilmek için bir ara taşıyıcıya gereksinim duyulduğundan sonra kullanım için her alanda uygun değildir [10]. Bu aşamada hidrojen iyi bir enerji taşıyıcısı olarak dikkatleri üzerine çekmekte,

özellikle 2000'li yılların başından itibaren enerji trendi hidrojen ekonomisine yönelmektedir. Hidrojen ara enerji taşıyıcı olarak kullanıldığında aşağıdaki avantajlara sahiptir [11];

- Enerji üretiminde son ürün sudur.
- Boru hattı veya tankerlerle çok uzak mesafelere taşınabilmektedir.
- Alevli yanma, katalitik yanma, elektrokimyasal dönüşüm ve hidrür oluşumu gibi pek çok yöntemle etkin bir şekilde enerji üretiminde kullanılabilir.
- Yenilenebilir kaynaklardan üretildiğinde çevreye herhangi bir zararlı emisyon söz konusu değildir.

2.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojenin, farklı enerji kaynaklarını ve hidrojen içeren bileşenleri ham madde olarak kullanarak farklı yollarla kimyasal, termokimyasal ve elektriksel dönüşüm süreçleriyle üretimi mevcuttur. Günümüzde hidrokarbonların buharla reformasyonu ve suyun elektrolizinden hidrojen üretimi endüstriyel olarak yaygındır [12]. Farklı enerji türlerinden hareket edilerek hidrojen üretilmesi Şekil 2.2'de özetlenmiştir.



Şekil 2.2. Hidrojen üretim yolları

Geleceğin enerji taşıyıcısı olan hidrojenin eldesinde en basit yöntemlerden biri olarak sayılan elektroliz sistemi; iki elektronik iletken, iyonik iletken ile temas halinde bulunan elektrotlar ve elektrolitten oluşmaktadır. Elektrik akımının, su ihtiva eden bir hücreden

geçmesiyle su molekülünün hidrojen ve oksijene ayrışması temeline dayanan bir sistemdir. Elektrolizin çalışma mantığı yakıt hücrelerinin tam tersidir.

2.4. Hidrojen Depolama

Hidrojen, 21. yüzyıla damga vuracak enerji taşıyıcısı olarak görülse de yaygın kullanımı ve depolanması oldukça sıkıntılıdır. Hidrojen parlayabilen bir gaz olması nedeniyle ısı kıvılcım ve alevden uzak tutulmalıdır. Hidrojen zehirli bir gaz değildir, fakat toksik etkisini yüksek konsantrasyonlarda basit bir boğucu gaz olarak gösterir. Hidrojen için çözülmesi beklenen günümüzün en büyük problemi depolama imkânlarının kısıtlı olmasıdır. Bu sorunun çözülmesi için gerekli altyapı çalışmaları hazırlanmalıdır. Farklı ölçeklerde hidrojen depolanması için farklı özelliklere sahip sistemler geliştirilmiştir. Bunlar; basınçlı tankta sıkıştırılmış gaz halinde, sıvılaştırılmış halde özel izolasyonlu tanklarda, metal hidrür ve aktif karbon benzeri özel katı maddeler içinde adsorblatılarak depolama olarak sayılabilir. Bunların yanı sıra yerinde üretim amacıyla “Hydrogen on Demand” sisteminin avantajlarından faydalanarak kimyasal H₂ depolama sistemleri dikkat çekmektedir. Kimyasal hidrojen depolama NaBH₄ (sodyum borhidrür), LiBH₄ (lityum borhidrür), LaNi₅H₆ (lantanyum nikel hidrat), MgH₂ (magnezyum hidrür) gibi farklı kimyasal bileşiklerle yapılabilirken; termodinamik değerler, depolama kapasitesi ve verimi açısından değerlendirildiğinde bor esaslı bir sistem olan NaBH₄ öne çıkmaktadır.

2.5. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisidir [13]. Yakıt hücrelerinin bu yüzyılın ekonomisinde ve yakın gelecekte önemli bir rol oynaması beklenmektedir [14]. Yakıt hücrelerinin tarihi oldukça eskiye dayanmaktadır. 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijenden elektrik üretmesiyle başlayan serüven, 1930’lu yılların başlarında kimya mühendisi olan Francis Bacon’un çalışmaları ile tekrar hız kazanmıştır. Bacon 1959 yılında, bir kaynak makinesine güç sağlayan, 5kW’lik pratik bir sistem kurmayı başarmıştır. 1950’lerin sonlarında Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay İdaresi (NASA), insanlı uzay araştırmaları için yakıt hücreleri geliştirmeye başlamıştır. NASA, geliştirdiği yakıt hücresi ile 1968 yılındaki Ay’a ilk insanlı uçuşta başarı sağlanmıştır. 1990’lı yıllar

yakıt hücresi teknolojisinde bir dönüm noktası olmuştur. 1960'lı yıllarda bilinmesine rağmen iyi sonuçlar alınamayan membran yakıt hücreleri, yeni membran ve katalizörlerin geliştirilmesiyle 1990'larda diğer hücrelerin önüne geçmiştir. Günümüzde ise yakıt hücreleri; kara araçları, güç santralleri, elektronik cihazlar, uzay çalışmaları ve askeri uygulamalar başta olmak üzere pek çok sistemde kullanılmaktadır [15].

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlar ile elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Ancak, yakıt hücreleri bilinen pillerde olduğu gibi depolanan kimyasal enerjiyi değil, çalışma anında beslenen yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çevirirler [16]. Yakıt hücrelerinin bazı avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibi verilebilir [13,17,18];

Avantajları

- ✓ Yakıt hücreleri sessiz çalışırlar, gürültü kirliliğine neden olmazlar.
- ✓ Konvansiyonel güç üretim sistemlerine göre çevresel emisyon oranları düşüktür, çevre kirliliğine neden olmazlar.
- ✓ Hareketli parça içermezler, modüler bir yapıya sahiptirler, montaj süresi kısadır.
- ✓ Uzun ömürlüdürler.
- ✓ Verimli çalışırlar, fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde ederler.
- ✓ Yakıt hücreleri tükenmez ve hiç bir zaman şarj olmaya ihtiyaç duymazlar.
- ✓ Farklı yakıt kaynakları kullanılarak çalıştırılabilir.
- ✓ Güvenilir bir sistemdir. Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.

Dezavantajları

- ✓ Yakıt hücresi sistemlerinde kararsız güç üretimi
- ✓ Aktivasyon kayıpları (Elektrot yüzeyindeki reaksiyonların yavaş ilerlemesinden ve daha fazla bir aktivasyon enerjisine gerek duymasından kaynaklanmaktadır.), ohmik kayıplar (Elektrotların üzerinde yüksek dirençli bir tabakanın oluşumu ile akımın geçmesine karşı bir direnç göstermesinden kaynaklanır.), yakıt geçişi ve içsel akımlardan (Bu durumda dış devreden geçmesi gereken elektronlar, anottan katoda içten geçen yakıttan elde edilerek yerel kısa devreye sebep olmakta ve hücrenin performansını düşürmektedir.) kaynaklanan ani voltaj düşüşleri

İlk tetiklemede karşılaşılan sorunlar [19,20]

Bu dezavantajlar yakıt hücresi-batarya hibrit sistemleriyle aşılmaktadır.

2.5.1. Yakıt hücresi tipleri

Yakıt hücreleri mikro yakıt hücrelerinden, yüksek güç üretimine kadar çok geniş uygulama alanına sahiptir. Farklı uygulama alanları için farklı yakıt hücresi teknolojileri geliştirilmiştir. Şekil 2.3’de yakıt hücresi türleri ve uygulamaları özetlenmiştir. Yakıt hücreleri çalışma sıcaklıklarına, basınçlarına, kullandıkları yakıt türlerine, sistem boyutlarına, elektrolit tiplerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmalardan en çok kullanılanı elektrolit tipine ve yakıt tipine göre yapılan sınıflandırmalardır.



Şekil 2.3. Yakıt hücresi teknolojisinde yakıtlar ve uygulamaları [21]

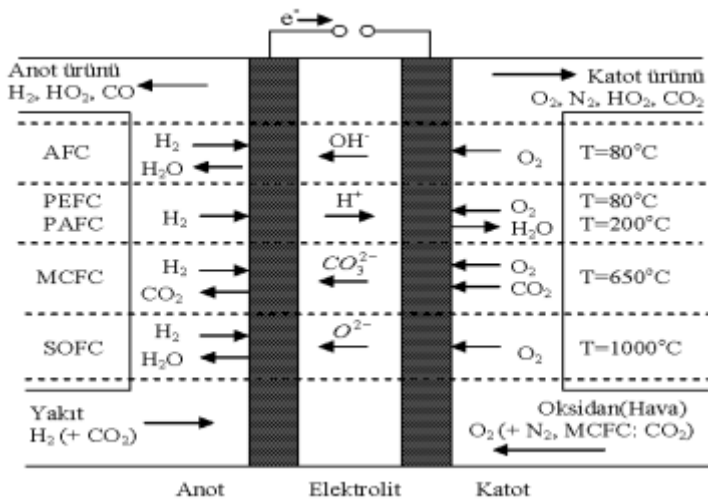
Kullanılan yakıt türlerine göre incelendiğinde; gaz yakıt (H_2 , O_2 , NH_3), sıvı yakıt (alkol, hidrokarbon) ve katı yakıt (kömür) kullanan sistemler mevcuttur. Ayrıca bu yakıtların doğrudan ve dolaylı olarak sisteme beslenerek kullanılması söz konusudur.

Yakıt hücreleri, çalışma sıcaklıklarına göre düşük, orta ve yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olmak üzere 3 gruba ayrılır. Çalışma sıcaklığı $0-100\text{ }^\circ\text{C}$ arası düşük sıcaklık yakıt hücreleri, $100-500\text{ }^\circ\text{C}$ arası orta sıcaklık yakıt hücreleri, $500-1000\text{ }^\circ\text{C}$ arası ise yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olarak adlandırılır. Kullanılan elektrolit tipine ve çalışma sıcaklıklarına göre yapılan sınıflandırma Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Temel yakıt hücre tipleri ve çalışma sıcaklıkları

Yakıt Hücre Tipi	Kısaltma	Elektrolit	Çalışma sıcaklığı
Alkali	AYH	Potasyum hidroksit	50-90 °C
Protondeğişim membran	PEMYH	Katı proton ileten polimer	50-125 °C
Fosforik asit	FAYH	Orto fosforik asit	180-210 °C
Erimiş karbonat	EKYH	Lityum/potasyum karbonat	630-650 °C
Katı oksit	KOYH	Stabilize zirkonyum	900-1000 °C
Doğrudan metanol	DMYH	Sülfürik asit ve katı polimer	50-120 °C

Günümüzde farklı gelişim aşamalarında bulunan çeşitli yakıt hücresi teknolojileri bulunmaktadır. Bunlar; alkali yakıt hücreleri (AYH), Proton değişim membran yakıt hücreleri (PEMYH), fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH), eriyik karbonat yakıt hücreleri (EKYH), katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) ve son zamanlarda geliştirilen doğrudan metanol yakıt hücreleridir (DMYH) [17]. Bu hücre tiplerinde gerçekleşen reaksiyonlar ve membran üzerinden geçen iyonların gösterimi Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Farklı yakıt hücrelerindeki elektrokimyasal reaksiyonların elementleri [22]

Proton değişim membran yakıt hücreleri

Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit iyon değiştirici bir membrandır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde bulunan tek sıvı sudur ve diğer hücrelere göre korozyon çok azdır. Elektrolit sızıntısı problemi de bulunmamaktadır. Düşük sıcaklıkta çalıştığından ulaşım araçları için uygun bir yakıt hücresi tipidir.

PEM tipi yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları düşük olup genelde 80-100 °C dolaylarındadır. PEM yakıt hücreleri düşük sıcaklıklarda çalışabilmeleri ve yüksek verimliliklerinden dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücreleri arasındadır [23]. Polimer elektrolit membranlar katalitik kompozit elektrotlar arasına sandviç edilmesiyle polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) oluşturulmaktadır [24].

Fosforik asit yakıt hücreleri

Fosforik asit yakıt hücrelerinin hücre voltajı 0,6-0,8 V aralığındadır [25]. Konsantre fosforik asidin kullanıldığı fosforik asit yakıt hücreleri 160-220 °C arasında çalışmaktadır. Bundan daha düşük sıcaklıklarda fosforik asidin iyonik iletkenliği düşer ve genellikle anot katalizörü olarak tercih edilen Pt'den kaynaklı karbonmonooksit zehirlenmesi daha fazla görülür. Bu hücre tipinin en önemli dezavantajı asidik elektrolit kullanılıyor olmasından kaynaklı fosforik aside maruz kalan yüzeylerde korozyonun artmasıdır [26].

Erimiş karbonat yakıt hücreleri

Elektrolit olarak alkali karbonatların birleşimleri kullanılır. Alkali karbonatların erimiş tuzlarının yüksek sıcaklıkta yüksek iletkenliklerinden dolayı çalışma sıcaklığı 600-700 °C arasındadır. Büyük güç santralleri ile yeniden üretme tesislerinde kullanılırlar. Yakıtın reformasyonu esnasında CO₂ üretildiğinden bu yakıt hücresi tipi tamamen “yeşil teknoloji” olarak görülmez ancak güvenilirlik ve verimlilik (%60-70) açısından umut vadeden bir sistemdir [27].

Katı oksit (yoğunlaştırılmış) yakıt hücreleri

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit katı metal oksittir. Uygun çalışma sıcaklığı 600-700°C civarındadır. Plakaları soğutmak için basınçlı katot havasını kullanır. Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilirler ve gözenekli veya gözeneksiz, simetrik veya asimetrik, ya da kompozit olabilirler [28]. Katı oksit yakıt hücresi dizileri sıcaklık, su ve basıncını kontrol eden ve sistemin kendi başına çalışmasını sağlayan pek çok alt sisteme sahiptir. Bu alt sistemler; su pompaları, su arıtma istasyonları, hava kompresörleri, soğutma pompaları ve radyatörlerdir.

Doğrudan metanol yakıt hücreleri

Anot tarafından beslenen metanol katalizör yüzeyinde elektronlarını kaybederek + yükle, iyon değiştirici membran sayesinde katot tarafına geçiş yaparlar. Membrandan geçemeyen – yüklü elektronlar katot tarafına dışarıdan bir döngü yaparak ulaşırlar. Bu dış taraftaki elektron hareketinin yarattığı potansiyel farklılıktan elektrik enerjisi elde edilir. Katot kısmına geçen + yüklü hidrojen atomları sisteme beslenen oksijen kaynağı ve devreyi kat ederek gelen – yüklü elektronlarla birleşir. Su çıkışı ile sistem sonlanır. Bu sistemin tamamlanması sırasında teorik olarak elde edilen kayıpsız hücre voltajı 1,18 V dur [29].

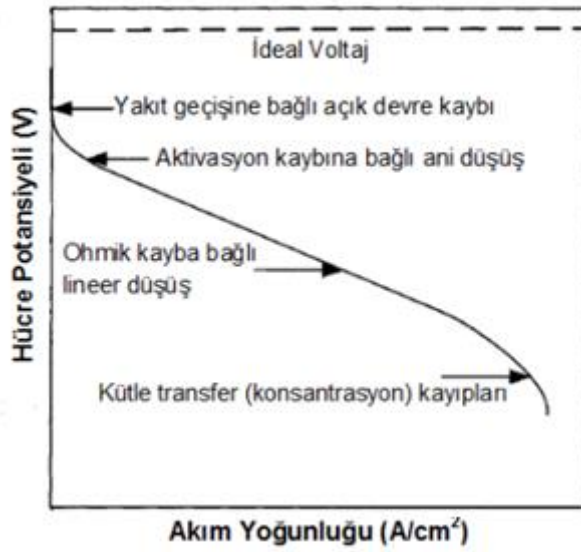
Alkali yakıt hücreleri

Düşük sıcaklık aralığında çalışan bu hücrelerde elektrolit olarak yoğunlaştırılmış (%35–50) potasyum hidroksit (KOH) kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bazik çözelti olarak NaOH da kullanmak mümkündür ancak potasyum karbonat ile kıyaslandığında sodyum karbonatın çözünürlüğü daha düşük olduğundan daha az tercih edilir [30]. Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır. Tüm yakıt sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptirler. Ayrıca birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden alkali yakıt hücreleri uzun işletim ömrüne sahiptir. Bir alkali yakıt hücresi tipi olan, sıvı beslemeli yakıt hücreleri grubunda yer alan “doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücreleri”, bu tezin çalışma konusu olup bölüm 4.’de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.5.2. Temel yakıt hücresi kimyası

Yakıt hücreleri yakıtın enerjisini doğrudan elektrokimyasal yolla elektrik enerjisine çevirirler. Yakıt hücrelerinin özünü membran-elektrot-takımı (MET) oluşturur. Yapı olarak “anot | seçici geçirgen bir membran | katot” şeklindedir. Yakıt hücreleri temelde çok basit bir yapıya sahip olan, kimyasal bir reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerjiyi mekanik enerjiye ve ısıya çeviren sistemlerdir. Yakıt hücreleri kütle ve enerji akışına izin veren açık sistemlerdir. Yakıt hücrelerini karakterize eden asıl parametreler gerilim, akım dolayısı ile güçtür. Elektrotlar arasındaki potansiyel farkına yakıt hücrelerinin gerilimi denir. Akım yoğunluğu ile voltaj (gerilim) arasındaki ilişkiyi veren eğriye polarizasyon (kutuplaşma)

eğrisi denmektedir. Bir PEM yakıt hücresi için temel bir polarizasyon eğrisi ve hücrede görülen elektriksel kayıplar Şekil 2.5’de verilmiştir. Bu eğride kesikli çizgi yakıt hücresinde kayıp olmaması durumunda elde edilecek gücü göstermektedir. Ancak kayıplar sonucunda düz çizgi ile gösterilen polarizasyon eğrisi elde edilmektedir [19]. Düşük akım yoğunluklarında gerçekleşen potansiyel düşüşü reaksiyon hızı tarafından kontrol edilir. Bu bölgeye aktivasyon kayıp bölgesi denir. Yaklaşık lineer olarak ilerleyen bölgenin ardından konsantrasyon polarizasyon bölgesi olarak adlandırılan bölge ile eğri sonlanır.



Şekil 2.5. Tipik bir polarizasyon eğrisi [31]

Polarizasyon eğrisi olarak bilinen potansiyel-akım eğrisi, genellikle bir yakıt hücresinin karakteristiğini ifade etmek için kullanılır. Yakıt hücresinin gerilimi akım artışıyla azalır. Hücre gerilimi (V_{cell}); herhangi bir durumda Eş. 2.1’de verilen denklem kullanılarak bulunabilir. Bir hücre yüke güç verdiği zaman yüksüz gerilim (E); gerilim düşümü olarak adlandırılan aktivasyon (V_{act}), ohmik (V_{ohm}) ve konsantrasyon (V_{conc}) aşırı gerilimleri tarafından azaltılır [32,33].

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (2.1)$$

Sistemdeki ohmik kayıplar Ohm yasasıyla, potansiyel kayıplar ve akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi veren aktivasyon aşırı gerilimleri Buttler-Volmer denkliğiyle, konsantrasyon kayıpları Nernst denklemiyle ifade edilir [34].

Eş. 2.2’de; bir PEM (polimer elektrolit membran) yakıt hücresinin açık devre hücre gerilimi (E) hücre sıcaklığının (T) ve reaktant kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak verilmiştir [35].

$$E = E^0 - 0,85 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + \frac{R_e \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O} \cdot P^{0.5}} \right) \quad (2.2)$$

2.5.3. Çalışma koşulları

Yapılan çalışmalarla çalışma koşullarının (sıcaklık, basınç, reaktant kullanımı, gaz kompozisyonu, membran kalınlığı ve akım yoğunluğunun) sisteme etkileri incelenmiştir. Kayta ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada değiştirilen çalışma koşullarıyla ekserji veriminin %23,49 ile %31,36 arasında değiştiğini tespit edilmiştir [36].

Yapılan çalışmalarla yakıt hücresi enerji sistemlerinin yakıt hücresi türüne bağlı olarak yaklaşık % 40-60 verime sahip olduğu görülmüştür, açığa çıkan ısının değerlendirilmesi durumunda ise toplam verimin %80’e kadar ulaşabileceği düşünülmektedir [13].

Yakıt hücreleriyle yapılan testler, sıcaklığın, nemlendirme oranlarının, basıncın ve gaz difüzyon tabakalarının hazırlanma yöntemlerinin etkilerini gözlemlemek için oldukça önemlidir. Yakıt hücresi performansını önemli ölçüde etkileyen temel bileşenlerden elektrot, membran elektrot ünitesi ve bipolar plaka üretimi ile uygun akış kanalı tasarımının yapılması üzerine de yoğun çalışmalar yapılmıştır [13].

Yakıt hücrelerinin performansını artırmak için difüzyon tabakalarına farklı karbon, politetrafloroetilen (PTFE) ve Nafion çözeltisi gibi bağlayıcı yüklemeleri yapılarak farklı mikroporoz yapıların ve gaz difüzyon tabakası çeşitlerinin performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizör yükleme oranları, anot mikroporoz tabaka miktarı ve katot mikroporoz tabaka miktarları farklılaştırılarak en uygun değerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır [19].

2.5.4. Yakıt hücresi sistem elemanları

Polimer elektrolit membran

Yakıt hücrelerinin en önemli bileşenlerinden biri olarak membran sayılabilir. Membranın yüksek proton iletkenliğine, düşük elektrik direncine sahip olması ve bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması istenir. Ayrıca sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Poly(arylene ether), poly(ether sulfone), polyimide gibi pek çok çeşidi olmasına rağmen en geniş kullanılan membran malzemesi Nafion® dur. (tetrafluoroethylene-perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonic acid copolymer) [37]. Kalınlıklarına ve yapılarına göre çok çeşitli Nafion membranlar vardır. Bunlardan bazıları; NR40, NR50, N112, N115, N117, N211, N212'dir. Örneğin Nafion 212, 115 ve 117 membranların kalınlıklarının sırasıyla 50, 125 ve 175 μm 'dir. Yapılan farklı çalışmalarda membran kalınlığının hücre performansına etkilerinden söz edilmiştir [38]. Çizelge 2.2'de farklı Nafion membranların karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.2. Nafion membranların karşılaştırılması

Membran tipi	Nafion 212	Nafion 115	Nafion 117
Kalınlık (μm)	50	125	175
Baz ağırlığı g/m^2	100	250	360
Maksimum çekme dayanımı (MPa)	32	43	43
Spesifik gravite	1,97	1,98	1,98
Yırtılma mukavemeti g/mm	-	6000	6000
Toplam asit kapasitesi (meq/g)	0,95-1,01	0,95-1,01	0,95-1,01
Su içeriği %	2,0-8,0	5	5
% kalınlık artışı 100°C 'de	-	14%	14%

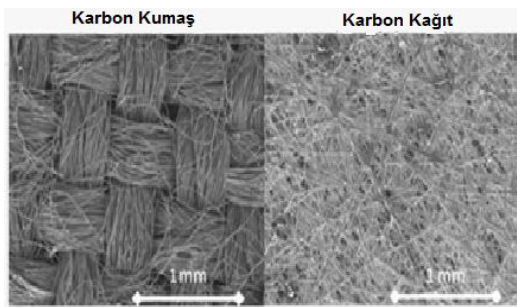
Membran numaraları; ilk iki basamak eşlenik ağırlığın 100'e bölünmüş hali, son basamak ise membran kalınlığının mil cinsinden değeri olacak şekilde karakterize edilir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar. Başka bir deyişle, membran üzerindeki

aktif siteler sadece hidrojenin elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda ilerlemesi ile sorumludur.

Gaz difüzyon tabakası

Gaz difüzyon tabakasının görevleri, tepkimeye girecek gazların, reaksiyon sonucu oluşan suyun iletiminin sağlamak ve elektrot-akış alanı plakaları arasında elektronik ve ısıl teması sağlamaktır [39]. Ayrıca yakıt hücresi için mekanik destek sağlar. Bir gaz difüzyon katmanından istenilen özellikler ise, yüksek elektrik ve ısıl iletkenlik, yüksek gözeneklilik, iyi kimyasal, mekanik uyum ve düşük maliyettir. Gaz difüzyon tabakası malzemesi olarak karbon esaslı kâğıtlar, keçeler ve kumaşlar kullanılabilir. Karbon kumaş ve karbon kâğıtların genel görünümü Resim 2.1’de verilmiştir. Karbon kâğıtları daha sert ve kırılmandır. Karbon kumaşlar ise daha esnek ve yüksek sıkıştırma yüklerine dayanabilir özelliktedirler [40].

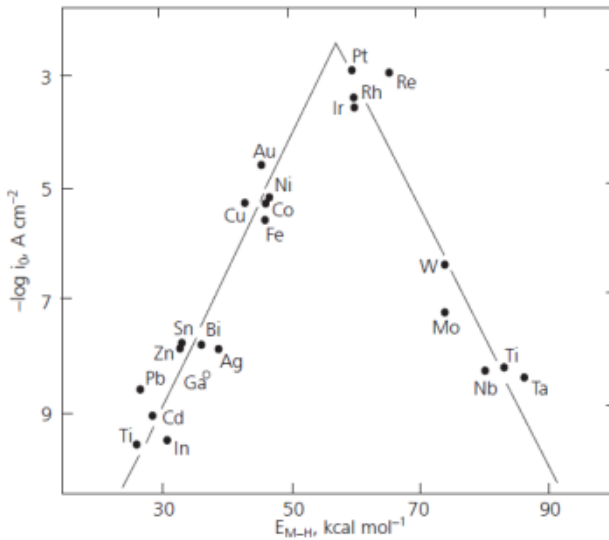
Yakıt hücrelerinde iki fazlı kütle transferi gerçekleşmektedir. İki fazlı taşınımın kolaylaştırılması gerekmektedir. Difüzyon elektrotta bulunan hidrofilik mikro porozlar sıvı fazın taşınmasına yardımcı olurken, hidrofobik mikroporozlar gaz taşınımını sağlarlar. PEM hücrelerinde PTFE (politetrafloroetilen) ve Nafion en çok kullanılan polimerik bağlayıcı maddelerdir. PTFE elektrot yapısını daha hidrofobik yapma eğilimindedir. %20’lik bir PTFE içeriği optimum miktardır. Tersine Nafion, elektrotu daha hidrofilik yapmaktadır. Sıvı yakıt hücrelerinde yakıt/oksidan taşınımını kolaylaştırmak için difüzyon tabakalarının hidrofilik olması gerekmektedir. Nafion aynı zamanda gaz ürünlerin desorpsiyonuna da yardımcı olur. Bağlayıcı olarak PTFE’ye eşdeğer Nafion miktarı %15’dir.



Resim 2.1. Karbon kâğıt ve karbon kumaş görünümü

Katalizör

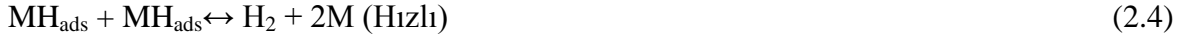
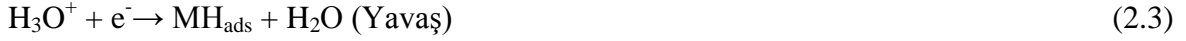
Yakıt hücrelerinde seçilen katalizörün yakıtı hidrojene dönüştürme kapasitesini, yakıt hücresinin performansını ve verimini doğrudan etkilediğinden bu sistemlerde katalizörün önemi çok büyüktür. Yakıt hücrelerinde en az miktarda katalizör kullanımı için Şekil 2.6'da verilen volkan eğrisinde de görüldüğü gibi elektrokimyasal aktivitesi en yüksek olan metaller katalizör olarak tercih edilir. Yakıt hücrelerinde iki katalizör tabakası mevcuttur ve bu tabakalar membran-elektrot takımı (MET) için kritik bir rol oynar. Katalizör tabakasının yakıt hücreleri için anahtar bileşen olduğu söylenmektedir [41]. Yakıt hücresi sistemlerinde; Pt, Pd, Au, Ag, Ni, Cu gibi çok çeşitli katalizörler kullanılmaktadır [42-44].



Şekil 2.6. Volkan eğrisi [44]

Şekil 2.6'da katodik hidrojen oluşumu için logaritmik akım yoğunluğu değişimine, reaksiyon sırasında oluşan metal-hidrojen bağının adsorpsiyon gücü eğrisi verilmiştir. Bu eğri yardımıyla metallerin katalitik etkileri görülmektedir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan eğride görüldüğü gibi metal-hidrojen bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (I_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Seçilecek olan katalizör hem Tafel mekanizmasına göre H_2 'yi iyi adsorbe etmeli hem de Volmer ve Heyrovsky mekanizmalarına göre de H_2 'i desorbe etmelidir. Tafel ve Volmer-Heyrovsky mekanizmaları aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

Volmer-Tafel mekanizması; (M: metal olmak üzere)



Volmer-Heyrovsky mekanizması;



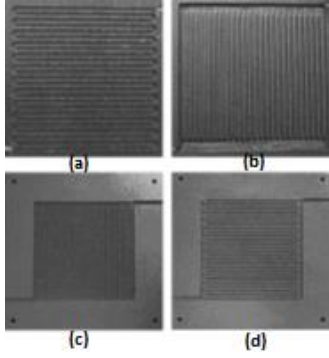
En yüksek akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh vb. metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.

Elektrotlar

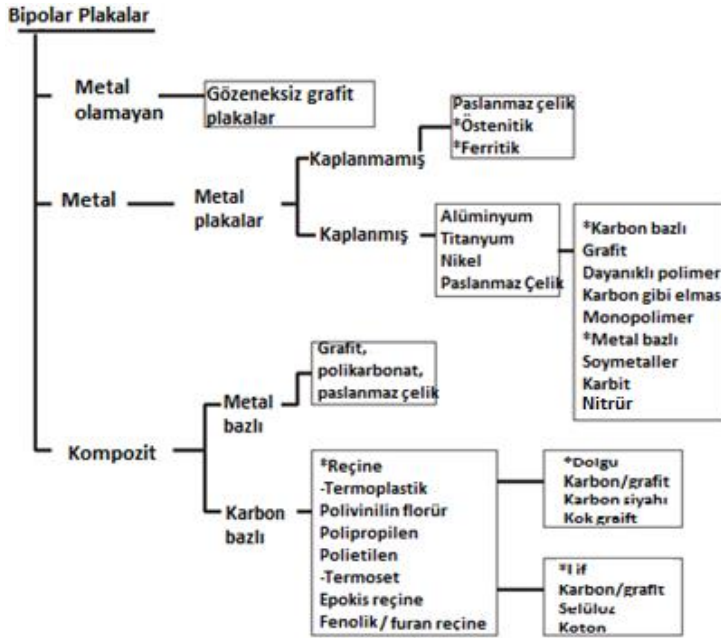
Gaz difüzyon katmanı, katalizör katmanı ve bağlayıcı ile beraber elektrotları oluştururlar. Yakıt hücrelerinde elektrotların tasarımı, taşınım olayları ve elektrokimyasal reaksiyonlar için oldukça hassas bir konudur. Şu anda en yaygın olarak kullanılan elektrot tasarımı ince film tasarımıdır. Bu tasarım karbon destekli anot ve katot katalizör tanecikleriyle bağlı Nafion film ile karakterize edilebilir [45]. Elektrokimyasal reaksiyonlar anot ve katottaki katalizör yüzeyleri üzerinde gerçekleşir. Katalizör ve bağlayıcı yapısı membrana veya difüzyon katmanına tutturulabilir. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrotlarda meydana gelir ve bir elektrik akımı ortaya çıkar.

Bipolar plakalar

Bipolar plakalar, toplam yakıt hücresi ağırlığının %80'ini ve toplam maliyetin %45'ini oluştururlar [46]. Bipolar plakanın bir yüzeyi hücrenin anot tabakası iken diğer yüzeyi katot tabakasını oluşturmaktadır. Her iki yüzeyde de yakıt ve oksidan çözeltileri için Resim 2.2'de görüldüğü gibi farklı akış kanalları bulunmaktadır. Bu kanallar sayesinde yakıt ve oksidan çözeltileri düzgün dağılımlı olarak aktive alan üzerine dağılmaktadır. Bu düzgün dağılım sayesinde hücre performansı ve verimi artmaktadır. Bipolar plakalar yakıt hücresinin önemli bir elemanıdır ve üzerinde çeşitli geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bipolar plakalar; oksidan ve yakıt çözeltilerinin aktif alanlara eşit bir şekilde dağılmasını sağlamak, hücreden hücreye akımın iletilmesini sağlamak, oksidan ve yakıtın sızıntısının önlemek gibi önemli görevlere sahiptir.

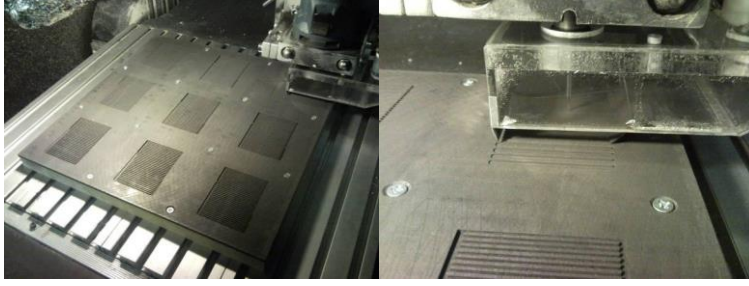


Resim 2.2. Sıvı yakıt hücrelerinde kullanılan akış kanalı tasarımları a) serpantin, b) dik, c) paralel ve d) entegre edilmiş



Şekil 2.7. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan bipolar plaka malzemelerinin sınıflandırılması [14]

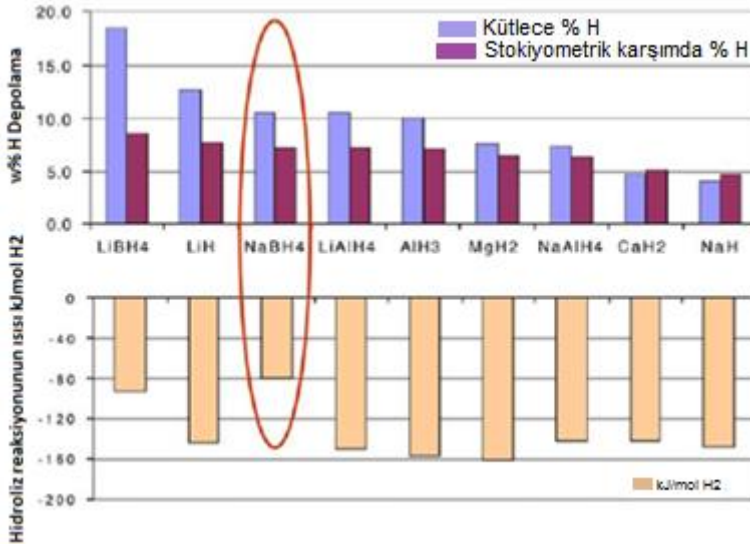
Bipolar plakalar genellikle paslanmaz çelik, plexiglass, titanyum ve karbon/grafit kompozit gibi malzemelerden yapılmaktadır. Bipolar plakalarda farklı akış kanal modelleri mevcuttur. Bu akış kanalları doğrudan baskı ile oluşturulabildiği gibi Resim 2.3'de görüldüğü gibi sonradan işleme ile de meydana gelebilir.



Resim 2.3. Bipolar plakaların imal edilmesi

3. YAKIT OLARAK BORHİDRÜR KULLANIMI

Yakıt hücreleri başta taşınabilir elektronikler, taşıtlar ve elektrik/ısı üretim tesisleri olmak üzere askeri ve sivil kurumlarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Ancak yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojenin depolanması ciddi bir problem oluşturmaktadır. Bu noktada, bor minerallerinden üretilen sodyum borhidrür, önemli hidrojen depolama ajanlarından birisi olarak öne çıkmaktadır. NaBH_4 güçlü indirgeyici kapasitesi ve yüksek hidrojen içeriğiyle önemli bir metal hidrürdür [13,47]. Bu özelliklerinden kaynaklı kullanımlarının yanısıra sodyum borhidrür, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında bir arıtıcı olarak ve kağıt endüstrilerinde ağartıcı olarak kullanılır [48]. Türkiye'nin Dünya'daki toplam bor rezervlerinin %72,2'sine sahip olduğu düşünüldüğünde borakstan elde edilen borhidrürün üretimiyle ilgili çalışmalar ülkemiz açısından stratejik bir önem taşımaktadır [49]. Sodyum borhidrür kübik beyaz kristal yapıya sahiptir. Saf NaBH_4 kütlece %10,6 H_2 içermektedir. NaBH_4 'ün su ile hidrolizi sonucu NaBH_4 , suyun içindeki hidrojeni de açığa çıkarmakta ve sodyum borhidrürden elde edilen hidrojen miktarı ağırlıkça %21,2'ye ulaşmaktadır.

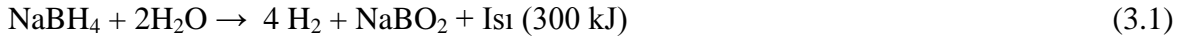


Şekil 3.1. Kimyasal hidrürlerin karşılaştırılması [50]

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi NaBH_4 'ün yanısıra LiBH_4 , MgH_2 , LiAlH_4 gibi farklı hidrürlerle de kimyasal hidrojen depolama yapmak mümkündür. Ancak NaBH_4 verimi, kararlılığı ve

depolama kapasitesiyle öne çıkmaktadır. Bunu yanısıra NaBH₄ 'ün hidrolizi sırasında açığa çıkan ısının diğerlerine göre oldukça düşük olması sodyum borhidrürün esas avantajıdır. Bayer, Rohm & Haas gibi firmalar tarafından ticari üretim yöntemleriyle üretilen sodyum borhidrürün toz halinin satış fiyatı US\$ 55/kg'dır [51].

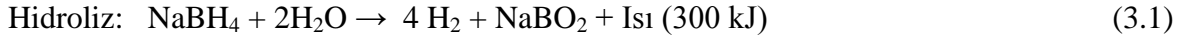
NaBH₄'ün hidrolizi ile H₂ üretimi Eş. 3.1'de verildiği şekilde gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon, oda sıcaklığında ve Pt, Pd, Ru, Ni, Co gibi metal katalizör yüzeylerinde gerçekleşmektedir [52]. Eş. 3.1'de görüldüğü gibi oluşan dört hidrojen molekülünün 2 adedi NaBH₄ molekülünden 2 adedi ise H₂O'dan gelmektedir. Sodyum borhidrürün %100 hidrolizi sonucunda 2,37 litre H₂ /g NaBH₄ açığa çıkar [51,53,54]. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan ısı diğer yakıt hücrelerine göre daha düşük olduğundan sodyum borhidrürlü yakıt hücrelerinde aşırı ısınma meydana gelmez.



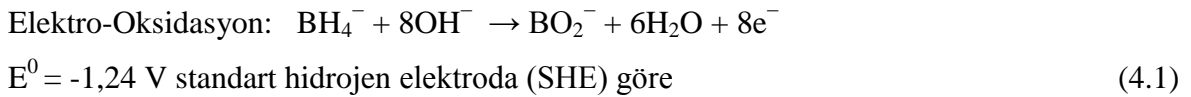
Borhidrürler, yakıt hücresi ve H₂ yakan içten yanmalı motorlarda H₂ kaynağı olarak görülmektedir. NaBH₄'ün hidroliziyle açığa çıkan H₂, hidrojenli yakıt hücrelerinde (örneğin; PEMYH) yakıt olarak kullanılabilir. NaBH₄ kütlece %10,6 hidrojen içermesi nedeniyle, hidrojen depolayıcı birçok bileşiği gerisinde bırakmıştır. NaBH₄'ü sulu çözeltide kararlı halde tutmak için alkali ortam kullanılmalıdır. NaBH₄, alkali ortam da ise katalizör ilave edildiğinde hidrojen üretir. Reaksiyonun kontrol edilebilirliğinin yüksek olması, oda sıcaklığında ve basıncında gerçekleşiyor olması nedeniyle hidrojen tüketen sistemlerde hidrojen kaynağı olarak sodyum borhidrür kullanımı oldukça avantajlıdır.

4. DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT HÜCRELERİ

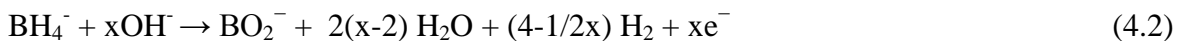
Sodyum borhidrür, elektrik üretiminde doğrudan kullanılabilir. NaBH₄'den önce H₂, sonra H₂'den yakıt hücresi ile elektrik üretmek yerine, doğrudan ve H₂ üretmeye gerek kalmadan da elektrik üretilir. Bu tip yakıt hücrelerine “Doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücreleri” denir. Doğrudan borhidrürlü yakıt hücreleri (DBYH) 1,64 V'luk teorik hücre voltajları ile PEM hücrelerinden (1,24 V) daha yüksek teorik pil potansiyeline sahiptirler. Borhidrürlü yakıt hücrelerinde performansı belirleyici en temel konu uygun anot katalizörünün seçimidir. Çünkü BH₄ kolayca hidrolize uğrayarak hidrojen gazı üretmektedir. Sodyum borhidrürün ekzotermik ve katalitik olan hidroliz reaksiyonu Eş. 3.1'de verilmiştir.



Borhidrürlü yakıt hücrelerinde ise borhidrürün hidrolizi ve hidrojen gazı oluşumu istenmemektedir. Bu durum sistemde hem verim kaybına hem de hidrojen gazından dolayı tehlikeli durumlara neden olmaktadır. NaBH₄'ün doğrudan oksidasyonunun gerçekleşmesini ve teorik 8e⁻ reaksiyonunun sağlanması gerekmektedir. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücrelerinde borhidrürün hidroliz ve elektro-oksidasyon mekanizmalarının her ikisi de gerçekleşmektedir. Ancak sistemde hidroliz reaksiyonları baskılanarak elektro-oksidasyon reaksiyonları öne çıkmaktadır. Elektro-oksidasyon reaksiyonunda suyun bozunma reaksiyonundan gelen OH⁻ iyonları kullanılmıştır. Anotta gerçekleşen elektro-oksidasyon reaksiyonu Eş. 4.1'de verilmiştir.



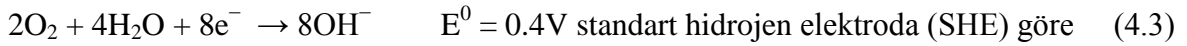
Eş. 3.1 ve 4.1 mekanizmalarını göz önüne alarak Eş. 4.2'deki [55] genel ifade yazılabilir. Bu reaksiyona göre borhidrürün oksidasyonu ve hidrolizi yarış halindedir. Mekanizma; elektrot malzemesine, elektrolit bileşimine, elektrot potansiyeline, akım yoğunluğuna, membran kalınlığına, difüzyon tabakalarındaki nafion miktarlarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişebilir [56]. Borhidrürün oksidasyonu ara ürünlerin katalitik hidroliz ve oksidasyonu üzerinden yürür.



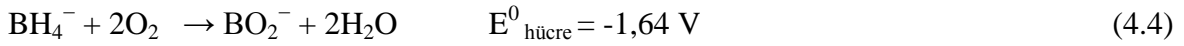
Sodyum borhidrürün hidrolizi sonucunda açığa çıkan metaboratın farklı çevrim sistemleriyle NaBH_4 ' e geri dönüşümü ve NaBH_4 'ün kazanımı mümkündür. Sodyum metaboratın tekrar sodyum borhidrüre dönüştürülerek sisteme verilmesi sistem döngüsünün devam etmesi bakımından önemlidir.

4.1. Oksidan Olarak Hava ve Peroksit Kullanımı

Borhidrür yakıt hücreleri farklı uygulamalara sahiptir. Katotta farklı oksidan çözeltileri kullanılabilir. Katotta kullanılan oksidan çözeltilisinin çeşidine göre iki tip doğrudan borhidrür yakıt hücresi vardır. Bunlar; doğrudan borhidrür/ hava yakıt hücreleri ve doğrudan borhidrür/ peroksit yakıt hücreleridir [57,58]. Genel olarak kullanılan oksidan havadır. Bir borhidrür/hava yakıt hücresinde katotta oksijenin indirgenmesi meydana gelir. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

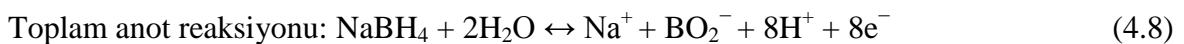


Eş 4.1 ve 4.3'de verilen anot ve katot reaksiyonları sonucu toplam reaksiyon Eş 4.4'de belirtildiği şekildedir.

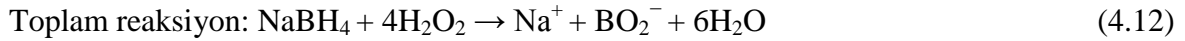
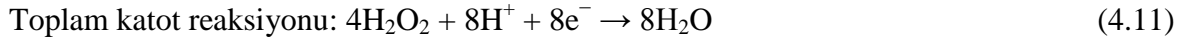


Doğrudan borhidrür/hava hücreleri, literatürde katot sınırlamalı hücreler olarak bilinirler. Katotta oksijen yüksek konsantrasyon gerilimine ve aktivasyon gerilimine neden olmaktadır. Bundan dolayı son yıllarda hava yerine daha yüksek performans sağlayan peroksit kullanımı dikkat çekmektedir. Oksidan olarak oksijen kullanılan doğrudan borhidrür yakıt hücreleriyle kıyaslandığında peroksitli yakıt hücreleri teorik olarak %30 daha yüksek spesifik enerji sağlarlar [34]. Doğrudan borhidrür/peroksit yakıt hücreleri (DBPYH) 3,01 V'luk teorik hücre voltajına sahiptir. Doğrudan sodyum borhidrür/peroksit yakıt hücresinde gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

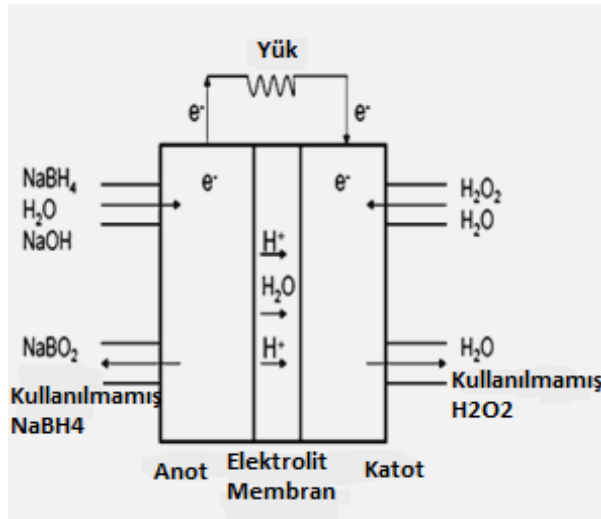
Anot reaksiyonları;



Katot reaksiyonları;



Eş. 4.7'de verilen reaksiyona göre anotta oluşan H^+ iyonları H^+ geçirgen membrandan katoda geçer ve Eş. 4.10'da verilen reaksiyona göre OH^- iyonlarıyla birleşerek katotta su oluşturur. Sistemde asıl su çıkışı katotta gözlemlenir. Ancak anotta 8H^+ üretilmesi durumu sistemin tam çalışması şartıyla geçerlidir. Oluşan H^+ iyonlarının membrandan geçmesi, diğer adımlara göre daha yavaş işleyen bir prosesdir. Bu nedenle katodik reaksiyonu kontrol eden basamak H^+ iyonlarının membrandan geçiş hızıdır. Ancak çalışan bir sistemde bu hız bilinemediği için katot kısmı asidik çalıştırılarak H^+ iyonlarının bir kısmı asidik ortamın verdiği H^+ iyonlarından sağlanır.



Şekil 4.1. Sodyum borhidrür yakıt hücresi genel şeması

Şekil 4.1'de sodyum borhidrür yakıt hücresi genel şeması verilmiştir. Anotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan H^+ iyonlarının anottan katoda membran üzerinden geçişi ve elektronların dış devreden ilerleyişi görülmektedir. Elektronların dış devreden geçişi sayesinde enerji üretilmektedir.

4.2. Katalizörler

Katalizör olarak platinin kullanılması ile sodyum borhidrüllü yakıt hücrelerinde elektro-oksidadyon reaksiyonu için uygun şartlar elde edilebilir. Oksijenin indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrotta da reaksiyon hızını artırmak için karbon destekli Pt kullanılır. Pt hem anotta hidrojen oksidadyon reaksiyonunun da (HOR) hem de katotta oksijen indirgenme reaksiyonunun kullanılır [44]. Ancak Pt rezervlerinin kısıtlı olması ve Pt fiyatlarının yüksek olması Pt miktarının azaltıldığı veya Pt kullanılmayan katalizör geliştirmeye yönlendirmiştir. Fiyat avantajlı geçiş metalleri ile Pt alaşımlar geliştirilerek, hem Pt'in aktivitesi artırılırken hem de Pt miktarı düşürülmektedir. Pt'in dışında özellikle Ni ve Pd'un da yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörler olduğu bilinmektedir. Bunların yanısıra Ni ve Cu gibi bazı geçiş elementlerinin ve hidrojen depolayıcı alaşımları da alternatif olarak kullanılabilir katalizörlerdir [59]. Pd hem yüksek katalitik aktivitesinden hem de Pt'den daha ucuz ve bol bulunan bir malzeme olduğu için son yıllarda alternatif katalizör malzemesi olarak dikkat çekmektedir.

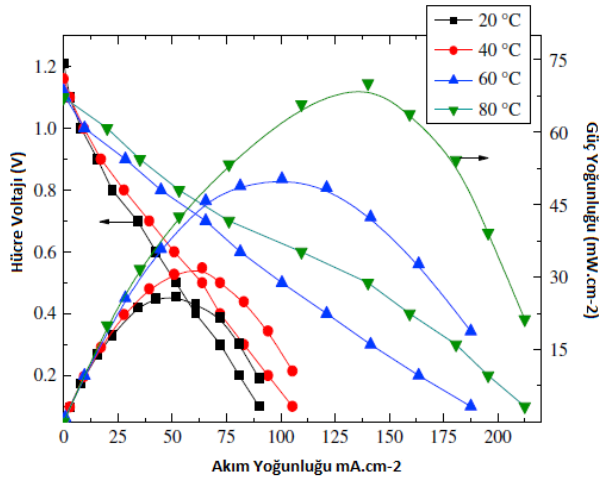
Sodyum borhidrüllü yakıt hücrelerinde en iyi aktiviteyi gösteren iki metal $8e^-$ transferi (Eş. 4.1) ile Au, $7e^-$ transferi ile Ag metalidir. Nikel metali $4e^-$, Pt ise $2e^-$ transferi ile düşük verim sağlamaktadır. Ancak Pt modifiye edilmek suretiyle $7e^-$ transferi sağlayabilmektedir. Benzer şekilde Nikel metalinin başka metallerle alaşımları yapılmak suretiyle yüksek verimlere ulaşılabilir. Platinin pahalı bir metal olduğu ve yakıt hücresi maliyetini etkileyen en önemli parametre olduğu düşünülürse Pt dışında katalizörlerin kullanılmasının önemi görülmektedir. Nikel bazlı LaNi, MnNi, ZrNi ve AgNi alaşımların bu yakıt hücresi için kullanılabilir katalizörlerdir. Ag hidrolizi engelleyici özelliğinden dolayı dikkat çekicidir. Nikel ise kararlı bir metal olduğu ve BH_4^- 'e karşı katalitik bir davranış gösterdiği için tercih edilmektedir.

4.3. Performansı Etkileyen Faktörler

4.3.1. Sıcaklığın etkisi

DBPYH (doğrudan borhidrür peroksit yakıt hücre)'lerinde pik güç yoğunluğunun çalışma sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmüştür (Şekil 4.2). $20^\circ C$ ve $80^\circ C$ karşılaştırıldığında pik güç yoğunluğu neredeyse 3 katına çıkmıştır. Sıcaklığın artmasıyla aktivasyon aşırı gerilimi

düşmektedir. Diğer taraftan membranın ve iyonların (BH_4^- , Na^+ , OH^- gibi) iletkenlikleri artmaktadır. Bunların sonucunda DBFC performansı artış gösterir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda çaprazlama etkisinden kaynaklı NaBH_4 hidrolizi daha hızlı gerçekleşir [60]. Çaprazlama etkisi, anoda beslenen borhidrürün, membrana nüfuz etmesiyle katodik potansiyelin, enerji verimliliğini azaltmasıyla ilişkilidir. Bu durum karma potansiyele neden olur, hücre potansiyelini düşürür [61].

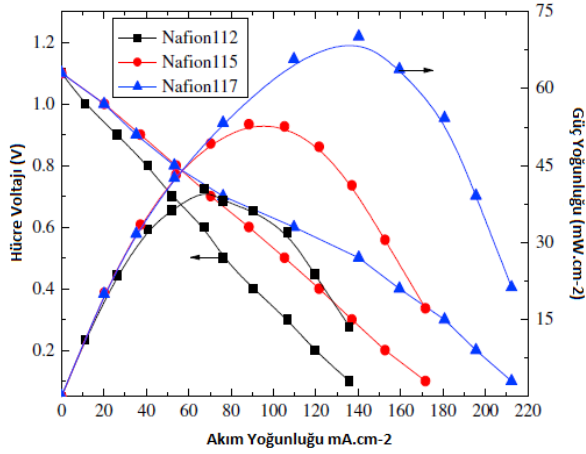


Şekil 4.2. Sıcaklığın hücre voltajı(V) ve güç yoğunluğu (P) – akım yoğunluğu üzerine etkisi [60]

Optimum çalışma sıcaklığı bulunması yakıt hücresi performansı için oldukça önemlidir. Şekil 4.2'e göre sıcaklığın hem güç hem de voltaj değerleri üzerindeki olumlu etkisi fark edilmektedir. En yüksek voltaj ve güç yoğunluğu değerlerine en yüksek çalışma sıcaklığı olan 80°C'de ulaşılmıştır.

4.3.2. Elektrolit membran etkisi

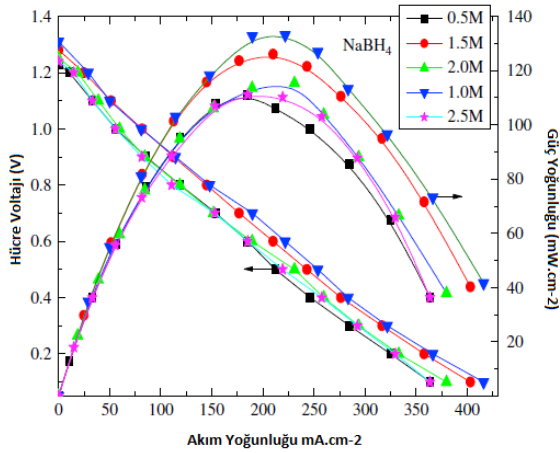
Membran kalınlığının artmasıyla pik güç yoğunluğu arttığı Şekil 4.3'de görülmektedir. Örneğin Nafion112 kullanıldığı durumda güç 35 mW/cm² iken Nafion 115 kullanıldığı durumda bu değer 50 mW/cm², Nafion117 kullanıldığı durumda ise 65 mW/cm² akım değerine ulaşılmıştır. Benzer durum hücre voltaj değerlerinde de geçerlidir. Özellikle yüksek akım yoğunluğu değerlerinde voltaj değerleri arasındaki fark açıkça görülmektedir[60]. Nafion 112, 115 ve 117 membranların kalınlıklarının sırasıyla 50, 125 ve 175 µm olduğu bilindiğinden, membran kalınlığı arttıkça akım yoğunluğu ve voltaj değerlerinin dolayısıyla güç yoğunluğunun arttığı sonucuna varılmıştır [38].



Şekil 4.3. Elektrolit membranının hücre voltajı(V) ve güç yoğunluğu(P) – akım yoğunluğu üzerine etkisi [60]

4.3.3. Reaktant çözeltisi etkisi

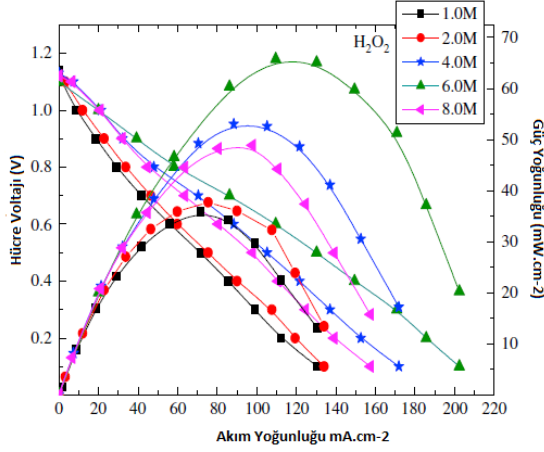
NaBH_4 konsantrasyonu arttığı durumlarda anottaki yakıt çözeltisinin difüzyonunu artar bu durum katottaki oksidasyon kinetiği gelişir, dolayısıyla yüksek güç yoğunluğu elde edilir. Ancak bu durumda yakıt çaprazlaması ve borhidrür hidrolizi artacak ve açık devre voltajı azalacaktır. Bu yüzden NaBH_4 konsantrasyonunun optimize edilmesi daha iyi hücre performansı için önemlidir[60].



Şekil 4.4. NaBH_4 konsantrasyonunun etkisi [60]

Şekil 4.4’de görüldüğü üzere NaBH_4 ‘un konsantrasyonunun artırılması ilk aşamada (0,5-1 M aralığında) güç yoğunluğu ve voltaj değerini artırmış ancak sonrasında (1 M’den daha konsantre çözeltilerde) konsantrasyonun artması olumsuz etki yaparak güç yoğunluğu ve

voltaj değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Cheng ve çalışma arkadaşlarının (2010) yaptığı bu çalışmada en uygun NaBH_4 konsantrasyonu 1 M olarak tespit edilmiştir[60].



Şekil 4.5. H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi [60]

H_2O_2 konsantrasyonunun arttığı durumlarda, elektrot reaksiyonu ve Nernst (Eş. 2.2) denkleminde göre katot potansiyeli artar. Ancak NaBH_4 analizine benzer olarak H_2O_2 çaprazlamasından kaynaklı gerilim düşüşü oluşmaktadır. Şekil 4.5'de görüldüğü üzere H_2O_2 konsantrasyonu 6 M oluncaya kadar güç yoğunluğu ve hücre voltajı konsantrasyonla doğru orantılı artmış ancak 6 M'dan 8 M'a geçerken her iki değer de düşüş meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre en uygun H_2O_2 konsantrasyonu 6 M olarak tespit edilmiştir[60].

4.4. Borhidrüllü Yakıt Hücresi Tasarımı Esasları

Borhidrüllü yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunlukları, yüksek teorik voltajları ve güvenli hidrojen taşıyıcı sistemler olarak son yıllarda araştırılmaktadır [47,62,63]. H_2O_2 'in oksidan olarak kullanılması doğrudan borhidrüllü yakıt hücrelerinin (DBYH) performansını artırmakta ve özellikle deniz altı gibi havasız ortam uygulamaları açısından dikkat çekmektedir [64].

Kullanılan reaktantlara uygun akış kanalı ile kütle transferinin artırılması, hücre içinde kanalların bloke olmasının engellenmesi ve özellikle gaz ürünlerin oluştuğu durumlarda gazın uzaklaştırılmasının kolaylaştırılması gerekmektedir. Bu açıdan sıvı yakıt hücrelerinde en fazla tercih edilen serpantin ve paralel akış kanallarıdır.



Resim 4.1. Sıvı yakıt hücrelerinde kullanılan akış kanalı tasarımları

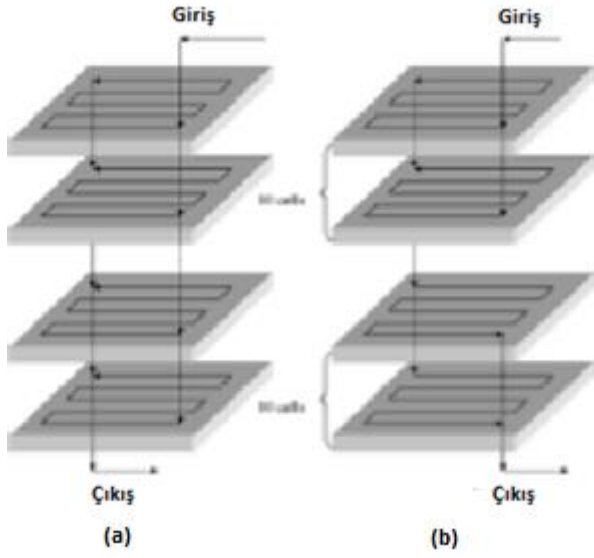
Cheng ve arkadaşları (2006) DBYH sisteminde serpantin kanallar kullanarak hücre performansını %3,5 kadar artırmayı başarmıştır [65].

Kim ve arkadaşları (2008) ise anotta oluşan hidrojenin sebep olduğu karmaşık yakıt çözeltisi dağıtımını engellemek için anot kısmını paralel kanallı tasarlamıştır. Hücrenin paslanmaz çelik yerine grafit kullanılarak ağırlığı 4,2 kat azaltılırken %12'lik bir performans kaybı meydana gelmiştir [66].

DBPYH (doğrudan borhidrür peroksit yakıt hücre)'lerinde dikkat edilmesi gereken diğer bir tasarım difüzyon tabakalarının tasarımıdır. Sistemde sıvı ve gaz olmak üzere iki fazlı kütle transferinin kolaylaştırılması gerekmektedir. Difüzyon elektrotta bulunan hidrofilik mikro porozlar sıvı yakıtın taşınmasına yardımcı olurken, hidrofobik mikroporozlar gaz taşınımını sağlarlar. PEM hücrelerinde PTFE (politetrafloroetilen) ve Nafion en çok kullanılan polimerik bağlayıcı maddelerdir. PTFE elektrot yapısını daha hidrofobik yapma eğilimindedir. %20'lik bir PTFE içeriği optimum miktardır. Tersine Nafion, elektrotu daha hidrofilik yapmaktadır. Sıvı yakıt hücrelerinde yakıt/oksidan çözeltilerinin taşınımını kolaylaştırmak için difüzyon tabakalarının hidrofilik olması gerekmektedir. Nafion aynı zamanda gaz ürünlerin desorpsiyonuna da yardımcı olur. Bağlayıcı olarak PTFE'ye eşdeğer Nafion miktarı %15'dir [54].

Stakların tasarımında hücre tipine göre ve kullanılan reaktantlara bağlı olarak hücreler seri veya paralel bağlanarak staklar oluşturulur. Doğrudan borhidrür peroksit yakıt hücrelerinde (DBPYH) staklamada en temel problem basınç kaybı ve reaktantların düzgün dağılmamasıdır. Liu ve arkadaşları (2008) yakıt akış modelini değiştirerek hidrojen oluşumundan kaynaklı basıncın neden olduğu negatif etkiyi ortadan kaldırmıştır. Şekil 4.6'da verildiği şekilde 20 hücreli stakta 10'arlı hücrelerin iki blokta akış yönü değiştirilmiş ve hücre performansı 75 W'dan 275 W'a çıkarmıştır. Bölünmüş paralel

besleme, paralel beslemeden daha yüksek hücre performansı sağlamıştır. Böylece çözelti besleme şeklinin güç çıkışı üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür [67]. Ancak paralel besleme yakıt hücresi bileşenlerinin bozunmasına neden olduğu için tercih edilmemektedir.



Şekil 4.6. 20 hücreli stakın a) Paralel beslenmesi ve b) Bölünmüş paralel beslenmesi

5. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada yakıt hücresinin performansının artırılması ve güvenli çalışma şartlarının sağlanması için yapılan; anot-katod modifikasyonları, yakıt-oksijen çözeltileri için uygun konsantrasyonların belirlenmesi, stak hazırlanması ve performans ölçümleri çalışmaları anlatılmıştır.

5.1. Anot ve Katot Modifikasyonları

Bu bölümde yapılan çalışmalarla hücre performanslarının modifikasyonlarla artırılması amaçlanmıştır. Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların değerlendirmeleri “bulgular ve tartışma” bölümünde aynı numaralı olarak verilecektir. Örneğin 5.1.1 olarak verilen deneysel çalışmanın sonucu ve değerlendirmesi 6.1.1’de bulunabilecektir.

Yüzey modifikasyonlarına geçmeden önce, Fuel Cell Store firmasından temin edilen 3 tabakalı membran-elektrot-takımından (MET) difüzyon tabakalarının ilavesiyle 5 tabakalı MET oluşturuldu. Bu amaçla anotta Pd/C ticari katalizörü ($2 \text{ mg/cm}^2 = \text{anot yüzey alanı esas alınarak cm}^2 \text{ başına } 2 \text{ mg Pd yüklemesi}$) - Nafion-115 membran- katotta Pt/C ticari katalizöründen ($1,5 \text{ mg/cm}^2 \text{ katot yüzey alanı esas alınarak cm}^2 \text{ başına } 1,5 \text{ mg Pt yüklemesi}$) oluşan membran-elektrot-takımı (MET) karbon kumaşlarla kaplandı. Difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kumaşın özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Karbon kumaşın teknik özellikleri

Tip	Kalınlık (μm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Hava geçirgenliği (s)	Gerilme Mukavemeti (N/cm)	Porozite	PTFE Muamelesi
Karbon kumaş	406	0,346	2,156	-	%80	-

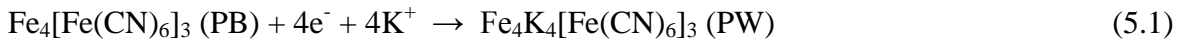
Bu işlem aşağıdaki prosedüre uygun olarak gerçekleştirildi;

1. Karbon kumaşlar membran-elektrot-takımının boyutlarına uygun olacak şekilde kesildi.

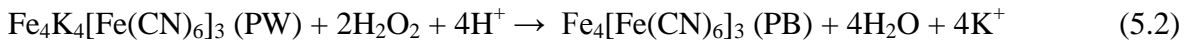
2. Karbon kumaşlar %65 HNO₃ çözeltisi içinde 1 saat ultasonik banyo işlemine tabi tutuldu. Bu işlemle difüzyon tabakasının yüzey yapısı ve ıslanabilirliği ayarlandı ayrıca iç direnç düşürüldü ve por boyutları büyüdü.
3. Ultrasonik banyo ardından asitliğin giderilmesi için karbon kumaşlar saf suda yıkandı ve 3 saat süreyle etüvde 120°C’de kurutuldu.
4. Karbon kumaşların her iki yüzeyine hacimce %12,5’luk Nafion(%5)–etanol çözeltisi püskürtüldü. 1 saat süreyle etüvde 120°C’de kurutuldu.
5. Ticari katalizörden oluşan 3 katmanlı MET’in iki yüzeyi, ön işlemlerden geçirilen karbon kumaşlarla kaplanarak 5 katmanlı MET elde etmek için karbon kumaşlar ve membran-elektrot-takımı 150°C’de 1000 psi (68,93 bar) basınçta 3 dakika sıcak pres işlemine tabi tutuldu.
6. Hazır hale gelen MET hücreye yerleştirilerek gerekli testler ve ölçümler yapıldı. Yakıt hücresinde sızdırmazlık sağlamak için Fuel Cell Store firmasından temin edilen 15 mil kalınlığındaki silikon conta kullanılmıştır.

5.1.1. Katot modifikasyonları

Katotta Pt elektrotun performansını artırmak amacıyla literatürde Pt elektrot yüzeyinin Prusya Mavisi (PB) ile modifiye edilmesi önerilmektedir [68]. Prusya Mavisi’nin kimyasal formülü Fe₃[Fe(CN)₆]₃’dir. PB, H₂O₂’in indirgenme reaksiyonunda elektron transfer aracı (mediator) gibi davranmaktadır. PB, Pt yüzeyine transfer edildiğinde negatif formu olan Prusya Beyazı (PW) film oluşturur;



PW ise H₂O₂’in indirgenmesinde katalitik aktivite göstermektedir. Asidik ortamda H₂O₂, PB yüzeyinde Eş. 5.2’de verilen reaksiyon mekanizmasına göre indirgenmektedir;



PB, kübik birim hücre yapısındadır ve H₂O₂ moleküllerini kristal kafesi içinde difüzyona uğradığı için, üç boyutlu katalizördür. H₂O₂’den büyük moleküllerin kafes içinden geçişine izin vermediği için seçici bir katalizördür [69].

Deneysel çalışmalar;

Testler üç elektrotlu sistemde ön elektrokimyasal testler olarak ve test hücresinde yapılan çalışmalar olarak iki aşamada uygulanmıştır.

Pt-PB elektrotun hazırlanması ve yükleme şartlarının belirlenmesi

Platin elektrot yüzeyinde PB filmi galvanostatik şartlarda elektro biriktirme şeklinde yapılmıştır. Bu amaçla 25 ml 0,002 M HCl ve 0,02 M FeCl₃.6H₂O çözeltisi ve 25 ml 0,02 M K₃(Fe(CN)₆) çözeltisi hazırlanıp karıştırılarak, PB çözeltisi hazırlandı. Yükleme Resim 5.1’de görülen üç elektrotlu sistemde, Pt çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve doygun kalomel elektrot olan (SCE) referans elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Resim 5.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistem

Pt elektrot yüzeyine PB yüklemesi farklı şartlarda yapılarak, Pt-PB modifikasyonu için en uygun şartlar belirlenmiştir. İncelenen parametreler aşağıda belirtilmiştir;

- a) Farklı potansiyel uygulamaları
- b) Farklı yükleme süreleri

Ön elektrokimyasal testler

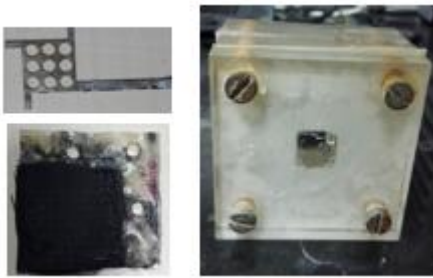
Pt elektrotun hiçbir yükleme yapılmadan önce akım-potansiyel karakteristiği 1×10^{-3} M H₂O₂ + 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde Doğrusal Tarama Voltametri (LSV) ile

belirlenmiştir. Yükleme sonrasında elde edilen Pt/PB elektrotu yine aynı çözelti içinde LSV eğrisi alınarak bu eğriler karşılaştırılmıştır.

Test hücresi

Pt yüzeyine PB (Prussian Blue) yüklemek amacıyla anot; Pd/C-katot; Pt/C-Membran; Nafion-115 ile hazırlanan 3 tabakalı membran-elektrot-takımı (MET), karbon kumaşla kaplanarak kullanılmıştır. MET, test hücresine yerleştirildi. Anoda 1 M KOH çözeltisi beslenirken, katoda Prusya Mavisi çözeltisi beslendi.

40 μA 'de 3 dakika elektro-biriktirme yapıldı. Muamele edilen membran-elektrot-takımı (MET) hücreden çıkarılarak saf suyla yıkandı ve 2 saat oda sıcaklığında kurutuldu. Kuruduktan sonra tekrar hücreye yerleştirilen MET ile test hücresi çalışmaları gerçekleştirildi. Katot yüzey modifikasyonlarının yapıldığı deneylerde 1,2 cm^2 aktif yüzey alanına sahip test hücresi kullanılmıştır. Kullanılan test hücresinin, membranın ve akım toplayıcısının görünümü Resim 5.2'de verilmiştir.



Resim 5.2. Test hücresi bileşenleri ve test hücresinin görünümü

Hücrenin anoduna %10 NaBH_4 +%20KOH çözeltisi, katoduna ise %25 H_2O_2 + 1,5 M H_2SO_4 çözeltisi bir şırınga yardımıyla beslenmiştir. Hücrenin açık devre potansiyel (OCP)'leri, akım-potansiyel karakteristikleri ve güç eğrileri belirlenmiştir.

5.1.2. Anot modifikasyonları

Bu çalışmada, yakıt hücresi anodunda en uygun modifikasyonu belirlemek ve hücreden elde edilen akım değerlerini arttırmak için farklı Ni çözeltileri ($\text{NiCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$, $\text{NiCl}_2\text{-NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$) ve farklı yükleme yöntemleriyle (döngülü voltametre,

kronoamperometre) yüklenmiştir. Bimetalik Pd-Ni alaşımının hazırlanması için galvanik yer değiştirme yöntemi kullanılmıştır. Böylece düşük standart elektrot potansiyeline sahip poroz katalizör elde edilmektedir. Ni, elektro-biriktirme tekniği ile Pd yüzeyine kaplanmıştır. Elde edilen poroz Pd-Ni elektrotun bazik NaBH_4 çözeltisinin elektro-oksidasyonu açısından performansı detaylı olarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar

Pd-Ni elektrotun hazırlanması ve yükleme şartlarının belirlenmesi

Pd üzerine nikelin elektro biriktirmesinin incelenmesi için önce üç elektrotlu sistemle ön denemeler yapılmıştır. Deneyle Pt tel karşıt elektrot, Pd elektrot ve SCE referans elektrotlar kullanılmıştır. 900 mV civarında Ni elektro biriktirmesi gerçekleşmektedir. Bu amaçla 4 ayrı elektroliz banyosu ($\text{NiCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$, $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4\text{-NiCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-KCl}$ banyoları) hazırlanmıştır. Bu banyolarda 900 mV'da yapılan elektro yüklemeler sonunda elde edilen yüzeyler oda sıcaklığında 30 dakika kurutulmuştur. Kurutma sonunda, 0,1 M NaBH_4 + 1 M KOH içinde Doğrusal Tarama Voltamogramları (LSV: lineer sweep voltammetry) alınmıştır.

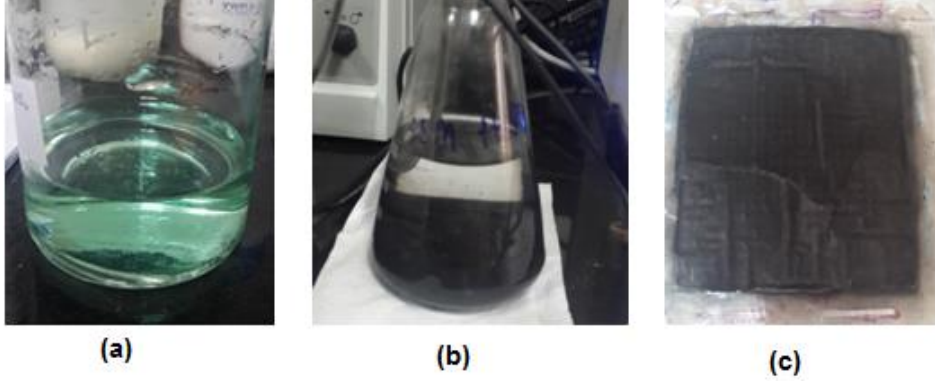
Ön elektrokimyasal denemeler

Belirlenen şartlara göre $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ banyosu kullanılarak 1 kez döngülü voltametri (CV), 2 kez döngülü voltametri (CV) ve kronoamperometre (1 V'da) uygulamaları ile hazırlanan farklı Pd/Ni elektrotlarının 0,1 M NaBH_4 + 1 M KOH içindeki doğrusal tarama voltamogram (LSV) eğrileri alınmıştır.

Test hücresi

Pd elektrotun Ni modifikasyonunun yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, mevcut Pd: 2 mg/cm^2 , Pt/C: $1,5 \text{ mg/cm}^2$ ve Nafion-115 membrandan oluşan MET (membran-elektrot-takımı) kullanılmıştır. MET test hücresi içine yerleştirilmiştir. Deneyle 1,2 cm^2 yüzey alanına sahip test hücresi kullanılmıştır. MET'e daha önce açıklandığı şekilde önce Prusya Mavisini (PB) yüklemesi yapılmıştır. Bu hücrenin açık devre voltajı ve maksimum güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Daha sonra MET'in Pd

yüklü anot yüzeyine hücre içinde galvanik yöntemle Ni biriktirme yapılmıştır. Yükleme esnasında kullanılan çözelti ve modifiye edilmiş anot yüzeyinin görünümü Resim 5.3'de verilmiştir. Bu yükleme işlemlerinde işlem sırası önemlidir. Önce katot yüzeyi PB ile yüklenir, sonrasında anot yüzeye Ni biriktirmesi yapılır.



Resim 5.3. a) Yüklemede kullanılan $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ çözeltisi, b) çözelti yüklemeye hazır durumda ve c) modifiye edilmiş anot yüzeyinin görüntüsü

Bunun için anot; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,05M) ve K_2SO_4 (10g/L) şeklinde hazırlanan çözelti ile muamele edilir (Resim 5.3.a). Bu esnada katoda 6M H_2SO_4 - 0,4M H_3PO_4 çözeltisi beslenmektedir. -1,7-2V arasında iki kez döngülü voltametri (CV) uygulanarak anot kısmına Ni elektrokimyasal biriktirme ile yüklenir. Membran hücreden çıkarılarak 1 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. Hazırlanan test hücresinin yakıt ve oksidan çözeltileriyle performans testleri gerçekleştirilmiştir.

5.2. Yakıt / Oksidan Çözeltilerinin Derişiminin Etkisi

Bu bölümde, yakıt hücresi sisteminde kullanılan çözeltilerinin konsantrasyonlarının iyileştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar anlatılmıştır. Yakıt ve oksidan konsantrasyonları değiştirilerek daha yüksek güç çıktısı ve daha sabit çalışma ortamı elde edilmesi amaçlanmıştır. Sistemde 90 cm^2 aktif yüzey alana sahip grafit bipolar plakalardan oluşan yakıt hücresi kullanılmıştır.

5.2.1. Katotta oksidan çözeltisinin derişiminin etkisi

Yakıt hücresi çalışmalarında karşılaşılan en büyük problem özellikle katotta aşırı gaz çıkışı ve buna bağlı olarak aşırı ısınma olmasıdır. Öncelikle bunu azaltmak için en uygun ve en güvenli şartlarda çalışma sağlayan çözelti konsantrasyonları bulunmuştur. Hücre testlerinde katotta kullanılan ilk çözelti standart oksidan çözeltisi (SOÇ= 1,5 M H₂SO₄ (%95) + 7,5 M H₂O₂ (%30) + 0,1 M H₃PO₄ (%85)) olup, denenerler arasında en uygun olarak belirlenen çözelti (UOÇ= 0,8 M H₂SO₄ + 6 M H₂O₂ + 0,05 M H₃PO₄) uygun oksidan çözeltisi olarak adlandırılmıştır. Denenerler arasında en uygun çözelti konsantrasyonu iki şekilde belirlenmiştir;

1. Standart oksidan çözeltisi kullanılarak, çözelti seyreltilmek suretiyle gözlenerek uygun çalışma şartları için konsantrasyonlar belirlenmiştir.
2. Saf H₂O₂ kullanılarak çözeltiye sülfürik asit ve H₂O₂ ilave edilerek uygun çalışma şartlarındaki konsantrasyon belirlenmiştir.

Bu iki çalışmanın sonuçlarının birbirine paralellik sağladığı görülmüş ve denenerler arasında en uygun oksidan çözeltisinin konsantrasyonu belirlenmiştir. Uygun oksidan konsantrasyonu çalışma şartlarına göre ayarlanmıştır. Sıcaklık artışının ve gaz çıkışının minimum olduğu bir seviye çalışma koşulları olarak belirlenmiştir.

5.2.2. Anotta yakıt çözeltisinin derişiminin etkisi

Bu çalışmada deneylere standart yakıt çözeltisi (SYÇ= 2,6 M NaBH₄ (%98) + 3,6 M KOH (%85-100)) ile başlandı. Yakıt çözeltisinde KOH konsantrasyonu sabit tutularak NaBH₄ konsantrasyonu 1,3 M'a kadar azaltılarak performans testleri gerçekleştirilmiştir. Katotta yapılan işlemlere benzer şekilde anotta kullanılan yakıt çözeltisi için de denenerler arasında en uygun yakıt çözeltisi belirlenmiştir. Başta kullanılan standart yakıt çözeltisi (SYÇ)'den yola çıkılarak elde edilen uygun yakıt çözeltisi (UYÇ= 1,3 M NaBH₄ + 3,6 M KOH) belirlenmiştir.

5.2.3. Kararlı güç çıktısı

Bu çalışmada belirlenen uygun konsantrasyonlardaki yakıt ve oksidan çözeltileri kullanılarak sabit akım değerleri ve kararlı güç çıktısı elde edilmeye çalışılmıştır. Yakıt ve

oksidan çözeltileri hücreye 20 ml/sn hızla beslenmiştir. Bu noktada bilinmektedir ki, oksidan çözeltisi 500 ml veya 1 L olarak depoya yüklenerek hücreye beslenirse bir süre sonra akım-zaman eğrisindeki akım değerlerinin gitgide azaldığı görülmektedir. Bunun önüne geçmek için oksidan çözeltisini bir defada yükleme yerine, yavaş yavaş yüklemenin kararlı hücre çıkışı sağlayabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla gerçekleştirilen testlerde oksidan çözeltisi deposuna belirli aralılarda ve belirli miktarlarda UOÇ ilave edilerek kararlı çalışma şartları sağlanmıştır. Sistemimizde tüm deneylerde yakıt çözeltisi sisteme 40°C'de, oksidan çözeltisi ise oda sıcaklığında beslenmiştir. Deney boyunca hücrede ısınma gözlemlenmiştir. Deneyler atmosferik basınç altında gerçekleştirilmektedir.

Hücreye 1 V yükleme yapılarak, sabit güç elde edilmek için besleme kontrolü gerçekleştirilmiştir. Birinci deney setindeki testlerde, hücrede başlangıçta 250 ml UOÇ kullanılmış ve yaklaşık 5'er dakikalık aralıklarla 20 ml'lik UOÇ ilave edilerek hücrenin akım-zaman eğrisi belirlenmiştir. Böylece toplam 500 ml'lik çözelti hacmi ile 6000 sn kadar bir süre boyunca kararlı olarak güç elde edilebilmiştir. Aynı test, toplam hacim 1 L olacak şekilde tekrarlanarak ikinci deney seti oluşturulmuş ve akım-zaman eğrisi elde edilmiştir. Ancak çözelti hacmi arttıkça, ilave edilen UOÇ miktarının artması gerektiği görülmektedir. Başlangıçta 20 ml olan ilave miktarı, 30 ml, 40 ml ve 50 ml'ye kadar artırılmıştır. 8000 sn kadar bir süre hücre sabit güç üretmeye devam etmiştir.

5.3.Stak Performans Çalışmaları

5.3.1. Çözelti dağıtım ağının modellenmesi

Gücü artırmak için hücrelerin yan yana seri veya paralel bağlanmasıyla staklama yapılmıştır. Staklamada ki en temel problem basınç kaybı ve reaktantların düzgün dağılmamasıdır. Sistemimizde tek hücre ve çok hücreli stak deneylerinde yakıt çözeltisi sisteme 40°C'de, oksidan çözeltisi ise oda sıcaklığında (~25°C) beslenmiştir. Reaksiyon boyunca hücrede sıcaklık artışı meydana gelmiştir. Tek hücre ile yapılan deneylerde çözeltiler sistemem 20 ml/sn hızla beslenmiştir.

Yakıt ve oksidan çözeltileri için denenenler arasında en uygun konsantrasyonlar elde edilerek, kararlı güç çıktısı elde edilebilecek besleme şekli geliştirildikten sonra, hücrenin

3'lü ve 6'lı hücreden oluşan stakları yapılarak aşağıdaki performans çalışmaları gerçekleştirilmiştir;

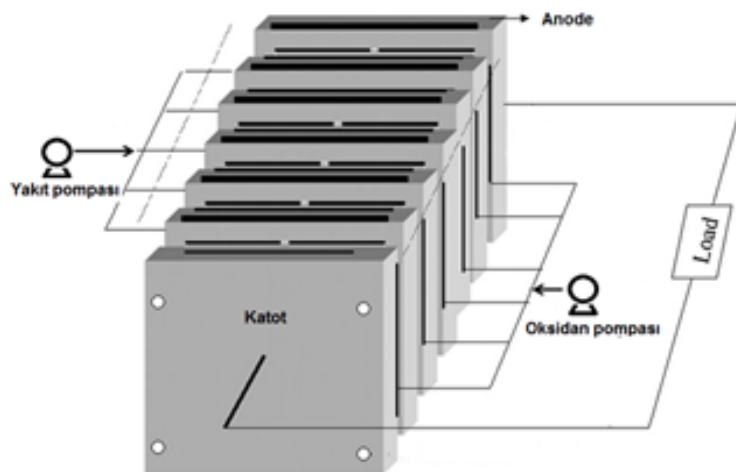
- 3'lü stakın performans ölçümleri
- 6'lı stakın performans ölçümleri;
 - Tek besleme ile performans
 - 3+3 şeklinde besleme ile performans

Bu çalışma sonucunda;

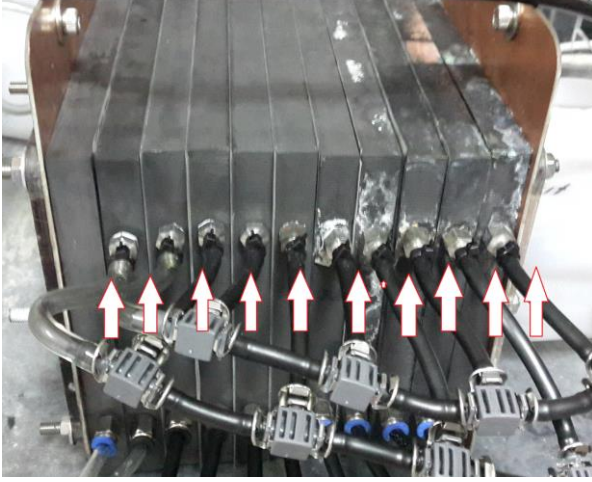
- Tek hücreden stak çalışmasına geçildiğinde güç kaybının ne olacağı konusunda bilgi sahibi olunmuştur.
- Uygun besleme modeli geliştirilmiştir.

Geliştirilen bu besleme modeli “Bağımsız Hücre Sıvı Dağıtım Ağı (ICLDS: Independent Cell Liquid Distribution Network) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 5.1’de şematik olarak gösterilen sistemde besleme sayısının önemli olduğu görülmektedir. Sisteme tek bir hattan yakıt ve oksidan çözeltisi beslemesi yapmak yerine depodan çıkan çözelti farklı kollara ayrılarak her hücreye tek tek çözelti beslemesi yapılmakta ve böylece tüm hücreler taze çözeltiyle beslenmektedir.

Benzer şekilde, hücrelerde kullanılan çözeltilerin depoya dönmesi de hücreden çıkan ayrı ayrı kanalların birleşmesiyle meydana gelmektedir. Resim 5.4’de 10 hücreli stakta oksidan çözeltisinin hücrelerden çıkış hatları görülmektedir.



Şekil 5.1. Bağımsız hücre sıvı dağıtım ağı modelinin şematik gösterimi

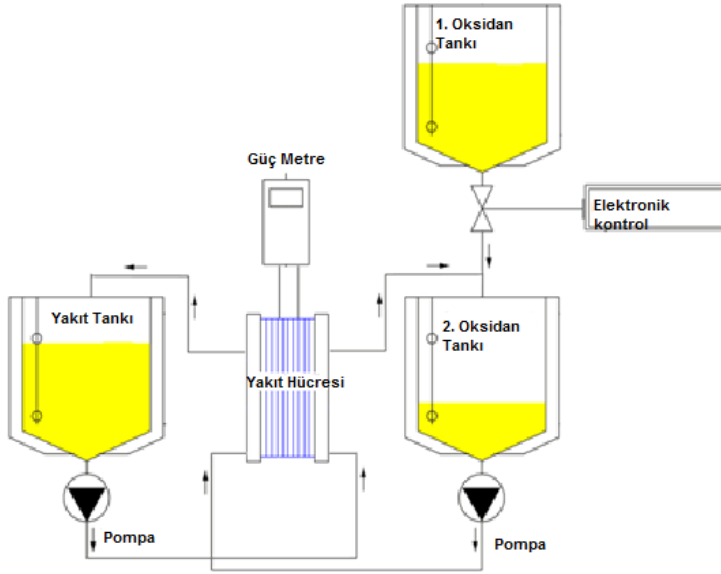


Resim 5.4. Bağımsız hücre sıvı dağıtım ağı modelinin sistemimize uyarlanması

Bu moedele göre her bir hücreye tek tek beslenen ve tek tek toplanan yakıt ve oksidan çözeltileri hücrelerden çıktıktan sonra birleşerek depoya aktarılır, sistemin beslenmesi ve yakıt-oksidan çözeltilerinin devir daimi bu şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Oksidan çözeltisi besleme modelinin geliştirilmesi

Yakıt ve oksidan çözeltilerinin kullanılacak miktarı tek bir depolama ile sistemde devri daim ettirilerek elde edilen akım-zaman eğrilerinde kısa bir süre sonra hücreden elde edilen akım değerinin yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun düzeltilmesi için oksidan çözeltisi deposuna belirli aralıklarla çözelti ilavesi yapılmış, sonrasında bu işlem otomatik hale getirilerek, geliştirilen yeni sistemde ikinci bir oksidan çözeltisi deposu kullanılmış, birinci depoda başlangıçta az miktarda bulunan oksidan çözeltisi, ikinci depodan bir pompa ve elektronik kontrol yardımıyla belirli aralıklarla ve belirli miktarlarda eklenen taze oksidan çözeltisi ile beslenerek hücreden elde edilen akım değerlerinin sabit tutulabildiği ve sabit akım değerleriyle bağlantılı olarak bu sistemle sabit güç çıktısı elde edilebileceği görülmüştür. Kontrollü besleme modeli olarak adlandırılan sistemin genel şeması Şekil 5.2’de verilmiştir. Bu şekillerde yakıt çözeltisi değişmeden ve tek bir depodan devir daim ettirilerek beslenmesine rağmen, oksidan çözeltisinin kontrollü olarak belirli miktarlarda beslenmesinin kararlı performans sağlamada önemli bir yaklaşım olduğu görülmüştür.



Şekil 5.2. Oksidan çözeltisi beslemesi için geliştirilen kontrollü besleme modelinin şematik gösterimi

Tek besleme ve kontrollü/kademeli besleme şartlarında akım değerlerinde ciddi bir fark olması, elektronik kontrolün performansı etkilediğini ve sistem için de oldukça önemli olduğunu göstermiştir.

5.3.3. Farklı kimyasalların yakıt hücresi reaktantı olarak test edilmesi

Doğrudan borhidrürü/peroksitli yakıt hücrelerinde en önemli problemlerden biri olan oksidan çözeltisinin katotta ısınması, hücre sıcaklığının artması, bunun aşırı oksijen çıkışına neden olması, hem oksidan çözeltisinin veriminin düşmesine neden olurken, hem de hücre componentlerinde bozulmaya neden olmasıdır. Bu amaçla öncelikle oksidan çözeltisinin konsantrasyonunun değiştirilmesi suretiyle hücre ısınmayacak ve oksijen çıkışı düşük seviyede tutulacak şekilde oksidan çözeltisi belirlenmiştir. Benzer şekilde anot kısmında yapılan iyileştirme çalışmalarıyla sistem için en uygun yakıt çözeltisi elde edilmiştir. Böylece güvenli çalışma şartları sağlanmıştır. Bu konu bölüm 5.2.1. ve 5.2.2’de anlatılmıştır. Bu bölümde ise farklı asitlerden oluşan oksidan çözeltileri ve farklı konsantrasyonlardaki yakıt çözeltileri incelenmiştir.

Oksidan çözeltilisinde asetik asidin kullanılması

Bu aşamada, oksidan çözeltilisinde kullanılacak asidin değiştirilmesi suretiyle hücrede iyileştirme yapıp yapılmayacağı test edilmiştir. H₂SO₄ kuvvetli asittir ve katotta [H⁺] iyon konsantrasyonu yüksektir. Ancak yakıt hücresinde hücrenin çalışması membrandan anot tarafından katot tarafına [H⁺] iyonları geçişiyle olduğu bilinmektedir. Ancak katotta yüksek [H⁺] iyon konsantrasyonunun membrandan iyon geçişini engelleyerek performansı olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Bu amaçla zayıf bir asit olan asetik asidin davranışı hücrede test edilmiştir. Bu bağlamda denenenler arasında en uygun oksidan çözeltilisi (1,5 M H₂SO₄ + 7,3 M H₂O₂) olarak belirlediğimiz çözeltilide kullanılan kuvvetli asit yerine asetik asit ile hazırlanan çözeltili, oksidan çözeltilisi olarak kullanılmıştır.

Oksidan çözeltilisi olarak peroksanın kullanılması

Ozon (O₃) ve hidrojen peroksitten (H₂O₂) oluşan karışım peroksan denir. Peroksit ile ozonun reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri oluşur.



Süreç iki temel adımdan oluşmaktadır. Bunlar; ozon çözünmesi ve hidrojen peroksit ilavesi şeklindedir. Hidrojen peroksit ilavesi ozondan önce, sonra veya eş zamanlı olarak gerçekleşebilir.

Hidrojen peroksit ve ozonun bağlanmasında iki temel etki vardır;

- Oksidasyon verimliliği, ozon moleküllerinin hidroksil radikallerine dönüşümünü artırır.
- Gaz fazından sıvı fazına ozon transferi, ozon reaksiyon hızındaki artışa bağlı olarak gelişir.

Peroksan prosesindeki oksidasyon, ozon prosesiyile kıyaslandığında daha hızlı ve daha reaktiftir. Bu bilgi ışığında sistemimizde oksidan çözeltilisi olarak asidik peroksitten oluşan uygun oksidan çözeltilisi veya ozon yerine, bunların her ikisini de ihtiva eden peroksan çözeltilisinin kullanılmasının verimi ve performansı olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir. Bu bağlamda yapılan deneyler bölüm 6.3.3.'ün ii. alt başlığında verilmiştir. Sistemimizde hücrenin katoduna ozona doyurulmuş oksidan çözeltilisi beslenmiştir. Aynı zamanda sistem çalışır vaziyette iken de oksidan çözeltilisi içinde ozon çözdürülmeye devam edilmiştir. Sistemde sinterlenmiş grafitten yapılmış hücre

kullanılmıştır. Ozon üretici olarak kullandığımız cihaz Resim 5.5’de görülmektedir. Cihazın ozon üretme kapasitesi 400 mg/h’dir.



Resim 5.5. Ozon jeneratörü

Farklı sodyum borhidrür konsantrasyonlarda yakıt çözeltilerinin kullanılması

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda 3 yakıt çözeltisi kullanılarak, bunların hücre performansına etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda kullanılması planlanan yakıt çözeltileri aşağıda verilmiştir;

1. %5 NaBH₄ + %20 KOH çözeltisi (uygun yakıt çözeltisi)
2. %10 NaBH₄ + %20 KOH çözeltisi (standart yakıt çözeltisi)
3. %20 NaBH₄ + %20 KOH çözeltisi

Deneyle sırasında;

- Yakıt çözeltisinin sıcaklığı sıcak su banyosu yardımıyla ~40°C’de sabit tutulmaya çalışılmıştır.
- Oksidan çözeltisi olarak 0,8 M H₂SO₄ + 6 M H₂O₂ + 0,05 M H₃PO₄ çözeltisi kullanılmıştır.
- Deneyleler 10x10 cm (90 cm² aktif yüzey alanında) grafit hücrede gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Farklı bipolar plaka malzemelerinin incelenmesi

Yakıt hücrelerinde, yakıt hücresi tipine ve kullanılan kimyasallara göre farklı bipolar plaka malzemeleri kullanılmış olup, bir kısmının da araştırma çalışmaları hala devam etmektedir [14]. Bu konuyla ilgili yapılan malzeme çalışmaları bölüm 2.5.4’de açıklanmıştır.

Sistemimizde iki tür bipolar plaka malzemesi kullanılmıştır. Bunlar; bağlayıcı olarak reçine ihtiva eden kompozit grafit ve pek çok kimyasala karşı dayanıklı olan sinterlenmiş grafitir. Grafit malzemeler yüksek mekanik mukavemet, yüksek sertlik ve hafifliğinden kaynaklı kolay kullanım özelliğine sahiptir. Kullanılan kompozit grafit ve sinterlenmiş grafitin teknik özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kompozit grafit ve sinterlenmiş grafitin teknik özellikleri

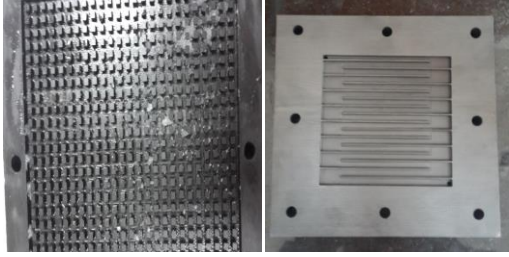
	Şekil	Emperye özelliği	Kütle yoğunluğu (g/cm ³)	Eğilme dayanımı (MPa)	Isıl genleşme katsayısı (10 ⁻⁶ /K)	Isıl iletkenlik (W/mk)
Kompozit grafit	Düz plaka	Reçine	1,82	75	5	14
Sinterlenmiş grafit	Düz plaka	-	1,51	140	8,1	35

Asetik asit, ozon gibi farklı kimyasalları reaktant olarak kullandığımız durumda kompozit grafit malzemedan yapılmış bipolar plakalardan oluşan sistemimizde terleme ve çözeltinin dış yüzeye sızması gibi problemlerle karşılaşmıştır. Sinterlenmiş grafit kullanılarak bu problemler aşılmıştır. Böylece stak oluşumu sırasında meydana gelebilecek sorunların önüne geçilmiştir. Bu staklarda yapılan testler hücrede bozulma olmadığını ve güvenle kullanılabileceğini göstermiştir. Bunun yanı sıra aynı deney şartlarındaki sinterlenmiş grafit kullanımının, kompozit grafit kullanıldığı duruma göre güç çıktısı açısından da olumlu etkisinin olduğu görülmüştür.

5.3.5. Bipolar plakanın akış kanalı tasarımı

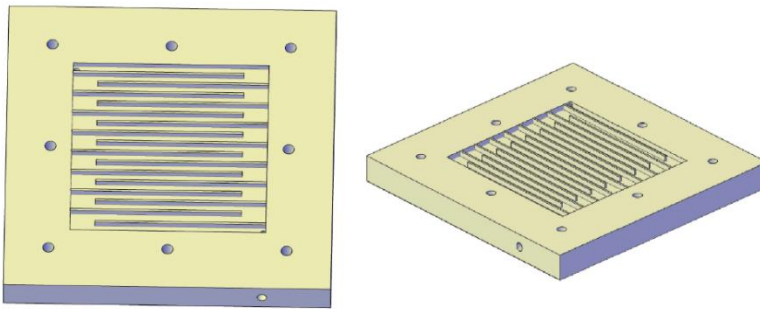
Sistemimizde kullanılan sıvı reaktantların hücre içinde düzgün biçimde taşınması ve dağıtılması önemlidir. Serpantin, paralel, dik kanal tipi ve entegre akış kanalları gibi farklı tasarımlar sıvı yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Ancak sıvı yakıt hücrelerinde en fazla tercih edilen serpantin ve paralel akış kanallarıdır [62,63]. Farklı akış kanal tiplerinin kütle transferi ve kanal bloke olma durumuna göre incelenmesi ve uygun tipin belirlenmesi gerekmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalardan akış kanalı tasarımının ve bipolar plaka malzemesinin hücre performansını etkilediği anlaşılmıştır [65,66]. Sıvı beslemeli yakıt hücrelerinde bipolar plaka akış kanalı tasarımında çözeltilerin daha etkin dağılımı için genellikle serpantin kanal tipi tercih edilmiştir. Sistemimizde kullanılan farklı akış kanal tiplerine sahip bipolar plakalar Resim 5.6’da verilmiştir.



Resim 5.6. Paralel ve serpantin kanallı plaka yüzeyi

Bipolar plakalar 17x17 cm dış yüzey alanına, 10x10 cm iç yüzey alanına sahiptir. Yüzey işlemleri sonrasında her iki kanal tipi için de aktif yüzey alanı 90 cm²’dir. Bipolar plakanın kanalları CNC tezgahta işlenmiştir. Paralel akış kanallı bipolar plakalardaki kanal motifi; 3,5 mm derinliğe sahip 3x3mm boyutundaki 625 adet kareden oluşmaktadır. Serpantin akış kanallı bipolar plakalardaki kanal boyutları ise 3 mm derinlik, 5 mm kanal genişliği ve 100 mm kanal boyuna sahiptir. Serpantin akış kanallı hücrenin teknik çizimi Şekil 5.3’de verilmiştir. Bu çizimler AutoCAD programında oluşturulmuştur.



Şekil 5.3. Serpantin akış kanallı hücrenin teknik çizimi

5.3.6. Sinterlenmiş grafit hücreyle yapılan deneyler

Stak performans çalışması bölüm başlığı altında elde edilen tüm bilgiler ışığında sistem tasarımı yapılmıştır. Sistemin özellikleri aşağıda belirtilmiştir;

- ✓ 17x17 cm boyutundaki sinterlenmiş grafitten yapılan, 10x10 cm iç yüzey alanına ve 90 cm² aktif yüzey alanına sahip hücreler kullanılmıştır.
- ✓ Bipolar plakalar CNC tezgahta serpantin akış kanalı şeklinde işlenmiştir.
- ✓ Sistemde yakıt çözeltisi olarak 40°C'de %5 NaBH₄ + %20 KOH'den oluşan çözelti (uygun yakıt çözeltisi) kullanılmıştır.
- ✓ Sistemde oksidan çözelti olarak 0,8 M H₂SO₄ + 6 M H₂O₂ + 0,05 M H₃PO₄'den oluşan çözelti (uygun oksidan çözeltisi) kullanılmıştır.
- ✓ Hücelere çözelti beslemeleri "bağımsız hücre sıvı dağıtım ağı modeline" göre yapılarak depolardan çıkan çözeltilerin her hücreye tek tek dağılması sağlanmıştır.

Bu bölümde 3'lü, 5'li ve 10'lu hücreden meydana gelen staklar oluşturulmuş ve bunların akım, voltaj ve güç eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bölüm 6.3.6.'da verilmiştir.

5.4. Sistem Güvenliğinin Sağlanması

Doğru ve güvenilir deney sonuçları elde etmenin her şeyden önce çalışmayı yapan kişinin temiz, dikkatli ve düzenli çalışmasıyla mümkün olacağı bilincinde olduğundan ve meydana gelebilecek olası kazalardan korunmak amacıyla çalışmalarımızda sistem güvenliğine önem verilmiştir. Laboratuvarında çalışılırken eldiven, koruyucu gözlük ve maske kullanılmıştır. Bunun yanı sıra çözelti depoları ve yakıt hücresi sistemi plexiglasstan yapılmış havalandırılmalı kabinler içinde muhafaza edilmiştir.



Resim 5.7. Sistem güvenliğinin sağlanması amacıyla alınan önlemler ve çalışma ortamı

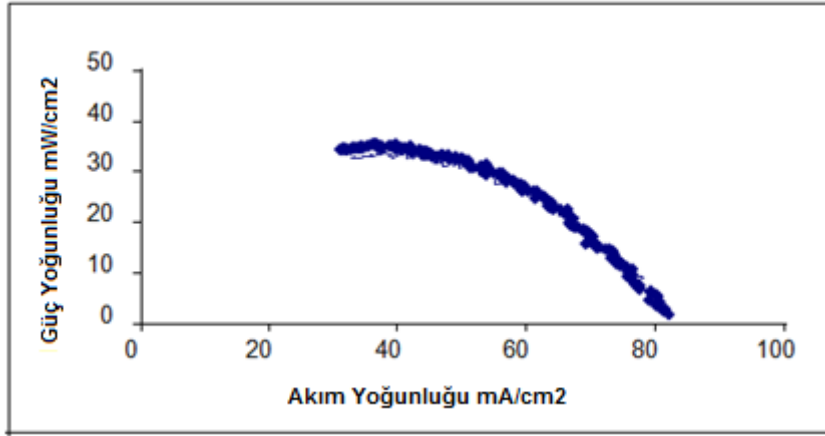
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tezin bu bölümünde anot-katod modifikasyonları, uygun yakıt-oksitan çözeltilerinin belirlenmesi, stak hazırlanması ve performans ölçümleri kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları sunulmuş, karşılaştırma ve irdemeler yapılarak sonuçlar daha iyi aktarılmaya çalışılmıştır.

6.1. Anot ve Katot Modifikasyonları

Test hücresinde kullanılan membran-elektrot-takımı (MET) anotta Pd/C ticari katalizörü (2 mg/cm² = anot yüzey alanı esas alınarak cm² başına 2 mg Pd yüklemesi) - Nafion-115 membran- katotta Pt/C ticari katalizöründen (1,5 mg/cm² katot yüzey alanı esas alınarak cm² başına 1,5 mg Pt yüklemesi) oluşmaktadır. Bu şekilde hazırlanan bir hücrenin anoduna 2,6 M NaBH₄ + 3,6 M KOH + (kütlece %10 NaBH₄+ kütlece %20KOH) çözeltisi, katoduna ise 1,5 M H₂SO₄ + 7,5 M H₂O₂ + 0,1 M H₃PO₄ (%25 H₂O₂ + 1,5 M H₂SO₄) çözeltisi beslenerek performans değerleri ve güç çıktıları elde edilecek ve anot-katod yüzeylerinde yapılan bazı iyileştirme çalışmalarıyla hücre performansı arttırılmaya çalışılacaktır. Ön elektrokimyasal testler; Pt çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve doygun kalomel elektrot (SCE) referans elektrot olarak kullanıldığı üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Yakıt hücre testleri ise 1,2 cm² aktif yüzeye sahip plexiglass malzemeden yapılmış test hücresinde gerçekleştirilmiştir. Hücreye yakıt ve oksitan çözeltisi beslemeleri manuel olarak şırınga yardımıyla yapılarak test hücresinin haznesinin doldurulması sağlanmıştır.

Herhangi bir yüzey modifikasyonu yapılmadan anot yüzeyinde Pd, katot yüzeyinde Pt katalizörü ihtiva eden MET kullanılarak elde edilen güç-akım eğrisi Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Yüzey modifikasyonu öncesi test hücresinin güç-akım eğrisi

1,2 cm² aktif yüzey alanına sahip test hücresinde yapılan deneylerde maksimum güç yoğunluğu, 40 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 1 V hücre voltajında 40 mW/cm² olarak hesaplanmıştır. Bu değeri arttırmak için yapılan yüzey modifikasyonlarının sonuçları bölüm 6.1.1. ve 6.1.2.'de verilmiştir.

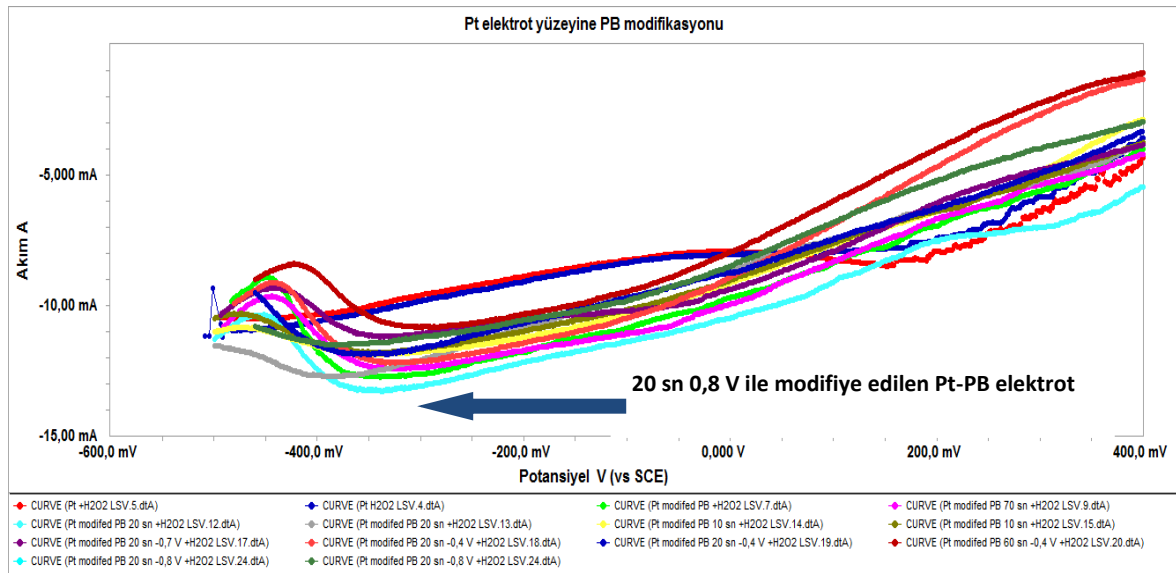
6.1.1. Katot modifikasyonları

Yakıt hücrelerinde oksidan olarak oksijen veya hava yerine hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılması yakıt hücre çalışmaları açısından pek çok avantaj sağlamaktadır. Oksidanın gaz yerine sıvı olması, taşıma, depolama ve oksidan çözeltisinin hücreye beslemesinin kontrol edilme kolaylıkları sağlayarak, özellikle deniz altı, uzay çalışmaları gibi havasız ortam uygulamalarında tercih edilebilir bir fayda sağlamaktadır. Bununla beraber H₂O₂ kullanımı teorik hücre potansiyelini de artırarak hücre performansını yükseltmektedir.

Bu tür sistemlerde kullanılan en yaygın katalizör Pt katalizördür. Ancak Pt katalizör ile ilgili, yüksek fiyatı, H₂O₂'in kimyasal parçalanmasına neden olmasına, H₂O₂ ile hızlı indirgenme reaksiyonu vermesi gibi bazı problemler yaşanmaktadır. Bu nedenle Pt elektrotun uygun bir modifikasyonu ile bu problemlerden bazılarının veya tümünün aşılabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla literatürde de önerilen bir modifikasyon olarak; Prusya Mavisi (PB: Fe(III)heksasiyanoferrat- Fe₄[Fe(CN)₆]₃) ile muamele edilen Pt yüzeyinde PB filmi oluşturulmuştur [68].

Pt-PB elektrotun hazırlanması ve yükleme şartlarının belirlenmesi

Pt-PB modifikasyonu için uygun şartların belirlenmesi amacıyla farklı sürelerde farklı potansiyel uygulamaları denenmiştir. Yükleme süreleri 3 dakika, 70 saniye ve 20 saniye olmak üzere üç ayrı süre için denenecek, yükleme süresinin ve oluşacak film kalınlığının akım değerlerine etkisi gözlemlenmiştir. 0,4, 0,7 ve 0,8 V'luk farklı potansiyellerde farklı sürelerde kronoamperometre ölçümü yapılarak, elde edilen Pt-PB elektrotları 10 dakika oda sıcaklığında kurutulur. Bu elektrotların 1×10^{-3} M H_2O_2 + 0,1 M H_2SO_4 içinde davranışları Doğrusal Tarama Voltametri (LSV: lineer sweep voltammetry) eğrileri ile gözlemlendi. Pik akımlarındaki artışları Şekil 6.2'de görülmektedir.

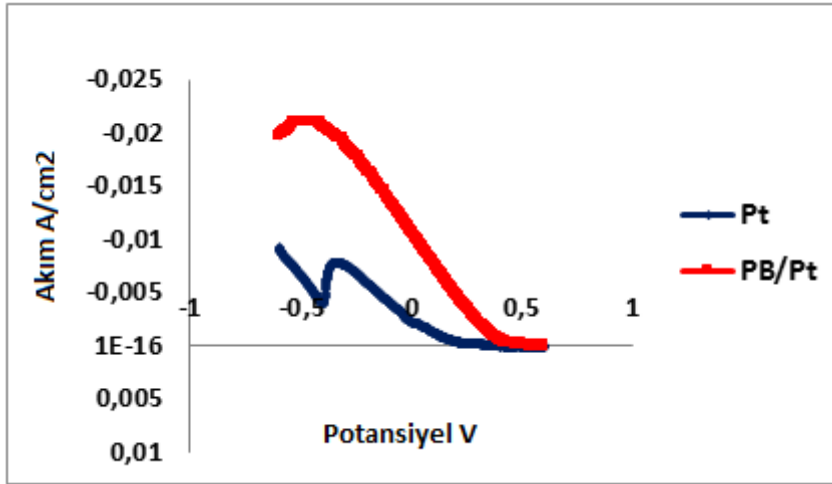


Şekil 6.2. Farklı süre ve farklı potansiyellerde PB yüklemesiyle oluşturulan Pt-PB elektrotun 1×10^{-3} M H_2O_2 + 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde potansiyel-akım eğrileri

Şekil 6.2'de farklı PB yükleme süreleri ve voltajları altında oluşturulan elektrot yüzeylerinin asidik peroksit çözeltisi içindeki Potansiyel-Akım değişim grafiği verilmiştir. Yükleme süresinin artmasıyla Pt-PB aktivitesini düştüğü gözlemlenmiştir. Uygun yükleme süresinin ise 20 sn olduğu görülmüştür. Sonuç olarak 0,8 V'da 20 sn yapılan PB yüklemesi en yüksek akım değerini verdiği için (Şekil 6.2'de açık mavi hat ile gösterilen) bu yükleme koşulunun uygun olduğu kararlaştırılmıştır.

Ön elektrokimyasal testler

Pt elektrodun PB yüklemesi öncesi ve sonrasındaki 1×10^{-3} M H_2O_2 + 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içindeki Doğrusal Tarama Voltametri (LSV) ölçüm sonuçları Şekil 6.3’de verilmiştir. PB yüklemesi sonrası oluşan Pt-PB elektrotun, yaklaşık -0,5 V civarında gözlenen indirgenme pikinin akım yoğunluğu değerinin Pt elektroda göre arttığı görülmektedir. Modifiye edilmemiş Pt yüzeyinde akım yoğunluğu $7,6 \text{ mA/cm}^2$ iken, modifikasyon sonucu elde edilen Pt/PB yüzeyinde akım yoğunluğu 21 mA/cm^2 ’e kadar yükseldiği Şekil 6.3’de görülmektedir.



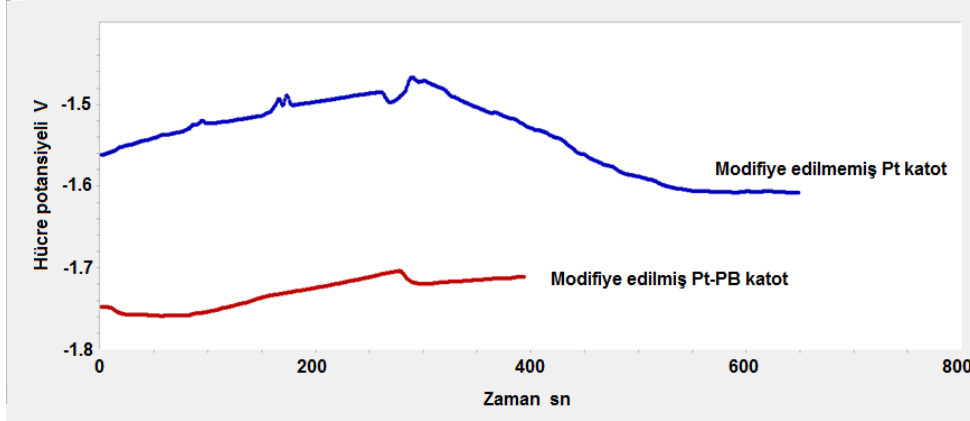
Şekil 6.3. 1×10^{-3} M H_2O_2 + 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde Pt (lacivert hat) ve modifikasyon sonunda elde edilen Pt-PB elektrotun (kırmızı hat) ait potansiyel-akım eğrisi

Sonuçlar literatürde Santos ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalardaki (bölüm 5.1.1.) sonuçlar ile uyumludur. Santos arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarla karşılaştırıldığında PB’nin benzer bir etki gösterdiği ve -0,4 V’da indirgenme pik akımının yükseldiği görülmektedir [68].

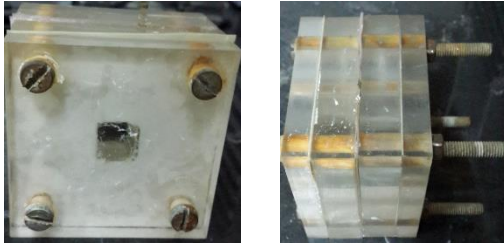
Test hücresi

Resim 6.1’de görülen $1,2 \text{ cm}^2$ aktif yüzey alanına sahip test hücresinin anoduna yakıt olarak 2,6 M $NaBH_4$ + 3,6 M KOH (kütlece %10 $NaBH_4$ + kütlece %20 KOH) çözeltisi, katoduna oksidan olarak 1,5 M H_2SO_4 + 7,5 M H_2O_2 + 0,1 M H_3PO_4 beslenmiştir. Sistemde modifiye edilmemiş olan Pt katottan oluşan membran ile çalışan hücrenin açık

devre potansiyeli (OCP) değeri 1,56 V civarında iken, Pt-PB katottan oluşan membran ile çalışan hücrenin OCP değerinin, 1,75 V'a kadar yükseldiği Şekil 6.4'de görülmektedir. Bu deneyde yakıt çözeltisi, sıcak su banyosu yardımıyla 40 °C'de sabit tutulmaya çalışılarak, oksidan çözeltisi ise oda sıcaklığında olacak şekilde 20 ml/sn hızla sisteme beslenmiştir.

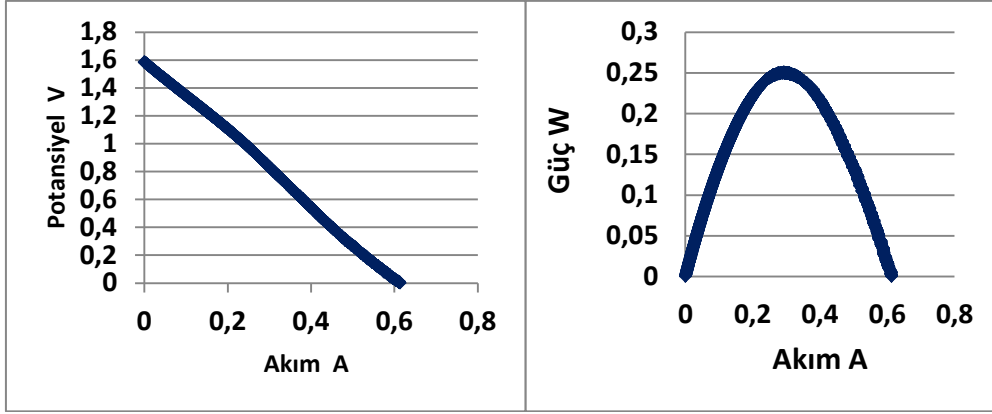


Şekil 6.4. Modifiye edilmemiş Pt katot ile hazırlanan hücrenin ve modifiye edilmiş Pt-PB katot ile hazırlanan hücrenin açık devre potansiyelleri



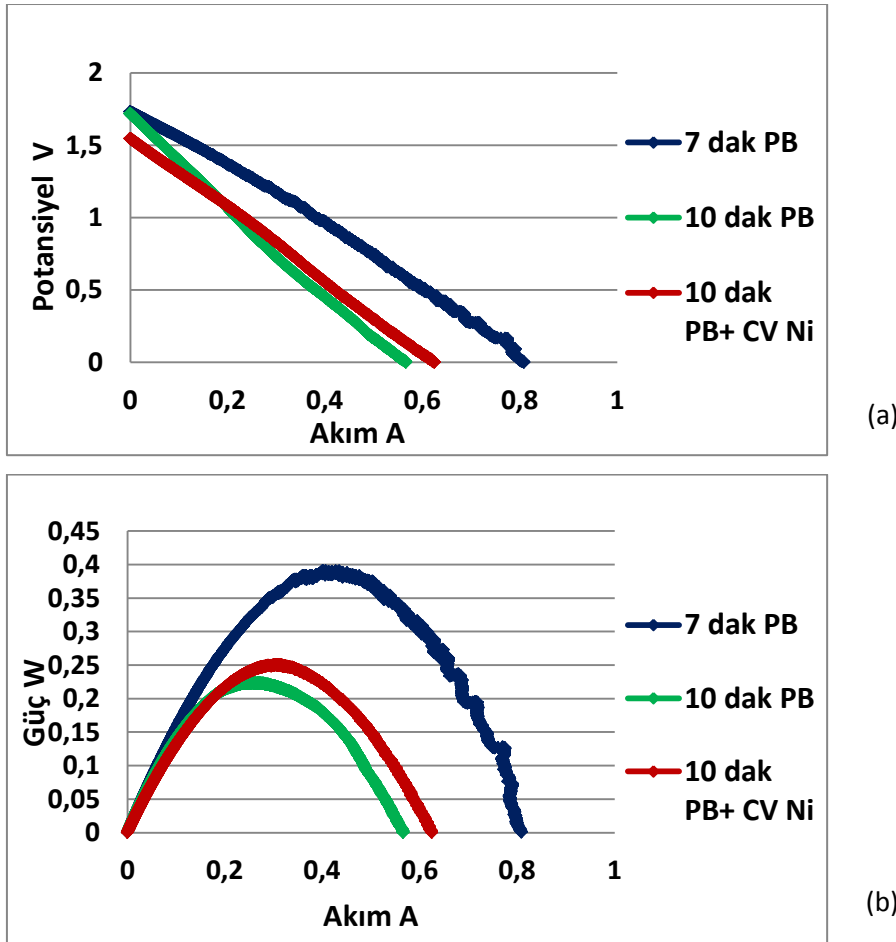
Resim 6.1. Test hücrenin görünümü

Şekil 6.5'de hücreye ait potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri görülmektedir. Test hücrenin maksimum güç yoğunluğu, 270 mA cm⁻² akım yoğunluğunda ve 0,9 V hücre voltajında 243 mW cm⁻² olarak hesaplanmıştır. (270 mA cm⁻² * 0.9V = 243 mW cm⁻² şeklinde hesaplanmıştır.)



Şekil 6.5. Katodu PB ile yüklenmiş hücrenin polarizasyon ve güç eğrileri

Yapılan başka bir Pt yüzeyin PB ile modifikasyonu çalışmasında yükleme süresinin etkisi Şekil 6.6'de incelenmiştir. PB yükleme süreleri artırılarak sistemin güç ve voltaj değerlerindeki değişimler kaydedilmiştir.



Şekil 6.6. Farklı sürelerle PB ve Ni yüklemesi yapılmış membranlardan elde edilen (a) polarizasyon ve (b) güç eğrileri

PB yüklemesinde yükleme süresi arttıkça güç değerleri düşmektedir. Pt yüzey üzerinde oluşan PB tabakasının kalınlığı yükleme süresiyle doğrudan ilişkili olduğundan, uzun süre PB yüklemesi sonucu Pt katalizör yüzeyi üzerinde kalın bir PB tabakası oluşarak katalizör yüzeyini kapladığı düşünülmektedir. Diğer bir gözlem ise yüklenen PB filminin bir süre sonra yüzeyden sıyrıldığı ve yüklemenin belirli periyodlarla tekrarlanması gerektiğidir. Bunun yanı sıra yeşil ve kırmızı çizgiyle gösterilen eğriler karşılaştırıldığında; yeşil çizgi sadece katot yüzeyine kronoamperometre yöntemiyle 10 dakikalık PB yüklemesi yapılarak elde edilen membranın potansiyel ve güç eğrisidir. Kırmızı çizgi ise katotta yapılan PB modifikasyonunun yanı sıra anotta da döngülü voltametre yöntemiyle yapılan Ni yüklemesinin sonucu elde edilen membranın potansiyel ve güç eğrisidir. Ni yüklemesinin voltaj ve üç değerlerine olumlu etkisi görülmektedir. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmaların ayrıntılı sonuçları Bölüm 6.1.2'de verilmektedir.

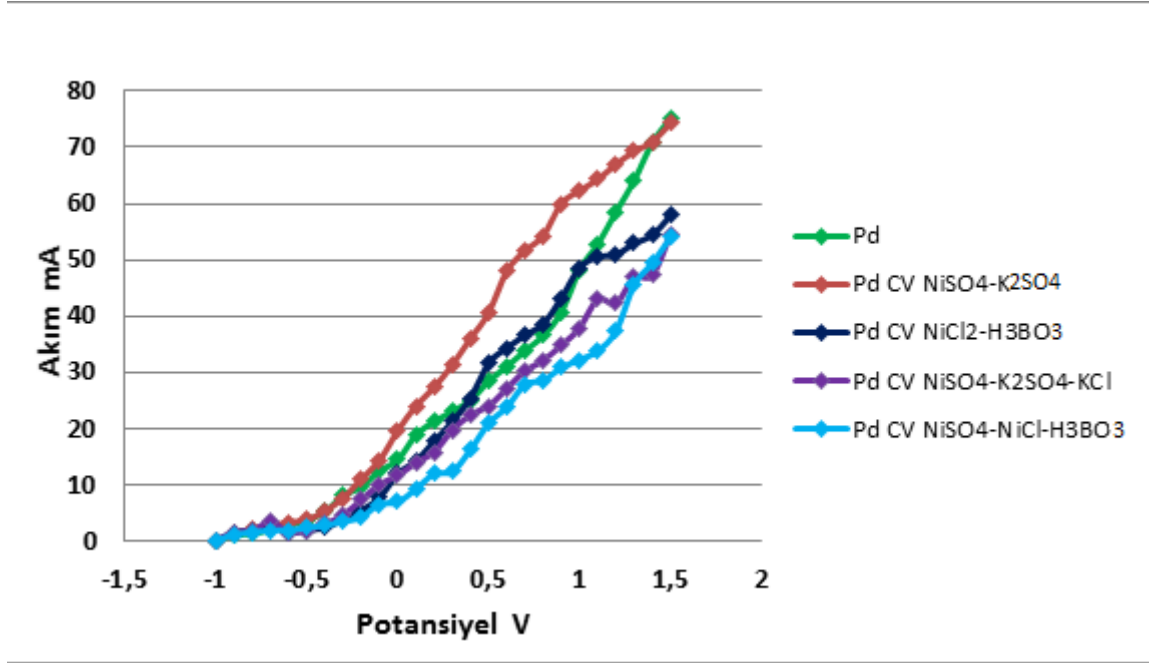
6.1.2. Anot modifikasyonları

Sodyum borhidrürün elektro-oksidasyon performansı katalizör malzemesiyle yakından ilişkilidir. Paladyum aktif bir katalizördür [71]. Çelik ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Pd/C anot ve Pt/C katot kullanarak hazırladıkları DBPFC hücre ile $27,6 \text{ mW/cm}^2$ güç yoğunluğuna $0,85 \text{ V}$ hücre potansiyeli ve $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ulaşmışlardır [72]. Geliştirdikleri hücre 25 cm^2 aktif yüzey alanına sahiptir ve elde edilen performans tek hücre için verilmektedir. Milley ve arkadaşları ise Pd/C anot ve Au/C katot ve Nafion-112 ile, 144 cm^2 yüzey alanına sahip 15 hücreli stak ile $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 231 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir ve toplam 500 W güce sahip yakıt hücresi stakı önermişlerdir [73]. Oda sıcaklığında ise yaklaşık 100 mW/cm^2 civarında güç çıktılarını elde edilmiştir [74]. Ni metali NaBH_4 'ün oksidasyonunda reaktif diğer bir katalizör malzemesidir. Yüksek ve kararlı bir performans sağlamasına rağmen yakıt verimi düşüktür. Ni ile yakıt verimi %50 ve Pd elektrot için %75'dir [75].

Son yıllarda, yüksek spesifik yüzeye, düşük yoğunluğa ve uygun fiyata sahip olan poröz bimetalik nano-yapıların katalizör olarak kullanılması dikkat çekmektedir. Bimetalik katalizörler, monometalik katalizörlerden daha yüksek aktivite ve daha kararlı davranış göstermektedirler. Pd-Ni alaşımı ise alkollerin oksidasyonunda iyi sonuçlar vermektedir. Pd-Ni alaşımının borhidrürün oksidasyonunda da yüksek aktivite gösterdiği bilinmekle birlikte bu konuda detaylı yapılmış bir çalışma mevcut değildir [76].

Pd-Ni elektrotun hazırlanması ve yükleme şartlarının belirlenmesi

Üç elektrotlu sistemde farklı Ni çözeltilerinin ($\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-KCl}$, $\text{NiCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$) döngülü voltametre yöntemi kullanılarak Pd elektrot üzerine elektro biriktirmeyle yüklenmesi sonrası, $0,1 \text{ M NaBH}_4 + 1 \text{ M KOH}$ içinde alınan Doğrusal Tarama Voltametreleri (LSV: linear sweep voltammetry) Şekil 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.7. Farklı elektroliz banyoları ile yapılan yüklemeler ile hazırlanan yüzeylerin NaBH_4 çözeltisi içinde elde edilen potansiyel-akım eğrileri

En yüksek akım değerine kırmızı ile gösterilen çizgide ulaşılmıştır. Kırmızı çizgi ile ifade edilen eğri Pd elektrot üzerine $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ çözeltisi kullanılarak döngülü voltametre uygulanmasıyla elde edilen Pd/Ni elektrodun potansiyel akım değerlerini ifade etmektedir.

Çizelge 6.1’de ise pik akımları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Akım değerlerinin Ni yüklemesi ile arttığı görülmektedir. En yüksek sonuca ise $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ banyosu kullanılarak yapılan yükleme ile ulaşılmıştır. Bu bilgi ışığında Pd/Ni elektrot oluşturmak için yapılacak Ni yüklemesinde $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ çözeltisinin kullanılması kararlaştırılmıştır.

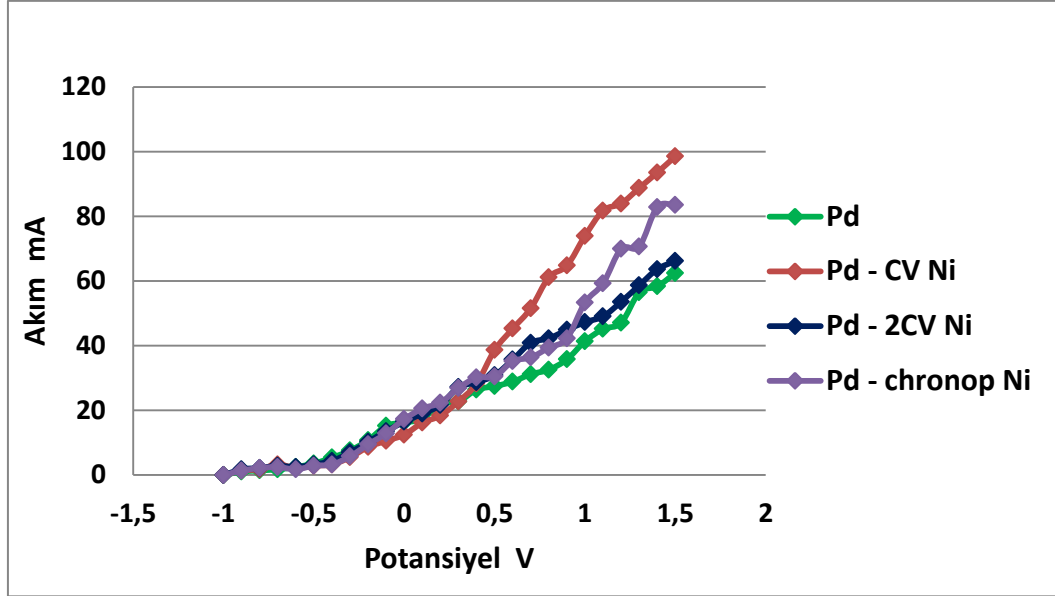
Çizelge 6.1. Farklı elektroliz banyoları ve yükleme sonunda elde edilen yüzeylerin BH_4^- ile oksidasyonu sonunda 1 V'a karşılık gelen pik akımları

YÜKLEME BANYOSU	Pik akımı (mA)
1. Yükleme yapılmadan önce	40
2. $\text{NiCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ CV yüklemesi sonrası	47
3. $\text{NiSO}_4\text{-NiCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ CV yüklemesi sonrası	33
4. $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-KCl}$ CV yüklemesi sonrası	41
5. $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ CV yüklemesi sonrası	55
5.1. 1 CV uygulaması	69
5.2. 2 CV uygulaması	50
5.3. 1 V'da kronoamperometre uygulaması	58

Çizelge 6.1'den de açık şekilde görüleceği üzere anot yüzeyinin $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ çözeltisiyle tek bir döngülü voltmetresi alınmasıyla elde edilen elektrot yüzeyinin verdiği akım değeri en yüksektir. Bu değer grafikten 1V' a karşılık gelecek şekilde okunarak 69 mA olarak kaydedilmiştir.

Ön elektrokimyasal denemeler

$\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ banyosu kullanılarak yapılan yükleme CV (döngülü voltmetri) ve kronoamperometre şartlarında olmak üzere farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. CV ile yapılan yüklemede 0-1,5 V aralığında tek döngü ve iki döngü ile yapılan yükleme ve 1 V'da yapılan kronoamperometre ile yapılan yükleme sonunda elde edilen yüzeylerin 0,1 M $\text{BH}_4^- + 1\text{M KOH}$ içindeki davranışı LSV eğrileri olarak Şekil 6.8'de verilmiştir.

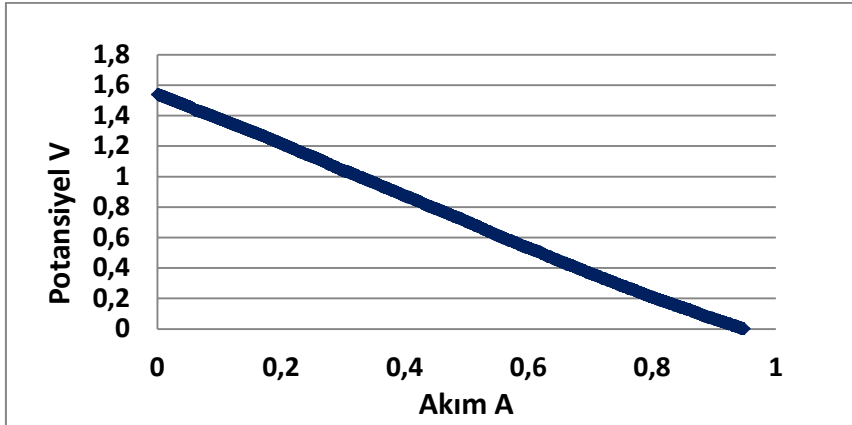


Şekil 6.8. NiSO₄-K₂SO₄ banyosu kullanılarak 1 kez CV (kırmızı hat), 2 kez CV ve kronoamperometre (1 V'da) uygulamaları ile hazırlanan farklı Pd-Ni elektrotlarının 0.1 M NaBH₄ + 1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen potansiyel-akım eğrileri

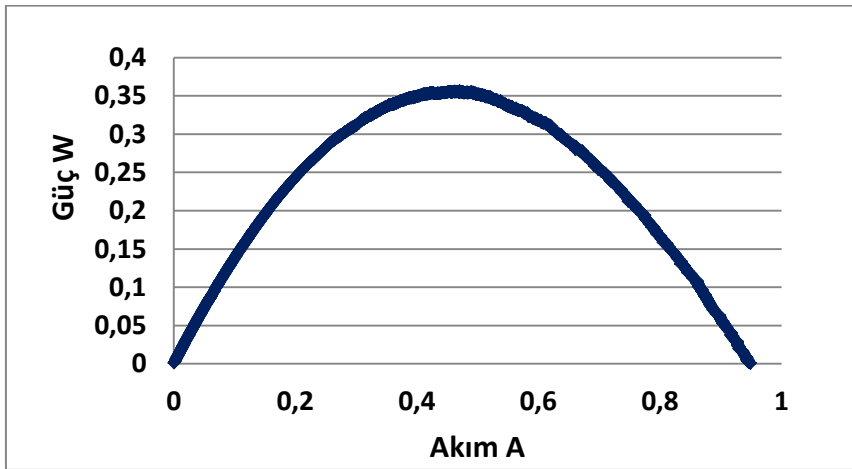
Bu sonuçlardan; Pd elektrod yüzeyine yapılan Ni yüklemelerinin akım değerlerini artırdığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar arasından, NiSO₄-K₂SO₄ banyosu ile 0-1,5 V aralığında tek bir döngülü voltametri (CV) ile yükleme yapılarak elde edilen Pd/Ni elektrot en yüksek akım yoğunluğunu vermiştir.

Test hücresi

Gerekli yüklemeler yapılarak anot ve katot yüzeyleri modifiye edilen MET, test hücresine yerleştirilmiştir. Yakıt ve oksidan çözeltileri kullanılarak yapılan ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda hücrenin maksimum gücü, 440 mA'de ve 0.8 V hücre voltajında 352 mW (440 mA * 0,8 V = 352 mW) olarak bulunmuştur. Oksidan olarak 1,5 M H₂SO₄ + 7,5 M H₂O₂ + 0,1 M H₃PO₄ çözeltisi, yakıt olarak 2,6 M NaBH₄ + 3,6 M KOH (%10 NaBH₄ + %20 KOH) çözeltisinin kullanıldığı durumda Pt/PB katot ve Pd/Ni anot ile çalışan hücrenin potansiyel ve güç eğrileri Şekil 6.9'da verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.9. Pt/PB katot ve Pd/Ni anot ile hazırlanan hücrenin a) potansiyel-akım eğrisi ve b) güç eğrisi

Ancak yapılan Ni yüklemeleri hücrenin akım değerlerini artırmasına ve güç çıktısı açısından pozitif bir etki sağlamasına rağmen, bir süre sonra yüzeyden sıyrıldığı görülmüştür.

Yapılan tüm çalışmalar ışığında anot ve katot yüzeylerinde yapılan iyileştirme çalışmalarının zamanla etkisini kaybettiği ve Ni ve PB yüklemelerinin yüzeylerden sıyrıldığı görülmüştür. Yapılan yüzey modifikasyonlarından kararlı sonuç alınamamıştır. Anot ve katot yüzeyleri modifiye edilen MET'ler kullanılarak hazırlanan test hücresinde elde edilen yüksek performans değerleri Şekil 6.9'da verilmiştir. ($352\text{mW}/1,2\text{cm}^2=293\text{mW}/\text{cm}^2$). Ancak akışlı gerçek bir yakıt hücresi sisteminde kararlı bir yapı oluşturulamadığı için yüzey modifikasyonlarından benzer başarı elde edilememiştir. Yüklemeler homojen biçimde yüzeye dağılamamış, yapılan yüklemeler hücre içindeki hem sıvı reaktantların hem de gaz ürünlerin kanal içinde akışındaki zorlamadan dolayı yüzeyden kısa sürede sıyrılmıştır. Kararlı katalizör yapılarının elde edilmesi için farklı

yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle diğer çalışmalarda hücre performansını artırmak için elektrot modifikasyonları yerine, farklı iyileştirmeler yapılmış ve bunlar aşağıda açıklanmıştır.

6.2. Yakıt / Oksidan Çözeltilerinin Derişimlerinin Etkisi

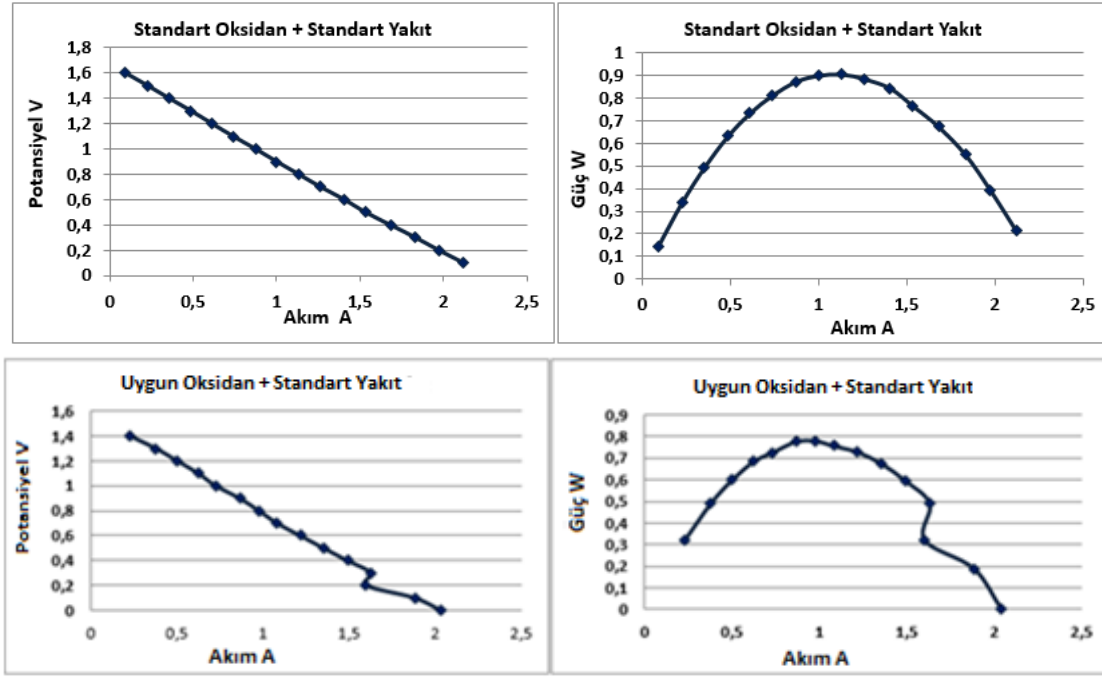
6.2.1. Katotta oksidan çözeltisinin derişiminin etkisi

Standart oksidan çözeltisi ve yapılan konsantrasyonları iyileştirme çalışmaları sonucunda elde edilen oksidan çözelti konsantrasyonları aşağıda verilmiştir.

Standart Oksidan Çözeltisi (SOÇ): $1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 7,5 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$

Uygun Oksidan Çözeltisi (UOÇ): $0,8 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0,05 \text{ M H}_3\text{PO}_4$

Testlerde anotta yakıt olarak yakıt çözeltisi (SYÇ) olarak adlandırılan $2,6 \text{ M NaBH}_4 + 3,6 \text{ M KOH}$ 'den (%10 NaBH_4 + %20 KOH) oluşan çözelti kullanılmıştır. Çözeltiler 90 cm^2 aktif yüzey alana sahip yakıt hücresine beslenmiştir. Katotta SOÇ ve UOÇ kullanılarak elde edilen güç eğrileri Şekil 6.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, oksidan çözeltisinin konsantrasyonunun düşmesi ile açık devre potansiyeli (OCP) değeri $1,6 \text{ V}$ 'dan $1,4 \text{ V}$ 'a ve maksimum güç değeri $0,9 \text{ W}$ 'dan $0,8 \text{ W}$ 'a düşmüştür. Ancak sistem daha kararlı çalışıp, denenenler arasında en uygun oksidan çözeltisi olarak belirlenen çözeltinin kullanıldığı durumda aşırı gaz çıkışı meydana gelmemesi sebebiyle voltaj ve güç değerlerindeki düşüşe rağmen ılımlı çalışma şartlarına göre belirlenmiş olan uygun oksidan çözeltisiyle çalışılmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.10. Standart oksidan çözeltisi ve uygun oksidan çözeltisi kullanıldığı durumlarda elde edilen potansiyel-akım ve güç-akım eğrilerinin karşılaştırılması

Standart oksidan çözeltisiyle ($1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 7,3 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$) yapılan ölçümlerde maksimum güç $0,9 \text{ W}$ ($1,13 \text{ A}$, $0,8 \text{ V}$ 'da) bulunmuştur. Bu değer uygun oksidan çözeltisi ($0,8 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0,05 \text{ M H}_3\text{PO}_4$) kullanıldığında $0,8 \text{ W}$ 'a ($0,97 \text{ A}$, $0,8 \text{ V}$ 'da) düşmüştür. UOÇ ile yapılan deneylerin ölçüm sonuçlarıyla ilgili çizilen akım-potansiyel ve akım-güç eğrilerinde $1,5 \text{ A}$ civarında bir kırılma görülmüştür. Bunun nedeninin ölçüm sırasında akım toplayıcı ve ölçüm problemleri arasında gerçekleşen anlık temas kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.2.2. Anotta yakıt çözeltisinin derişiminin etkisi

Standart yakıt çözeltisi (SYÇ) ve yapılan iyileştirme çalışmaları sonucunda elde edilen yakıt çözeltisi (UYÇ) aşağıda verildiği gibidir;

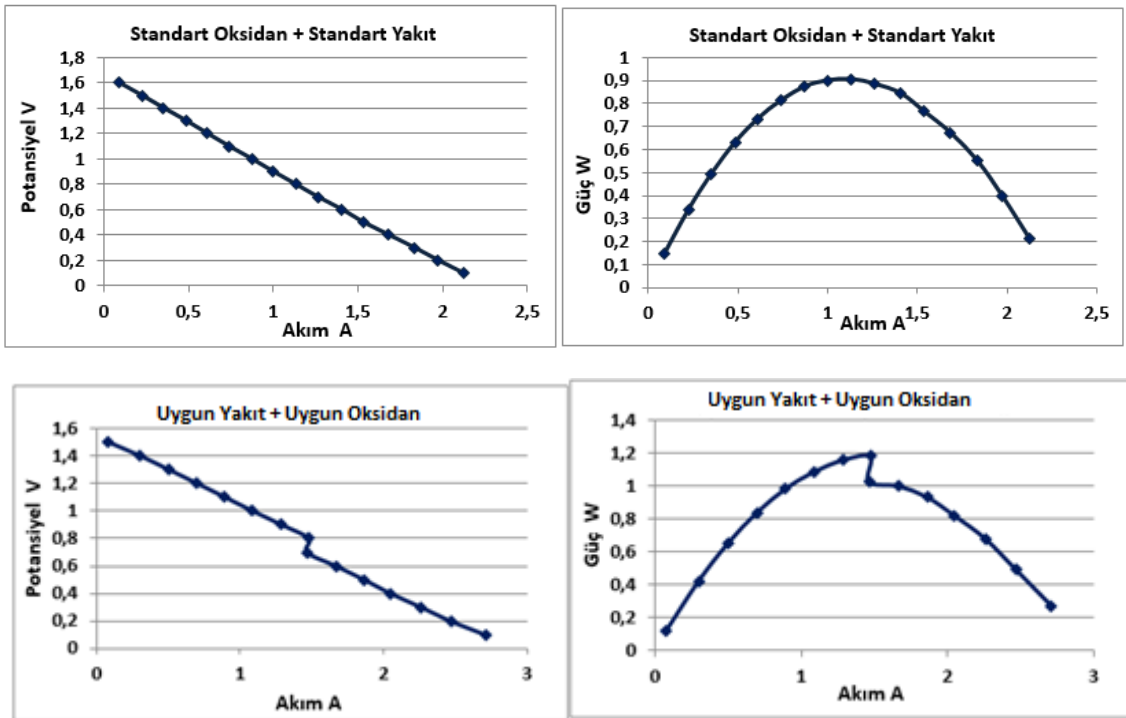
Standart Yakıt Çözeltisi (SYÇ): $2,6 \text{ M NaBH}_4 + 3,6 \text{ M KOH}$ (%10 NaBH_4 + %20 KOH)

Uygun Yakıt Çözeltisi (UYÇ): $1,3 \text{ M NaBH}_4 + 3,6 \text{ M KOH}$, (%5 NaBH_4 + %20 KOH)

SOÇ ve SYÇ ile ve UOÇ ve UYÇ ile yapılan yakıt hücresi testleri Şekil 6.11'de verilmiştir. Sonuçlardan standart çözeltiler ile elde edilen maksimum güç değeri $0,9 \text{ W}$

iken, denenenler arasında en uygun oksidan ve yakıt çözeltileri olarak belirlenen çözeltiler ile maksimum güç 1 W'dan daha yüksek değerlere ulaşmıştır.

Yakıt konsantrasyonu anottaki şartlara bağlı olarak performansı etkilemektedir. Yüklenen katalizör miktarı, hidrolizle meydana gelecek olan hidrojen gazının katalizör yüzeylerini bloke etmesi gibi etkiler BH_4^- konsantrasyonunu sınırlayan etkilerdir. Bu çalışmada uygun BH_4^- konsantrasyonu 1,3 M NaBH_4 (3,6 M KOH içinde) olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.11. Standart yakıt çözeltileri ve uygun yakıt çözeltileri kullanıldığında elde edilen potansiyel-akım ve güç-akım eğrilerinin karşılaştırılması

Standart yakıt çözeltileri (2,6 M NaBH_4 + 3,6 M KOH) kullanıldığında maksimum güç 0,9 W (1,13 A, 0,8 V'da) iken bu değer denenenler arasında en uygun yakıt çözeltileri (1,3 M NaBH_4 + 3,6 M KOH) kullanıldığında 1,2 W'a (1,5 A, 0,8 V'da) çıkmıştır. Şekil 6.11'deki grafiklerde uygunluğu belirlenen oksidan ve yakıt çözeltileriyle yapılan deneylerde yaklaşık 1,5 A civarında bir kırılma gerçekleşmiştir. Bu sonuç anlık ölçüm hatasından kaynaklanmakta, ancak herhangi bir sonucumuzu ve bu sonuçların yorumlanmasını etkilememektedir.

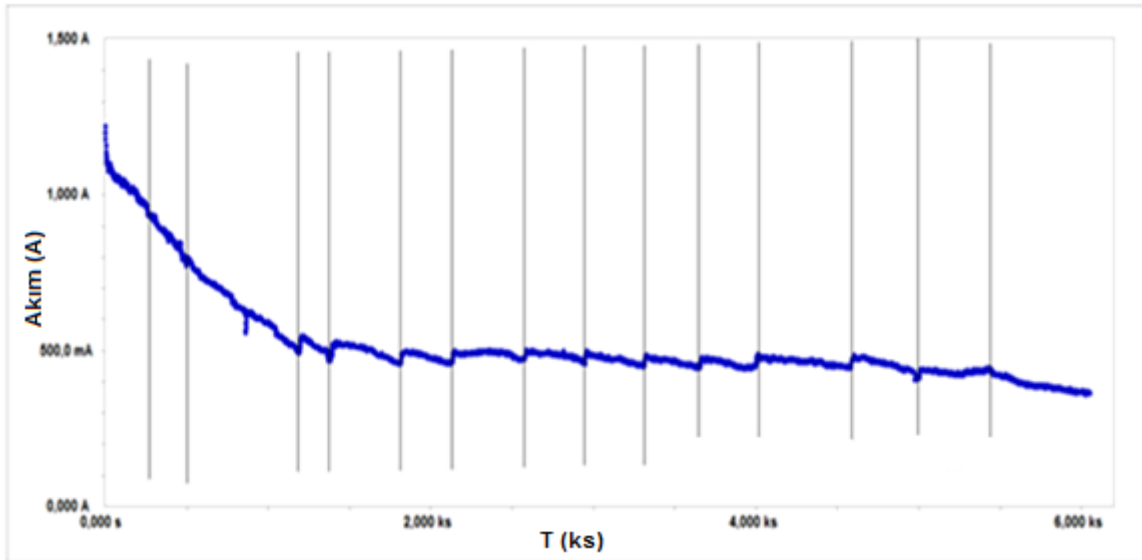
6.2.3. Kararlı güç çıktısı

Kararlı güç çıktısı elde etmek amacıyla yapılan çalışmalar iki ayrı deney seti halinde yürütülmüştür. Deneylerde oksidan çözeltisi depo hacimleri, depoya belirli aralıklarla ilave edilen oksidan çözeltisi miktarları ve ilave süreleri değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir;

- Her iki denemede de kararlı güce ulaşılmıştır.
- Yapılan çalışmalarda oksidan çözeltisi olarak uygun oksidan çözeltisi (UOÇ= 0,8 M H_2SO_4 + 6 M H_2O_2 + 0,05 M H_3PO_4), yakıt olarak ise uygun yakıt çözeltisi (UYÇ.= 1,3 M $NaBH_4$ + 3,6 M KOH (%5 $NaBH_4$ + %20 KOH)) kullanılmıştır.
- Deneylere 250 ml UOÇ ile başlanmış, sonra belirli aralıklarda UOÇ 'den ilaveler yapılarak, oksidan çözeltisinin azalan asit konsantrasyonu ve azalan H_2O_2 konsantrasyonu dengelenmeye çalışılmıştır.
- I. Deneyde toplam 500 ml oksidan çözeltisi hacmi için, II. Deneyde ise toplam 1 L oksidan çözeltisi hacmi için denemeler gerçekleştirilmiştir.
- Yakıt çözeltisi 35-40 $^{\circ}C$ arasında sabit tutulmaya çalışılmıştır.
- I. deneme ile II. deneme aynı şartlarda başlamıştır. Ancak II. denemenin akım değerleri düşük çıkmıştır. Bunun belirli bir sebebi tespit edilememiştir. Farklı zamanlarda yapılan deneylerde tamamen yüzeylerin çalışıldığı günkü durumuna bağlı olarak kaydedildiği düşünülmektedir.
- Her iki denemede de hücre 500 mA akım değerine düşene kadar oksidan çözelti deposuna ilave edilen uygun oksidan çözeltisinin bir etkisi olmadığı gözlenmektedir. Ancak 500 mA'den sonra sabit güç üretmeye başlamaktadır.
- I. Deneme de kararlı halde çalışılması için 3 dakikalık sürelerde 20 ml uygun oksidan çözeltisi eklemenin yeterli olduğu görülmüştür. Hücre yaklaşık 0.47 W güçte 100 dakika boyunca ısınma olmadan ve aşırı gaz çıkışı olmadan çalışmıştır. Daha uzun süre de çalışabileceği görülmektedir. Ancak oksidan çözeltisi deposunun kapasitesi 500 ml olarak belirlendiği için deney sonlandırılmak durumunda kalınmıştır.
- II. Denemede 1 L'lik oksidan deposu hacmi ile çalışılmıştır. Bu çalışmada da yaklaşık 4 dakikalık sürelerde önce 20 ml UOÇ ilavesi yeterli olmasına rağmen, süre ilerledikçe artan oksidan çözeltisinin konsantrasyonunu dengelemek için artan miktarlarda uygun oksidan çözeltisi ilave edilmiştir. 3300. sn'de 30 ml'ye, 4300. sn'de 40 ml'ye ve 5300. sn 50 ml'ye yükselmiştir. Hücre 0,35 W civarında sabit güç üretmeye devam etmiştir.

Bu esnada aşırı gaz çıkışı ve ısınma gözlenmemiş, uygun şartlarda testler tamamlanmıştır.

- Şekil 6.12’de görüldüğü gibi I. deneyde oksidan çözeltisi deposuna yapılan sabit miktarda UOÇ ilaveleriyle sabit akım değerleri ve dolayısıyla kararlı performans göstermiştir. Ekleme aralıkları 3 dakika olarak belirlenmiştir.
- II. Deneyde ise oksidan çözeltisi deposuna artan miktarda UOÇ ilaveleriyle sabit akım değerleri ve kararlı performans elde edilmiştir. Ancak bu şekilde ekleme süreleri 4 dakika olarak belirlenmiştir. Bu deneyde oksidan çözeltisi depo hacmi 1L olduğundan oksidan deposuna yapılan az miktarlardaki (örn. 20 ml) UOÇ ilavelerinin etkisi az gözlemlenmiştir. Bu nedenle artan miktarlarda uygun oksidan çözeltisi ilavesi yapılmıştır.

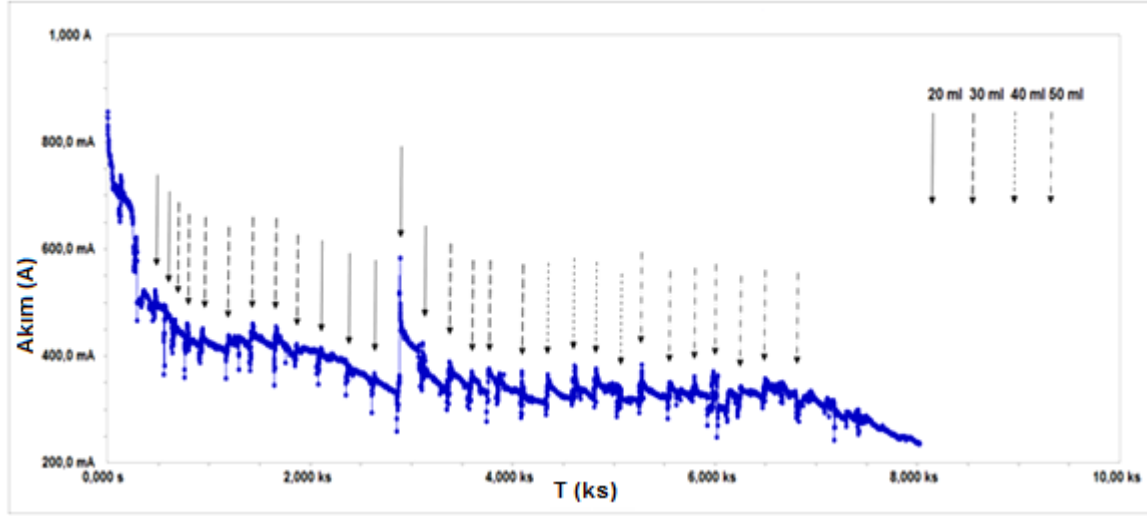


Şekil 6.12. 500 ml oksidan çözeltisi depo hacmine sahip sistemde 3 dakikalık periyotlarla uygun oksidan çözeltisi olarak belirlenen çözelti ilavesiyle elde edilen kararlı akım-zaman eğrisi

Şekil 6.12’de 250 ml OoÇ üzerine yaklaşık 3 dakika bir de 20 ml OoÇ ilave edilerek 100 dakika boyunca alınan akım-zaman eğrisi görülmektedir. Akım değerleri 0,5 A civarında sabitlenmiştir.

Şekil 6.13’de 250 ml OoÇ üzerine yaklaşık 4 dakika bir de belirli miktarlarda OoÇ ilave edilerek 133 dakika boyunca alınan akım-zaman eğrisi görülmektedir. Her iki deneyde de oksidan çözeltisi deposuna belirli aralıklar ve belirli miktarlarda yapılan UOÇ ilaveleriyle

akım değerlerindeki düşüş engellenmiş, sabit akım değerleri elde edilmiştir. Bu da sistemde sabit bir güç çıktısına ulaşmamızı sağlamaktadır.



Şekil 6.13. 1 L oksidan çözeltisi depo hacmine sahip sistemde farklı miktarlarda uygun oksidan çözeltisi ilavesiyle elde edilen kararlı akım-zaman eğrileri

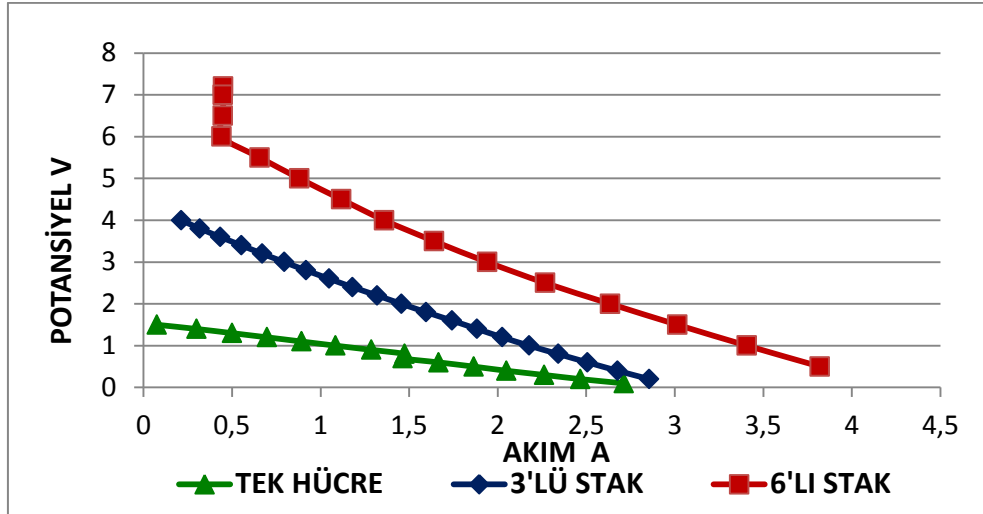
6.3.Stak Performans Çalışmaları

6.3.1. Çözelti dağıtım ağının modellenmesi

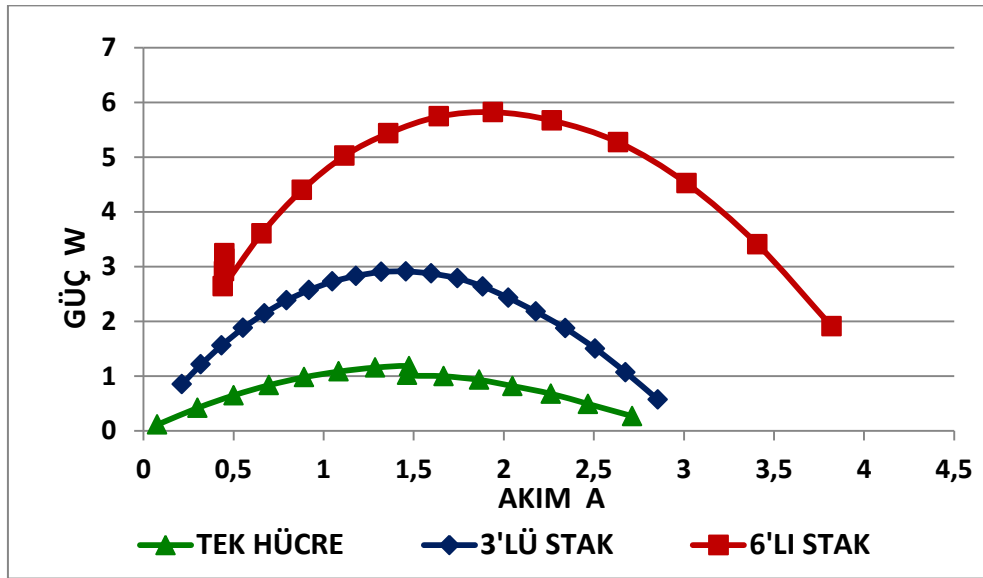
Bu çalışmada klasik tek besleme yapılması durumu ve çözelti (yakıt-oksidan) dağıtım ağı modeli uygulanması mukayese edilmiştir. Bu amaçla tekli hücre ve 3 ve 6 hücreli staklar hazırlanmış ve performans eğrileri belirlenmiştir. Sıvı dağıtım modelinin performansa olan etkisi ise 6 hücreli stakta incelenmiştir. Bu stak tek beslemeli ve 3+3 beslemeli olacak şekilde test edilmiştir. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Tek beslemeli stak performanslarının karşılaştırılması

Tek hücre, 3'lü stak ve 6'lı stak için polarizasyon ve güç eğrileri Şekil 6.14'de verilmiştir. Tek hücrenin maksimum güç değeri 1,2 W iken, 3'lü hücrenin maksimum gücü 3 W, 6'lı hücrenin ise 6 W olarak ölçülmüştür. Güç değerlerinde lineer bir artış gözlenmektedir. Benzer durum voltaj değerleri için de geçerlidir. Testler esnasında uygun oksidan ve yakıt çözeltisi olarak nitelendirilen çözeltiler kullanılmıştır. Testler 40 °C'de gerçekleştirilmiştir.



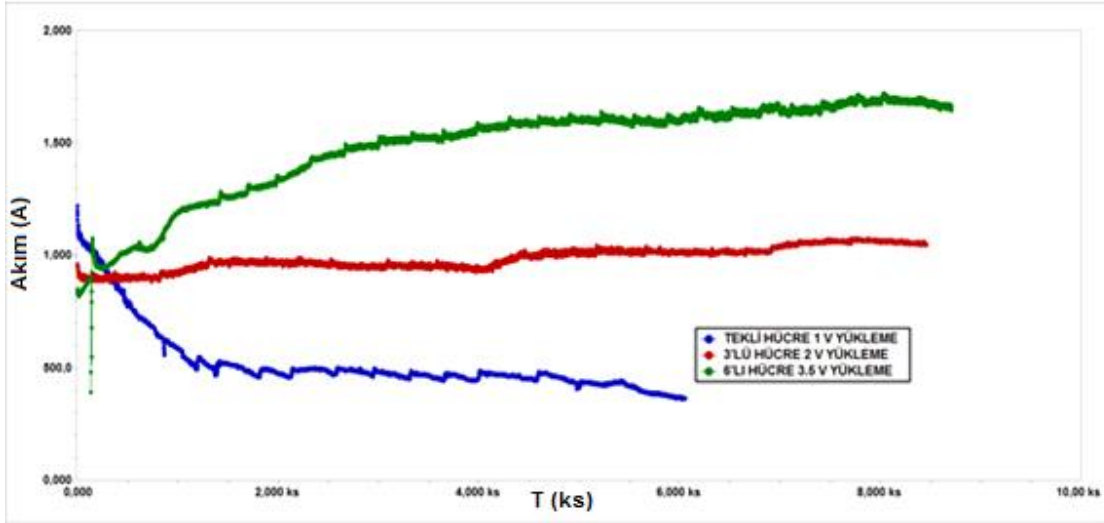
(a)



(b)

Şekil 6.14. Tek hücrenin, 3'lü stakın ve 6'lı stakın polarizasyon ve güç eğrileri

Tek hücrenin 1 V yükleme, 3'lü hücrenin 2 V yükleme ve 6'lı hücrenin 3,5 V yükleme altında akım-zaman eğrileri ise Şekil 6.15'de verilmiştir.

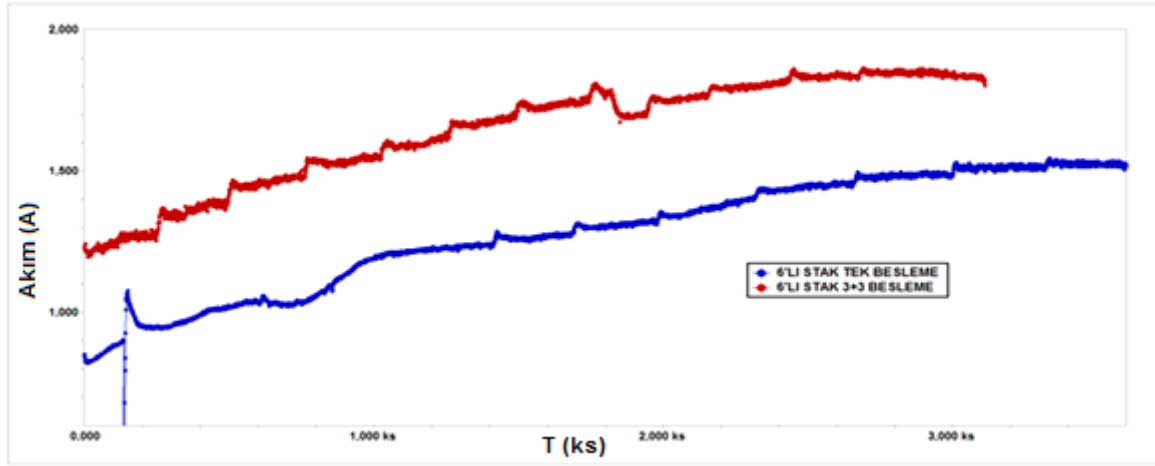


Şekil 6.15. Tek hücre (1V'da), 3'lü hücre (2V'da) ve 6'lı hücrenin (3.5 V'da) yüklemeler altında elde edilen akım-zaman eğrileri

Tek hücreli, 3'lü hücre ve 6'lı hücrenin açık devre voltajlarından faydalanarak yaklaşık olarak OCP (açık devre potansiyel) değerlerinin yarısı kadar olacak şekilde voltaj yüklemeleri yapılmıştır. Bu doğrultuda tek hücre için 1 V yüklemesi altında akım değeri yaklaşık olarak 0,5 A değerinde sabitlenmiştir. 3'lü hücre için yapılan 2 V yüklemesi durumunda akım değeri 1 A'de sabitlenirken, 6'lı hücre 3,5 V yüklemesi altında yaklaşık 2 buçuk saat 1,5 A sabit akım değeri vermiştir. Yapılan çalışmaların ışığında kronoamperometre sonuçlarından da görülebileceği üzere performansların staktaki hücre sayısı ile yaklaşık lineer olarak arttığı bilgisine ulaşılmıştır.

6 hücreli Stakin Tek ve 3+3 Beslemeli Performansları

6'lı staka tek koldan yapılan oksidan ve yakıt çözeltisi beslemeleri ve 3+3 şeklinde yapılan oksidan ve yakıt çözeltisi beslemeleri sonucunda, 3,5 V sabit voltaj değerinde yüklemesi altında performans çalışması yapılmıştır. Testlerde denenilenler arasında en uygun yakıt-oksidan çözeltileri olarak belirlenen çözeltiler kullanılmış ve 40 °C'de çalışılmıştır. Alınan akım-zaman eğrileri ise Şekil 6.16'da verilmiştir.

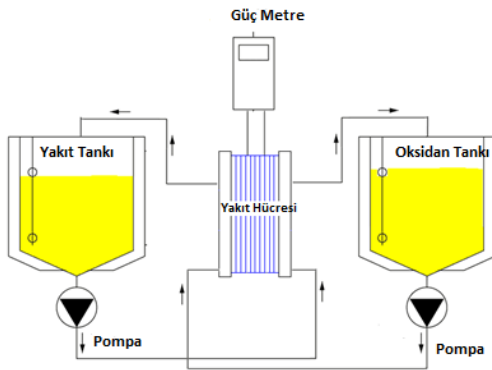


Şekil 6.16. 6'lı stakın tek besleme ve 3+3 besleme ile 3,5 V sabit yüklemeye altında elde edilen akım-zaman eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 6.16'da görüldüğü üzere geliştirilen bağımsız hücre sıvı dağıtım ağı modelinin, sisteme olumlu etkisi kaydedilmiştir. Çözelti besleme şekli değiştirilerek hücreden elde edilen akım değerinin 500 mA civarında arttığı görülmektedir. Bu yaklaşık olarak 2W'lık bir güç artışına denk gelmektedir.

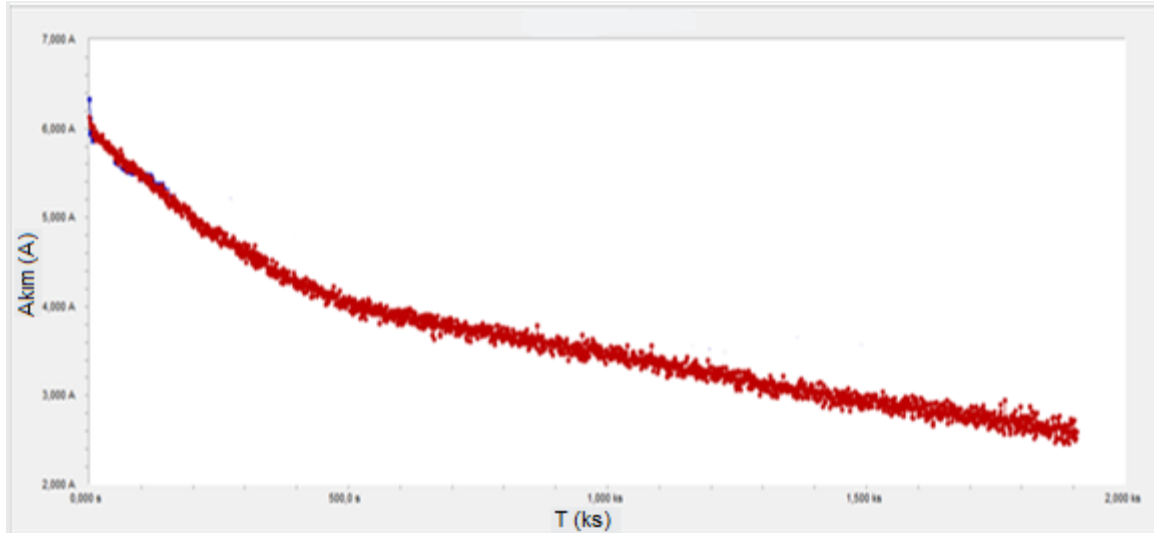
6.3.2. Oksidan çözeltisi besleme modelinin geliştirilmesi

Sistemde yakıt çözeltisinin sürekli devr-i daimi söz konusuken, oksidan çözeltisi için iki farklı durum söz konusudur. Birinci durumda Şekil 6.17'de gösterildiği üzere, oksidan çözeltisi de yakıt çözeltisi gibi sisteme sürekli devir daim olarak beslenmektedir. İkinci durumda ise ikinci bir oksidan çözeltisi deposu yardımıyla, ikinci oksidan çözelti deposundan birinci oksidan çözeltisi deposuna taze oksidan çözeltisi ilavesi söz konusudur.



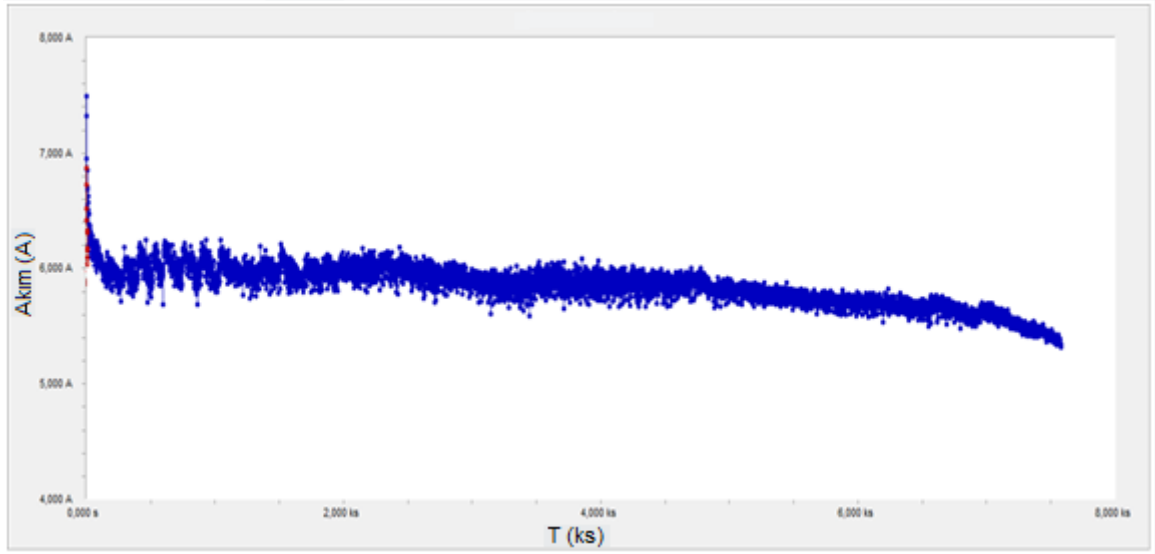
Şekil 6.17. Klasik besleme modeli

Başlangıçta oksidan deposunda 250 ml oksidan bulunmaktadır. Performans kararlı kalacak şekilde ikinci bir depodan oksidan deposuna belli aralıklarla ve belirli miktarlarda oksidan ilavesi yapılmıştır. Her iki sistemde de toplam 1 L oksidan çözeltisi kullanılmıştır. Her iki sistemde de 1 V sabit yükleme altında akım değerlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Sistem şekli ve elde edilen akım-zaman eğrileri Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19’da verilmiştir.



Şekil 6.18. Klasik besleme modeliyle 1 V yükleme altında 1 L oksidan çözeltisi kullanılarak elde edilen akım-zaman eğrisi

Şekil 6.18’de akım değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir. Sistemde bulunan oksidan çözeltisi zamanla bozunduğundan kısa sürede akım değerlerinin, dolayısıyla hücre performansının düştüğü görülmüştür. 30 dakikalık bir sürede akım değerleri 6 A’den 2,5 A’e düşmüştür. Bölüm 5.3.2 ‘de anlatıldığı üzere, oksidan çözeltisi beslemesi için geliştirilen model ile elde edilen akım-zaman eğrisi Şekil 6.19’da verilmiştir.



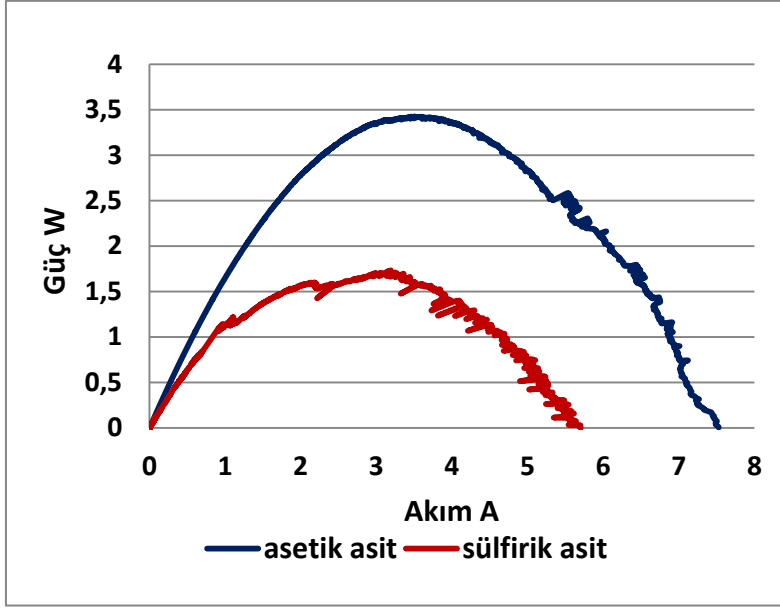
Şekil 6.19. Geliştirilen oksidan çözeltisi besleme modeliyle 1 V yükleme altında 1 L oksidan çözeltisi kullanılarak elde edilen akım-zaman eğrisi

Yapılan çalışmaların değerlendirilmesiyle oksidan çözeltisi deposuna yapılan periyodik UOÇ ilaveleri sayesinde kararlı güç çıktısı elde edildiği görülmektedir. Yaklaşık 2,5 saat süren deney boyunca akım değerlerinde herhangi bir düşüş gözlemlenmemiş, 6 A akım değerinde sabitlenen bir eğri elde edilmiştir. Kontrollü oksidan besleme modeliyle oksidan deposuna yapılan periyodik oksidan çözeltisi ilaveleriyle hücre performansı sabit tutulmaktadır.

6.3.3. Farklı kimyasalların yakıt hücresi reaktantı olarak test edilmesi

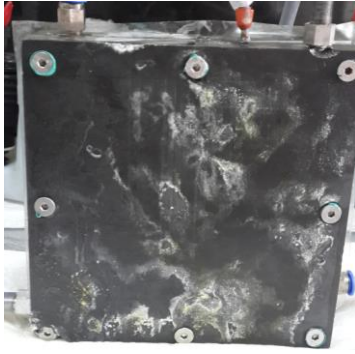
Oksidan çözeltisinde asetik asidin kullanılması

Yakıt hücresi, anot kısmında UYÇ (1,3 M NaBH₄ + 3,6 M KOH) beslemesi yapılmaktadır. Katot kısmına 1,5 M CH₃COOH + 7,3 M H₂O₂ ve 1,5 M H₂SO₄ + 7,3 M H₂O₂ olmak üzere eş konsantrasyonlara sahip farklı asitlerden oluşan iki çözelti eklenmiştir. Tek hücreli yakıt hücresi kullanılmıştır. Asetik asit ile elde edilen güç eğrisi, H₂SO₄ ile elde edilen eğri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.20'de verilmiştir. Sülfürik asit içeren oksidan çözeltisinin kullanıldığı sistemde 1,5 W güç çıktısı elde edilirken, bu değer asetik asit içeren oksidan çözeltisi kullanılması durumunda 3,5 W'a yükselmiştir.



Şekil 6.20. 1,5 M CH_3COOH + 7,3 M H_2O_2 ve 1,5 M H_2SO_4 + 7,3 M H_2O_2 ile alınan güç eğrileri

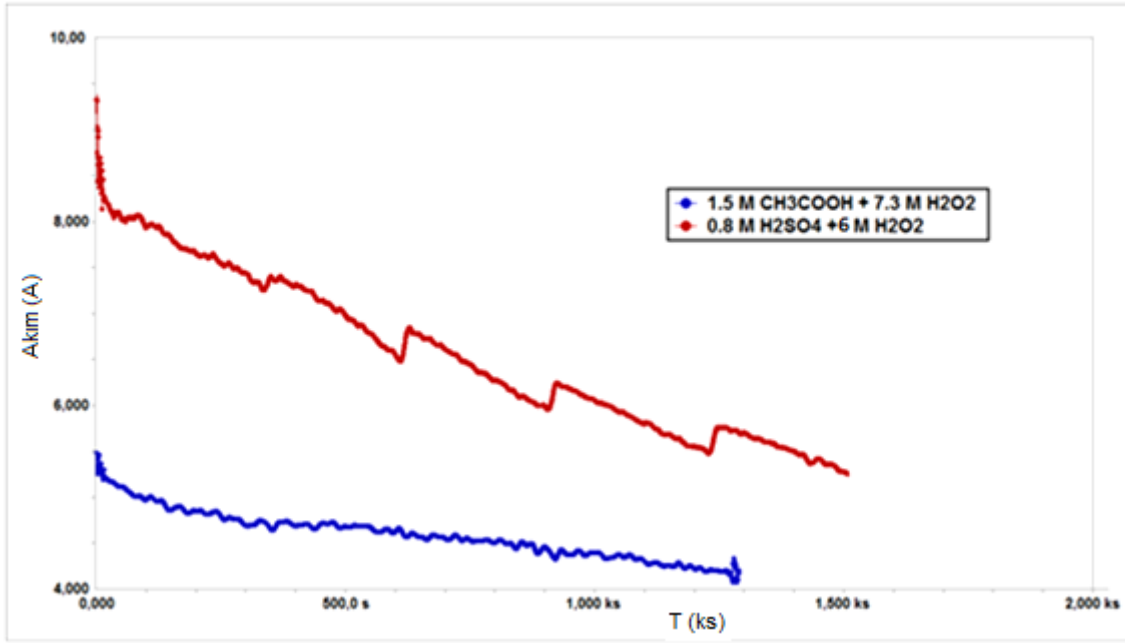
Ancak asetik asit kullanımı sonucunda hücrede ciddi problemler gözlenmiştir. Hücrenin katodunda dışarıya oksidan çözeltisi sızıntısı olduğu gözlenmiştir (Resim 6.2). Bu durum stak çalışmalarında bipolar plakalarda bozulma olması, yakıt ve oksidan çözeltilerinin birbirine karışması demektir ki, bu büyük sıkıntılara yol açabilir.



Resim 6.2. Asetik asit kullanımından sonra grafit plakaların durumu ve yüzeye oksidan çözeltisinin sızması

1,5 M CH_3COOH + 7,3 M H_2O_2 ile elde edilen akım-zaman eğrileri, uygun oksidan çözeltisi (0,8 M H_2SO_4 + 6 M H_2O_2 + 0,05 M H_3PO_4) ile elde edilen eğrilerle karşılaştırmalı olarak Şekil 6.21'de verilmiştir. Testler oda sıcaklığında ve uygun yakıt çözeltisi konsantrasyonunda (1,3 M NaBH_4 + 3,6 M KOH) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kompozit grafit hücre yerine sinterlenmiş grafit hücre kullanılmıştır. Bipolar plaka

malzemeleri hakkında ayrıntılı bilgi bölüm 5.3.4.'de verilmiştir. 5 dakika da bir 5 ml UOÇ ilave edilmiştir. Deneneler arasında en uygun oksidan çözeltisi olarak belirlenen çözelti yani asit olarak H_2SO_4 'lu çözeltinin kullanıldığı hücrede uzun süreli analizde daha yüksek akım sağladığı görülmektedir. Ancak 5 dakikada bir 30 ml'lik ekleme akım değerlerini sabit tutmaya yetmemiştir. Sabit akım değerleri elde etmek amacıyla daha kısa aralıklarla daha fazla miktarda oksidan çözeltisi ilave edilmesi gerektiği görülmektedir.



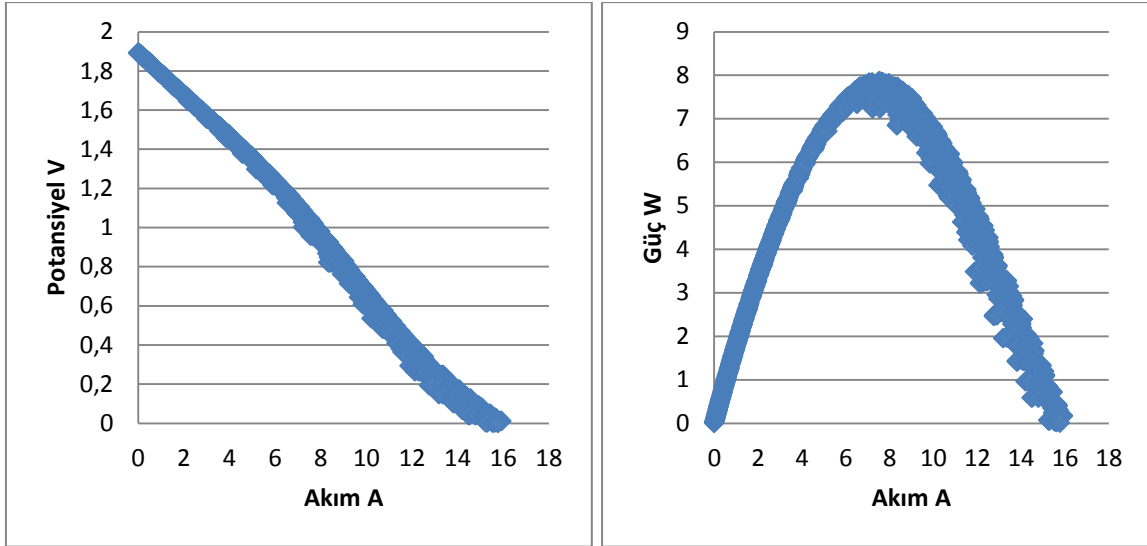
Şekil 6.21. 1,5 M CH_3COOH (7,3 M H_2O_2) ve 0,8 M H_2SO_4 (6 M H_2O_2) ile elde edilen akım-zaman eğrisi

Deneneler arasında en uygun yakıt çözeltisi olarak belirlenen çözelti kullanıldığı durumda asetik asit çözeltisiyle hazırlanan oksidan çözeltisiyle çalıştırılan hücre $60\ ^\circ C$ civarına ısınmıştır, oksidan çözeltisindeki asit olarak H_2SO_4 'in kullanıldığı çözelti beslemesi yapılan hücrede ise aşırı bir sıcaklık artışı olamamıştır.

Asetik asitli oksidan çözeltisi ve sülfürik asitli oksidan çözeltisinin kullanıldığı sistemlerden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında; asetik asit kullanılan sistemin güç çıktısı daha yüksek iken uzun süreli analizde akım değerleri daha düşük çıkmıştır. Bu yüzden deneylerimize, daha önce uygun oksidan çözeltisi olarak belirlenen sülfürik asitli çözelti ($0,8\ M\ H_2SO_4 + 6\ M\ H_2O_2 + 0,05\ M\ H_3PO_4$) ile devam edilmesi uygun görülmüştür.

Oksidan çözteltisi olarak peroksanın kullanılması

Sistemimizde yakıt çözteltisi olarak 40°C'de %5 NaBH₄ + %20 KOH'den oluşan çöztelti kullanılmıştır. Oksidan çözteltisi olarak, ozona doyurulmuş UOÇ (0,8 M H₂SO₄ + 6 M H₂O₂ + 0,05 M H₃PO₄ + O₃) sisteme beslenmiştir. Tek hücreli yakıt hücresi kullanılmıştır.



Şekil 6.22. Uygun oksidan çözteltisine ozon ilavesiyle elde edilen potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri

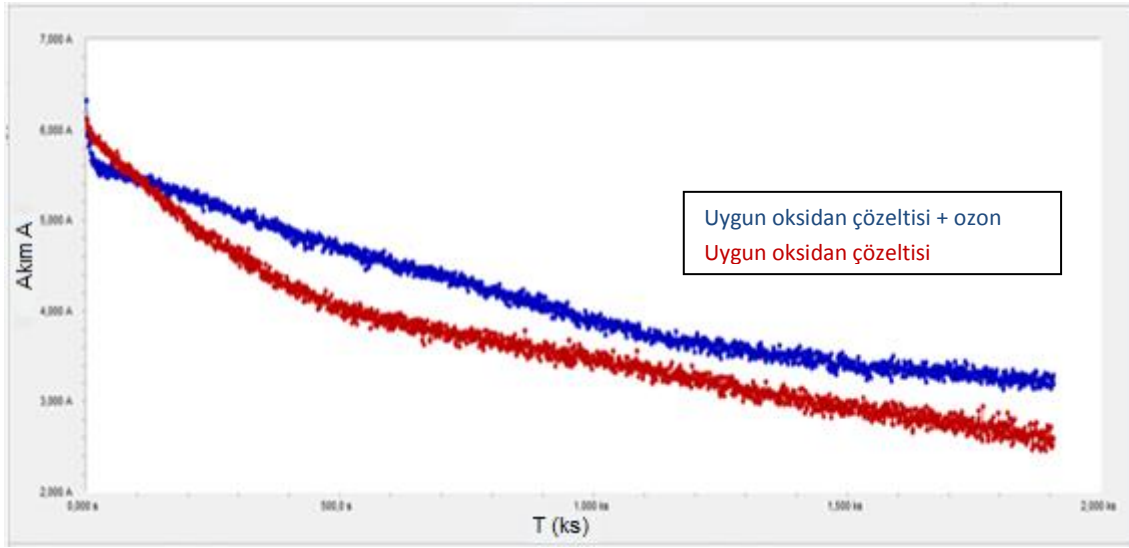
Hücrenin açık devre voltajı 1,93 V olarak okunmuştur. Maksimum güç; 1 V'da 8A hücre akımında, 8 W olarak hesaplanmıştır.



Resim 6.3. Sistemin genel görünümü

Yakıt hücresi, oksidan ve yakıt çözeltisi depoları, pompalar ve ölçüm cihazından oluşan sistemin genel görünümü Resim 6.3’de verilmiştir.

1 V sabit yükleme altında yapılan kronoamperometre ölçümünde sisteme belirli aralıklarla oksidan çözeltisi ilavesi yapılmamıştır (Şekil 6.23). Artarda yapılan ölçümlerde önce sistem sadece uygun oksidan çözeltisi ile çalıştırılmıştır, ikinci analizde ise sistem uygun oksidan çözeltisi ve ozonla çalıştırılarak peroksan beslemesi yapılması sağlanmıştır. Bu deneylerde, ozonun etkisini görmek ve akım düşüşünün ekstra bir oksidan çözeltisi ilavesi olmaksızın ozonla engellemeye çalışmak amaçlanmıştır.



Şekil 6.23. 1 V yüklem altında UOÇ ve ozon ilaveli UOÇ ile elde edilen akım-zaman eğrisi

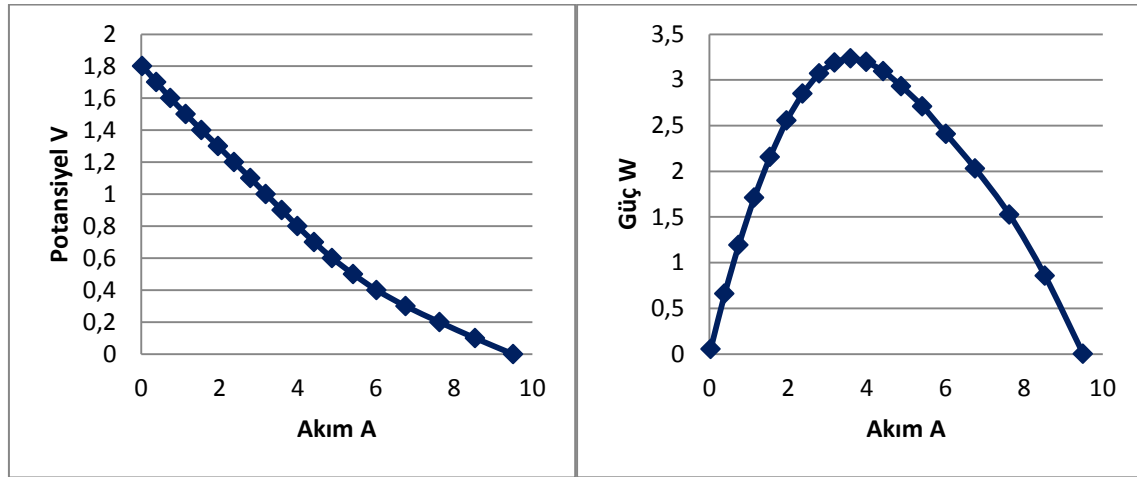
Şekil 6.23 incelendiğinde ozon ilaveli uygun oksidan çözeltisi yani peroksan çözeltisi beslemesinin söz konusu olduğu sistemde akım değerlerinin (mavi hat) daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak ozon ilavesi yapılmasına rağmen akım değerlerindeki düşüş engellenememiş, yapılan ozon ilavesi kararlı bir performans eğrisi elde edilmesini sağlayamamıştır.

Çalışmalarımızda oksidan çözeltisine ozon ilavesiyle oluşan peroksan çözeltisinin sisteme beslenmesiyle meydana gelen doğrudan borhdür/ peroksan yakıt hücresi, literatüre geçebilecek ilk çalışma olarak önerilmektedir.

Farklı sodyum borhidür konsantrasyonlarda yakıt çözeltilerinin kullanılması

%5 NaBH₄ + %20 KOH Çözeltisiyle Yapılan Deneyler

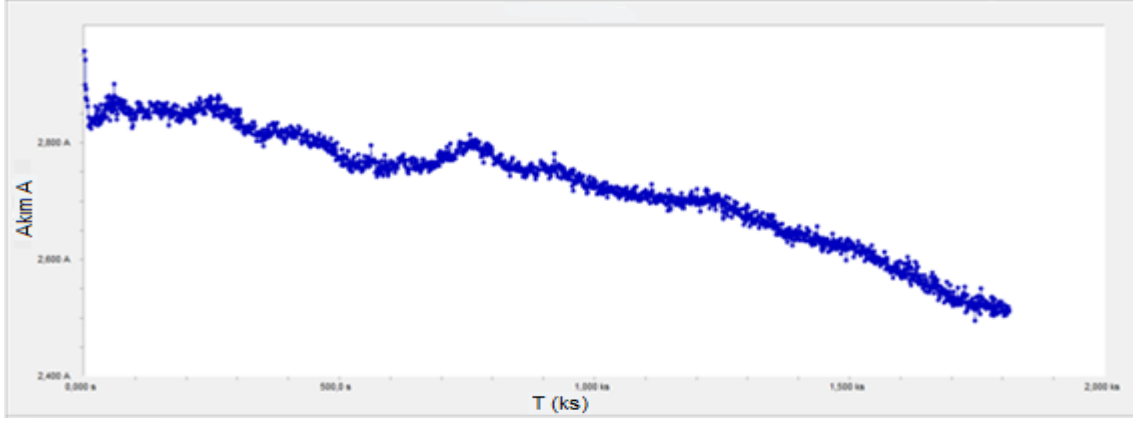
Sistemde farklı konsantrasyonlardaki yakıt çözeltisinin etkisi incelenmek istendiği için tüm deneylerde uygun oksidan çözeltisi (0,8 M H₂SO₄ + 6 M H₂O₂ + 0,05 M H₃PO₄) kullanılmıştır.



Şekil 6.24. %5 NaBH₄ içeren yakıt çözeltisi ile elde edilen potansiyel-akım ve güç akım eğrileri

Hücresinin açık devresi 1,85 V olarak kaydedilmiştir. Maksimum güç 0,8 V'da 4 A hücre akımında, 3,3 W olarak hesaplanmıştır.

Hücreye 1 V'da yapılan kronoamperometre grafiği Şekil 6.25'de verilmiştir. Bu deneyde asıl amacın yakıt çözeltisi konsantrasyonlarının etkisini incelemek olduğu için sistem kendi haline bırakılmış, ölçüm sırasında herhangi bir oksidan çözeltisi eklemesi yapılamamıştır.



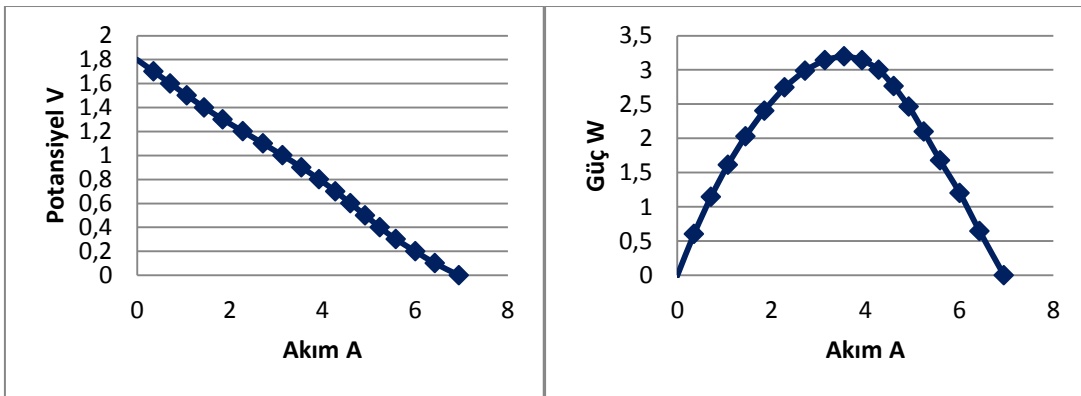
Şekil 6.25. %5 NaBH₄ içeren yakıt çözeltisinin 1 V sabit yüklem altında akım-zaman eğrisi

2,8 A akım üreten hücre 1500 saniye (25 dakika) sonunda 2,6 A akımdan düşük değerlere düşmüştür.

%10 NaBH₄ + %20 KOH Çözeltisiyle Yapılan Deneyler

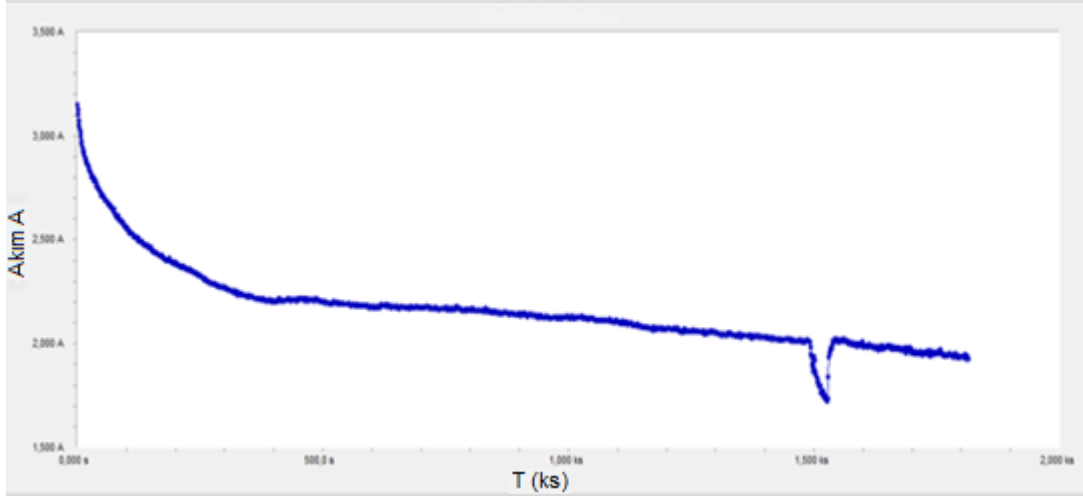
Sistem ilk çalıştırıldığında yakıt çözeltisi içinde bulunan partiküllerden kaynaklı hücre içinde tıkanıklık oluşmuş, bu nedenle meydana gelen basınç ve sıkışma nedeniyle yakıt çözeltisi besleme borusunda oluşan sıkıntılardan kaynaklı sistem kararlı olarak çalıştırılmamıştır.

Çözüm olarak, yakıt çözeltisi içindeki partiküller tamamen çözülüp kayboluncaya kadar çözelti ısıtılmış ve karıştırılmış daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Böylece elde edilen homojen yakıt çözeltisi sisteme beslenmiştir.



Şekil 6.26. %10 NaBH₄ içeren yakıt çözeltisine ait potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri

Hücrenin açık devresi 1,82 V olarak okunmuştur. Maksimum güç 1 V'da 4 A hücre akımında, 3,2 W olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.27. %10 NaBH_4 içeren yakıt çözeltisine ait 1 V yüklemeye altıda elde edilen akım-zaman eğrisi

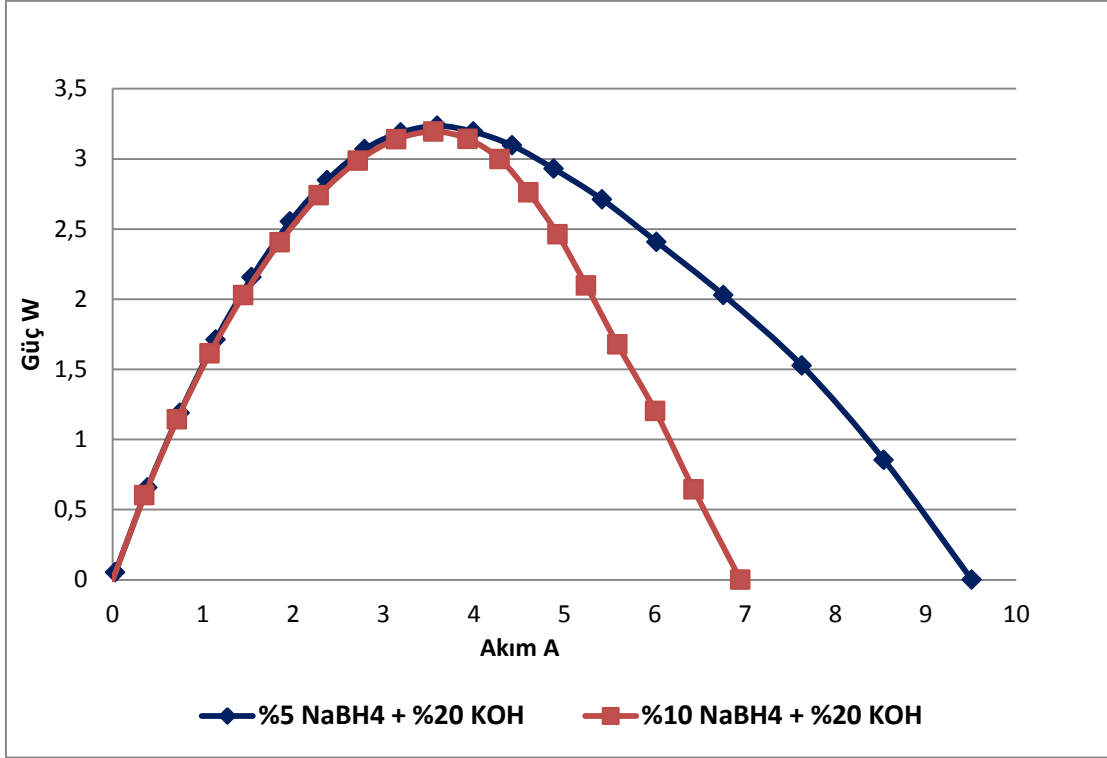
Şekil 6.27'de hücreye 1 V'da yapılan kronoamperometre grafiği verilmiştir. Akım-zaman eğrisinde hücrenin 2,2 A civarında 1500 saniye (25 dakika) boyunca güç çektiği görülmektedir.

%20 NaBH_4 + %20 KOH Çözeltisiyle Yapılan Deneyler

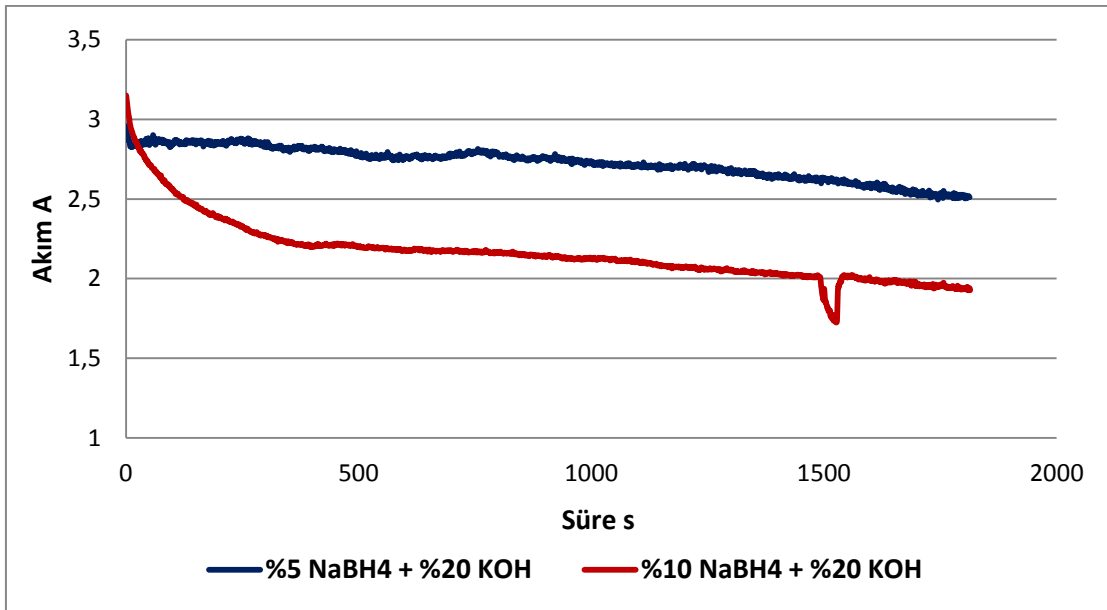
Çözelti fazla konsantre olduğundan NaBH_4 'ün çözünmesinde ve sisteme besleme sırasında sıkıntılar yaşanmış sistemin kararlı şekilde çalıştırılmamasından kaynaklı ölçüm alınamamıştır.

Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

%5'lik ve %10'luk NaBH_4 çözeltilerini içeren yakıt çözeltilerinin kullanıldığı her iki durumda da açık devre voltajları ve güç değerleri yaklaşık olarak aynı olarak bulunmuştur (Şekil 6.28). Ancak yüklemeye yapıldığı zaman, elde edilen akım-zaman eğrisinden %5'lik yakıt çözeltisi kullanıldığı durumda daha yüksek akım değerlerine ulaşıldığı görülmüştür (Şekil 6.29). Bu durumu, borhidürürün elektro-oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen iyonlarının (Eş 4.1) H^+ geçirgen membrandan geçerek katot kısmında reaksiyona giren miktarıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.28. %5 ve %10 NaBH₄ içeren yakıt çözeltilerinin güç eğrilerinin karşılaştırılması



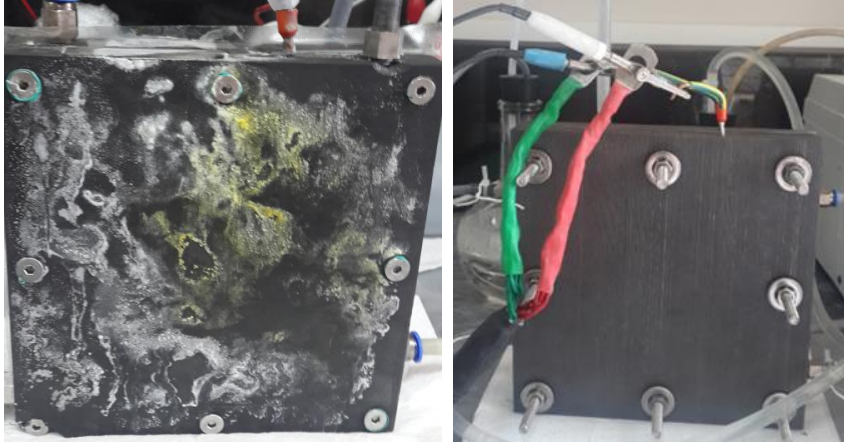
Şekil 6.29. 1 V yükleme altında %5 ve %10 NaBH₄ içeren yakıt çözeltilerinin akım-zaman eğrileri

Tüm bu bilgiler ışığında %5 NaBH₄ + %20 KOH çözeltisinin kullanılması durumunda hem daha yüksek güç değerleri elde edilmiş hem de NaBH₄'den tasarruf edildiği için maliyet açısından da sisteme olumlu etki yapmıştır. Daha önceki çalışmalarımızla UYÇ olarak belirlediğimiz %5 NaBH₄ + %20 KOH çözeltisinin performans çalışmalarında da diğer

çözeltiye kıyasla daha iyi sonuçlar vermesi yaptığımız çalışmaların birbirini destekler nitelikte olduğunun göstergesidir.

6.3.4. Farklı bipolar plaka malzemelerinin incelenmesi

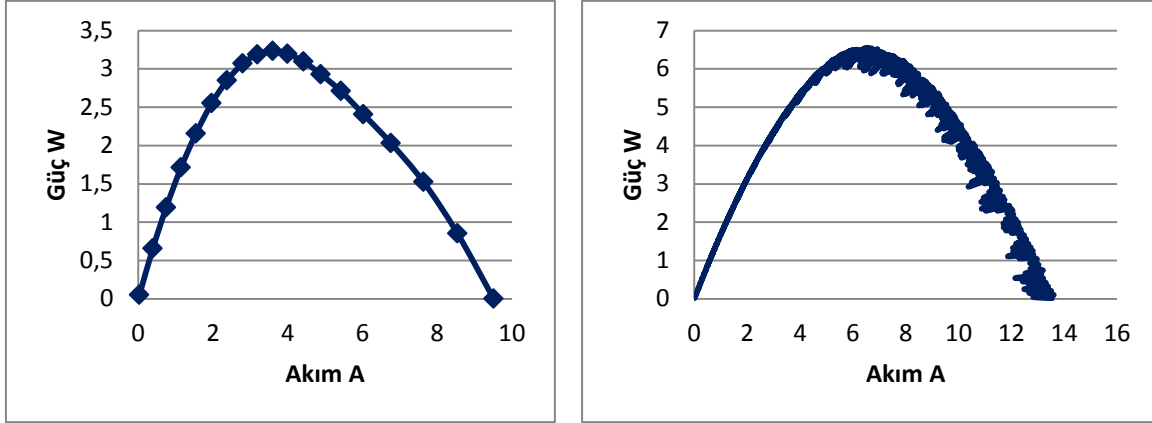
Sistemimizde kullanılan asetik asit, ozon gibi kimyasallara karşı kompozit grafitten yapılan bipolar plakalarda, Resim 6.4’de görüldüğü gibi aşınma, renk değişimi, kanallardaki oksidan çözeltisinin katot yüzeyinde terlemeler yaparak dış yüzeye difüze olması gibi sorunlarla karşılaşmıştır. Bu sorunların hepsi sinterlenmiş grafit kullanılarak çözülmüştür.



Resim 6.4. Asetik asitin sırasıyla kompozit grafit bipolar plaka ve sinterlenmiş grafit bipolar plaka üzerinde etkisi

Aynı zamanda sinterlenmiş grafitten yapılmış bipolar plakaların kullanılması durumunda güç değerlerinin arttığı görülmüştür. Her iki deneyde de oksidan çözeltisi olarak UOÇ olarak adlandırdığımız $0,8 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0,05 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ’den oluşan çözelti kullanılmıştır. Yakıt olarak UYÇ yani %5 NaBH_4 +%20 KOH ’den oluşan çözelti kullanılmıştır. Deneyler sırasında çözelti besleme hızı, sıcaklık gibi parametreler sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Kompozit grafitten yapılmış hücrede hücrenin açık devre voltajı 1,85 V olarak okunmuştur. Yakın bir değer olarak sinterlenmiş grafitten yapılmış hücrede de bu değer 1,9 V olarak okunmuştur. Ancak güç çıktıları karşılaştırıldığında ciddi artış Şekil 6.30’da görülmektedir.



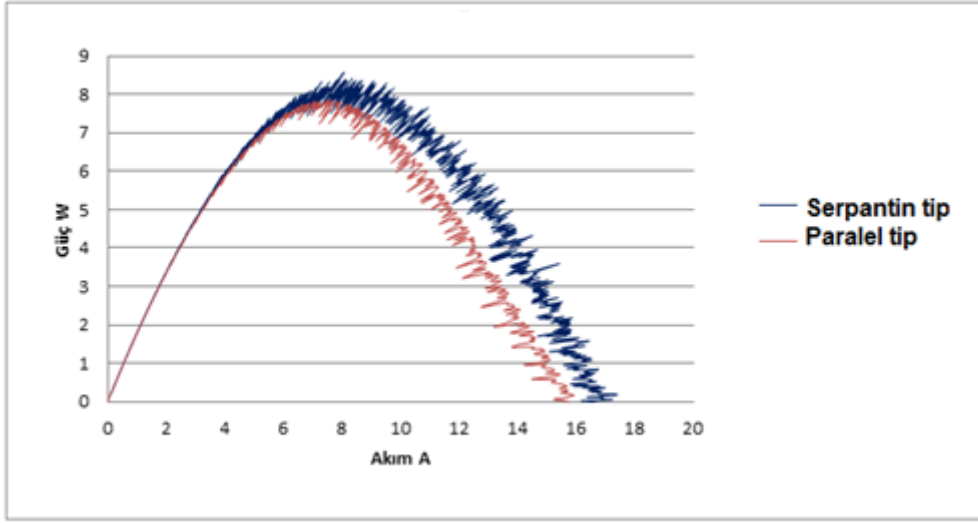
Şekil 6.30. Sırasıyla kompozit grafit ve sinterlenmiş grafit bipolar plakalardan yapılmış hücrelerden elde edilen güç eğrisi

Kompozit grafitten yapılmış hücrenin maksimum gücü; 0,8 V'da 4 A hücre akımında, 3,2 W olarak hesaplanmıştır. Sinterlenmiş grafitten yapılmış hücrenin maksimum gücü ise 1,1 V'da 6A hücre akımında, yaklaşık 6,6 W olarak hesaplanmıştır. Bipolar plaka malzemesinin etkisiyle sistemde yaklaşık 3 W'lık bir artış gerçekleşmiştir.

6.3.5. Bipolar plakanın akış kanalı tasarımı

Farklı kanal tipleri ve boyutlarının hücre performansını etkilediği daha önce yapılan çalışmalardan bilinmektedir. Aynı zamanda akış kanalı geometrisinin akım yoğunluğu üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bu çalışmada 10x10 cm sinterlenmiş grafit tabakalar kullanılarak iç yüzey 16 adet 8,5x0,1x0,3 cm boyutunda serpantin kanalla işlenmiştir. Serpantin kanallar sayesinde daha düzenli-homojen bir oksidan-yakıt çözeltisi akışı sağlanmıştır. Bu hücre için hesaplanan aktif yüzey alanı 90 cm²'dir. Yakıt hücresi performansının kanal yapısı, biçimi ve sayısından etkilendiği bilinmektedir. Bu bilgi doğrultusunda 90 cm²'lik eş yüzey alana sahip, farklı kanal tiplerindeki sinterlenmiş grafitten yapılmış iki hücrenin güç eğrileri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada yakıt-oksidan çözeltilerinin türü, sıcaklığı, akış hızı gibi diğer tüm koşullar sabit tutulmaya çalışılarak kanal tipinin etkisinin görülmesi amaçlanmıştır.

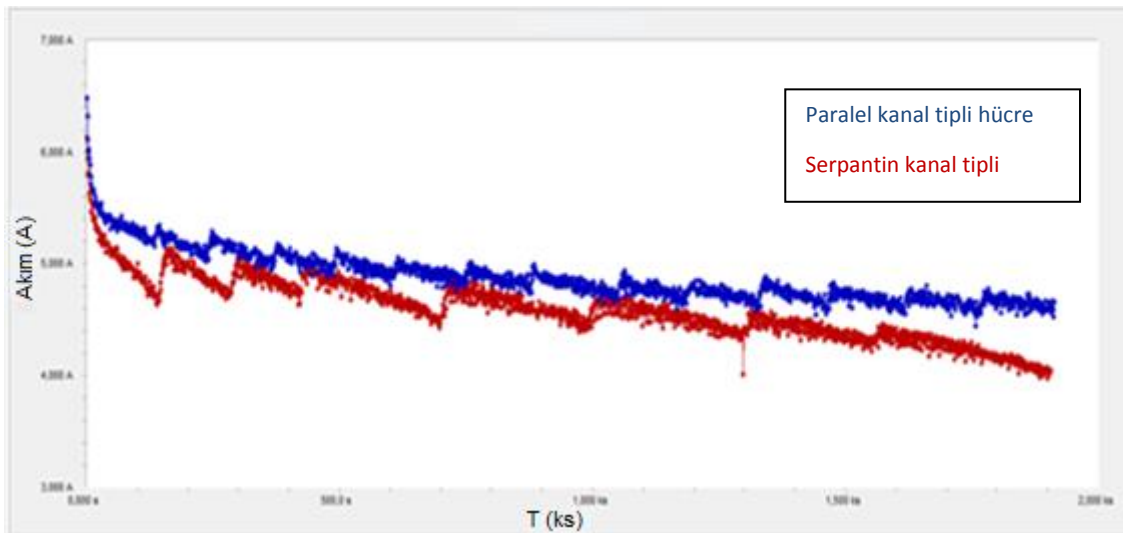
Şekil 6.31'de görüldüğü gibi serpantin kanal tipli hücrede güç değeri daha yüksek çıkmıştır. Serpantin kanal tipli hücrenin maksimum gücü; 0,9 V'da 9A hücre akımında, 8,5 W olarak hesaplanmıştır. Paralel akış kanal tipli hücrenin maksimum gücü ise; 1 V'da 8A hücre akımında, 8 W olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.31. Serpantin ve paralel kanallı hücrelerin güç eğrileri

Bu sonuçlar ışığında serpantin kanal tipli hücrede yakıt ve oksidan çözeltilerinin dağılımının daha iyi olmasından kaynaklı membranın tüm aktif yüzeyi etkin biçimde kullanılmış ve güç değerleri az da olsa artmıştır.

Serpantin ve paralel kanal tipli hücrelerin ilave oksidan çözeltisi eklemeli, 1 V sabit yükleme altında yapılan kronoamperometre ölçümlerinden elde edilen akım-zaman eğrileri karşılaştırıldığında; serpantin kanal tipli hücrenin akım değerlerinin daha yüksek değerlerde sabitlendiği Şekil 6.32'de görülmektedir.



Şekil 6.32. 1 V yükleme altında paralel ve serpantin kanal tipine sahip hücrelerin akım-zaman eğrileri

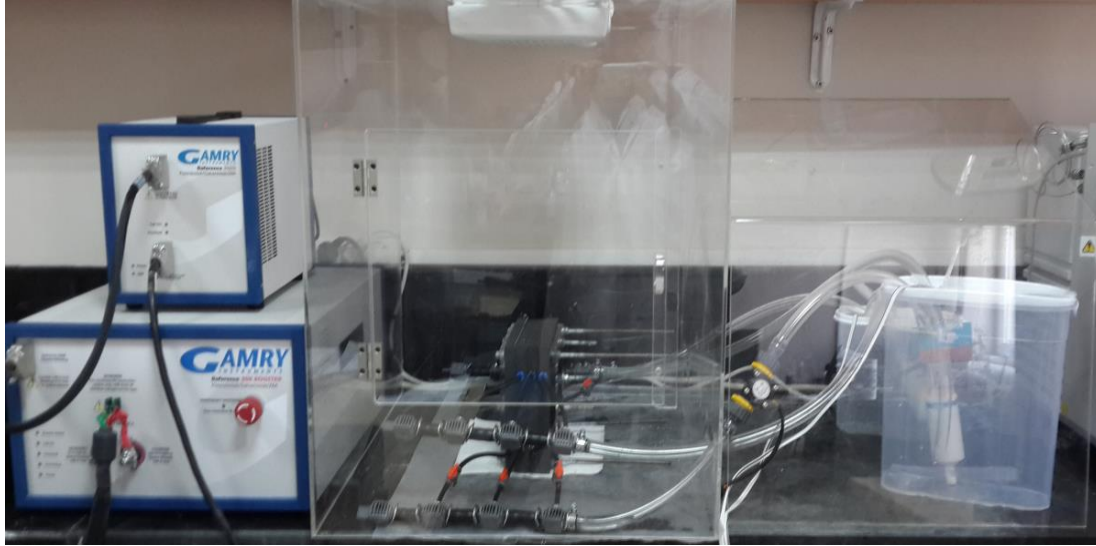
Böylece serpantin akış kanallı bipolar plakalarının kullanıldığı yakıt hücrelerinde yakıt-oksidan çözeltisi dağılımının ve reaksiyon sonucu oluşan gazların hücreden uzaklaştırılmasının daha kolay olduğu sonucuna varılabilir. Bu bilgiler ışığında sistemimiz için uygun görülen akış kanal tasarımının serpantin kanal olduğuna karar verilmiştir.

Cheng ve arkadaşları DBYH sisteminde serpantin kanallar kullanarak hücre performansını %3.5 kadar artırmayı başarmıştır. [60] Çalıştığımız sistemde biz de paralel akış kanalı yerine serpantin akış kanalı kullanılmasıyla % 6,5'lik bir güç artışı edilmiştir.

6.3.6. Sinterlenmiş grafit hücreyle yapılan deneyler

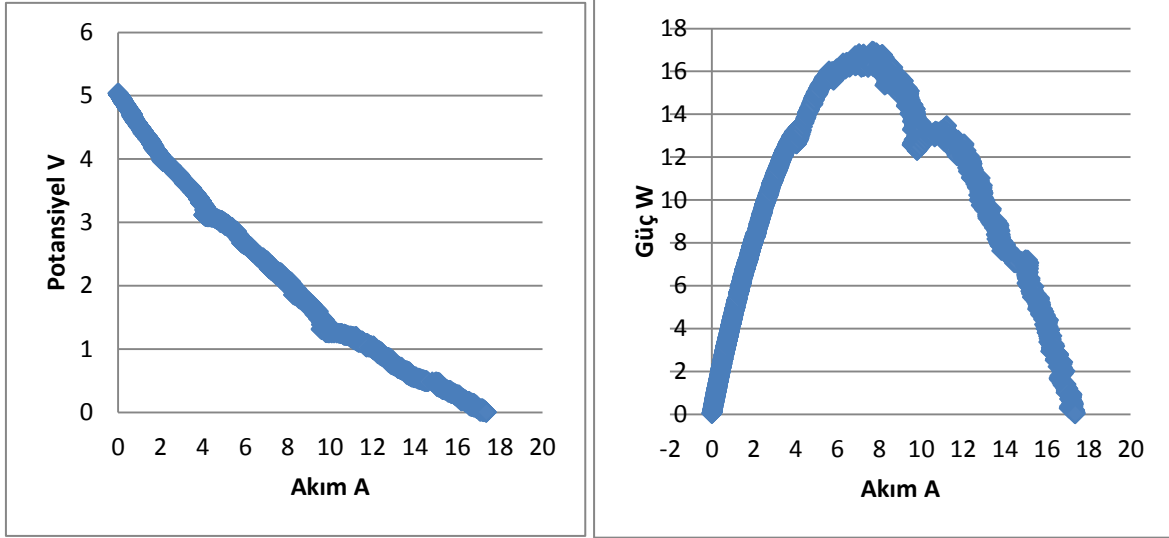
3'lü stak sistemi

Genel sistem, Resim 6.5'de görüldüğü şekilde; Gamry Reference 3000 ve 30K Booster'dan oluşan ölçüm cihazlarından, 3'lü stak sisteminden ve sırasıyla 1 ve 2 litrelik yakıt ve oksidan çözeltisi depolarından meydana gelmektedir.



Resim 6.5. 3 hücreli stak sisteminin genel görünümü

270 cm² toplam aktif yüzey alanına sahip 3'lü stak sisteminin açık devre voltajı -5,5 V civarında olduğu Şekil 6.33'de görülmektedir. Tek hücre ile yaptığımız deneylerde hücrenin açık devre voltajının -1,8 V civarında bulunduğunu önceki bölümlerde açıklanmıştır. Bu bilgi ışığında stakta, voltaj değerlerinin hücre sayısı ile doğru orantılı olarak artıyor olması sistemimizde herhangi bir voltaj kaybının olmadığını göstermektedir.

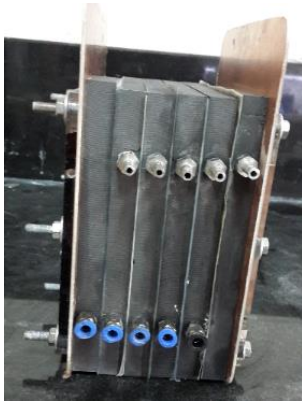


Şekil 6.33. 3 hücreli stack için potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri

Hücresinin maksimum gücü; 2,1 V'da 8A hücre akımında, 16,8 W olarak hesaplanmıştır.

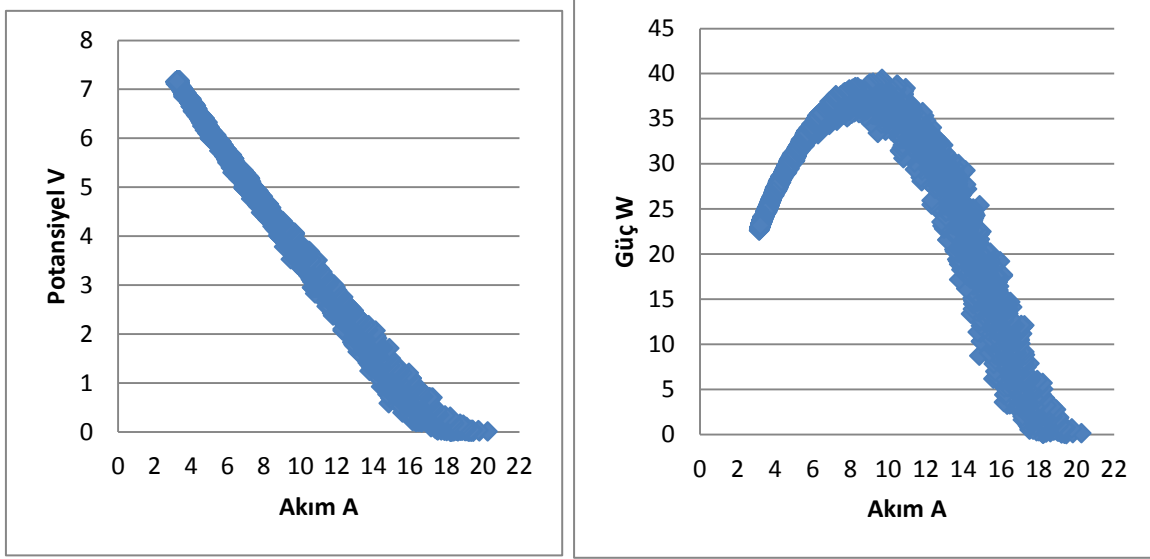
5'li stack sistemi

3'lü stack sisteminin denenmesinden sonra performansın artırılması için ayrı bir 450 cm² toplam aktif yüzey alanına sahip Resim 6.6'da gösterilen 5'li stack sistemi kurulmuş ve bir önceki bölümdekine benzer deneyler yapılmıştır. Beklendiği üzere 5'li stack sisteminde, 3'lü stack sistemine göre daha yüksek güç değerleri elde edilmiştir. Sistemin açık devre voltajı 7,5 V bulunmuştur.



Resim 6.6. 5 hücreli stackın kurulum aşamasındaki görünümü

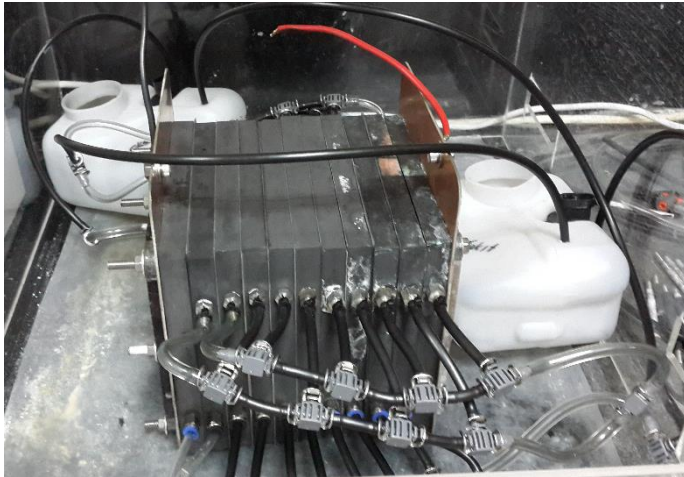
Şekil 6.34'de belirtildiği üzere 5'li hücreden oluşan sistemin maksimum gücü; 4 V'da 10 A hücre akımında, 40 W olarak hesaplanmıştır.



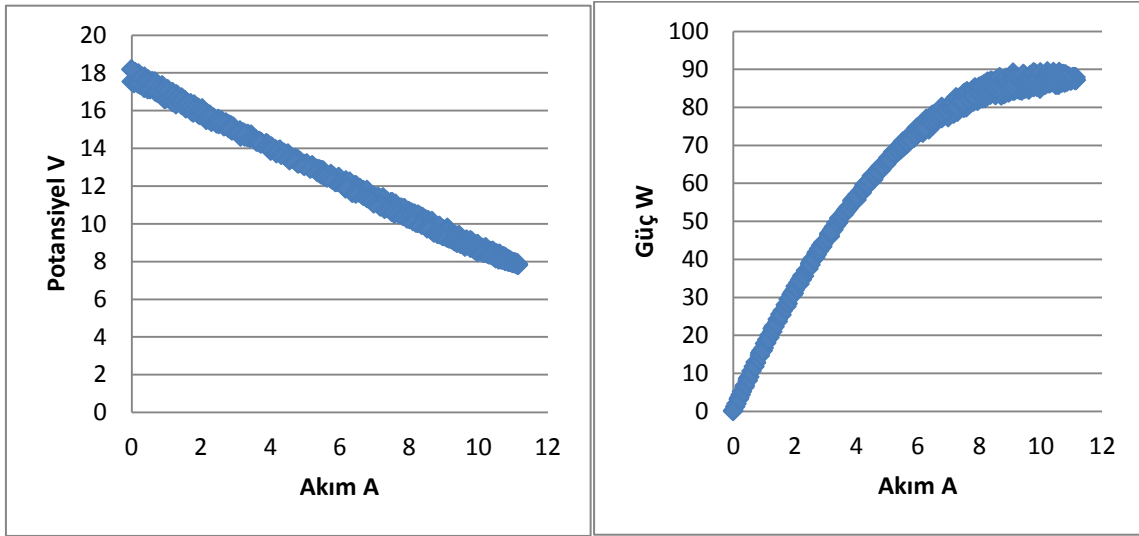
Şekil 6.34. 5 hücreli stak için potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri

10'lu stak sistemi

10'lu stak sistemi “Bağımsız Sıvı Dağıtım Ağı” (BSDA) ile Resim 6.7’de görüldüğü gibi hazırlanmıştır. 10 hücreden oluşan stak birleştirilirken tork anahtarıyla 6,4 N.m sıkıştırma kuvveti uygulanmıştır. Sistemdeki vidalama işlemi çaprazlama yapılarak simetrik olarak gerçekleştirilmiştir. 900 cm² toplam aktif yüzey alanına sahip sistemin açık devre voltajı 18 V bulunmuştur.



Resim 6.7. 10 hücreli stak sisteminin genel görünümü



Şekil 6.35. 10 hücreli stak için potansiyel-akım ve güç-akım eğrileri

Hücresinin maksimum gücü; 8,2 V'da 11 A hücre akımında, 90 W ($90000 \text{ mW}/10 \cdot 90 \text{ cm}^2 = 100 \text{ mW/cm}^2$) olarak hesaplanmıştır.

Ölçüm sınırlamalarından kaynaklı daha yüksek akım değerlerine çıkılamadığından eğri tamamlanamamıştır. Test istasyonu sınırlı olduğu için tüm performans ölçülememiştir. Ancak maksimum güç değerinin okunacağı pik değeri oluştuğundan bu durum bizim açımızdan sorun teşkil etmemektedir.

10 hücreli stak için her hücre başına düşen potansiyel değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. 10 hücreli stakta potansiyel değerlerinin hücelere göre dağılımı

Hücre Numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Potansiyel (V)	1,91	1,94	1,84	1,94	1,52	1,88	1,91	1,96	1,81	1,93

Oluşturduğumuz 3'lü, 5'li ve 10'lu stak sistemleri seri olarak bağlanarak hazırlanmıştır. Stakta yakıt/oksidan dağıtım ağı olarak klasik dağıtım modeli yerine bağımsız hücre sıvı dağıtım ağı modelinin uygulanmasından dolayı, tek hücre ile çok hücelere geçişte performans kaybı olmamaktadır. Güç değerlerinin hücre sayısı ile orantılı olarak arttığı

Şekil 6.36'da görülmektedir. Güç-staktaki hücre sayısı grafiğinde güç değerleri 2,25 kat olarak artmaktadır.



Şekil 6.36. Güç değerlerinin stak içindeki hücre sayısına göre değişimi

Çizelge 6.3. Tek hücre ve stak sistemleri için elde edilen sonuçlar

Hücre sayısı	Yakıt-oksidan akış hızı (ml/sn)	Açık devre voltajı (V)	Maksimum güç (W) [V-A]	Güç yoğunluğu (mW/cm ²)
1	20	1,8	8 [0,9 V-9A]	89
3	36	5,5	16,8 [2,1 V-8 A]	62
5	36	7,5	40 [4 V-10 A]	89
10	72	18	90 [8,2-11 A]	100

Tüm deneylerde Pd/C anot-Pt/C katot, Nafion 115 membran kullanılmıştır. Oksidan çözeltisi olarak 0,8 M H₂SO₄ + 6 M H₂O₂ + 0,05 M H₃PO₄, yakıt çözeltisi olarak 1,3 M NaBH₄ + 3,6 M KOH (%5 NaBH₄ + %20 KOH) kullanılmıştır. Sistem sıcaklığı 25-40°C'dir.

Aynı çalışmada 3, 5 ve 10 hücreden oluşan stak sistemlerinde yapılan deneylerde staklama esnasında büyük güç kayıpları olduğu belirtilmiştir. 3 hücreli stakta hücre başına elde edilen güç miktarı 13 iken 5 hücreli stakta bu değer 10 W, 10 hücreli stakta ise 6 W'a

kadar düşmüştür. [67] Bizim çalışmalarımızda ise; 3 hücreli stakta hücre başına elde edilen güç miktarı 6W, 5 hücreli stakta 8 W, 10 hücreli stakta 9 W'dır. Staklama esnasında bir güç kaybı görülmemiştir.

Doğrudan sodyum borhidrür/peroksit yakıt hücreleriyle ilgili son bir değerlendirme yapılacak olunursa; staklama esnasında hücre sayısına bağlı olarak ciddi güç kayıpları yaşandığı bilinmektedir [67]. Bu çalışmanın en önemli çıktılarından birisi staklama ile güç kaybı yaşanmamasıdır. Ayrıca literatürde doğrudan borhidrür/hava yakıt hücrelerinin 500 saatlik uzun süreli performans çalışmaları yapılmış olmasına rağmen, peroksitli yakıt hücreleri için kısa süreli ve uzun süreli performans testleri görülmemektedir [74]. Performans çalışmaları esnasında hücrede etkin bir sıcaklık kontrolü yapılması gerekmektedir [77]. Ayrıca çözeltilerin sirkülasyonu esnasında sürekli azalan konsantrasyonun etkisiyle performansta düşmeler gözlenmektedir [78]. Bu her iki durum kararlı performans eğrilerinin elde edilmesini engellemektedir. Ancak yapılan çalışmada sıcaklık kontrolü yapılmadan, sadece yakıt ve oksidan konsantrasyonları uygun değerlerde kullanılarak ve kontrollü oksidan beslemesi sağlanarak 2,5 saatlik kararlı çalışma performansı elde edilmiştir.

Son olarak, bu çalışmadaki bulgular literatürdeki benzer çalışmalar (Çizelge 6.4) ile karşılaştırıldığında bu çalışmanın sonuçlarının literatürdekilerle genel olarak uyum içinde oldukları ifade edilebilir. Bu tip yakıt hücreleri teknolojisi henüz gelişme aşamasında olduğundan, incelenmesi ve geliştirilmesi gereken birçok parametre içerdiğinden, literatürde çok değişik çalışmalar vardır. Ama bu tabloda da görüldüğü gibi aralarında genel bir uyum olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.4. Literatürdeki doğrudan borhidrür peroksit yakıt hücrelerinin karşılaştırılması

Anot katalizörü	Katot katalizörü	Mambran	Yakıt	Oksidan	Sıcaklık (°C)	Açık devre voltajı (V)	Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Ref
Pd/C	Pt/C	Nafion 115	%5 NaBH ₄ + %20 KOH	6 M H ₂ O ₂ + 0,8 M H ₂ SO ₄ + 0,05 M H ₃ PO ₄	25-40	1,8	100	*
Pd/Ni	Pt/C	Nafion 212	10 % NaBH ₄ + 20 % NaOH	2,0 M H ₂ O ₂ + 1,5M H ₂ SO ₄	28	1.7	327	[75]
Pd	Au	Nafion 212	10% NaBH ₄ + 5 % NaOH	10 % H ₂ O ₂ + 5 % H ₃ PO ₄	25	1,44	243	[79]
Pd	Au	Nafion	%10 NaBH ₄ + %5 NaOH + %5 NH ₄ OH	%10 H ₂ O ₂ + %5 H ₃ PO ₄	60	1,95	680	[58]
Pd	Au	Nafion	%10 NaBH ₄ + %5 NaOH + %5 NH ₄ OH	%10 H ₂ O ₂ + %5 H ₃ PO ₄	26	2	270	[58]
MmNi _{3.6} A _{10.4} M n _{0.3} Co _{0.7}	PbSO ₄ /C	Nafion 961	-	H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄	25	0,77	10	[80]
MmNi _{3.55} A _{10.3} M n _{0.4} Co _{0.75}	FeTMPP/ C	Nafion 117	%10 NaBH ₄ + %20 NaOH	0,5 H ₂ O ₂ + 0,5 H ₂ SO ₄	70	1,8	82	[81]
Pt/C	Pt/C	Nafion 117	1 M NaBH ₄ + 3 M NaOH	2 M H ₂ O ₂ + 0,5 M H ₂ SO ₄	25	1,7	42,8	[82]

Çizelge 6.4. (devam) Literatürdeki doğrudan borhidrür peroksit yakıt hücrelerinin karşılaştırılması

Pd	Au	-	% 10 NaBH ₄ + % 5 NaOH + % 5 NH ₄ OH	% 10 H ₂ O ₂ + % 5 H ₃ PO ₄	26	1,7	298	[83]
Pt-Ru	Pd/Ir	Nafion 115	0.2 mol dm ⁻³ NaBH ₄ + 3 mol dm ⁻³ NaOH	0,6 mol dm ⁻³ H ₂ O ₂ + 3 mol dm ⁻³ NaOH	25	1,0	217	[84]
Pt/C	Au/C	Nafion 117	4 % NaBH ₄	8 M H ₂ O ₂	25	1,8	210	[85]
Pt ₆₇ Sn ₃₃ /C	Pt/C	Nafion 117	1 M NaBH ₄ + 3 M NaOH	2 M H ₂ O ₂ + 0,5 M H ₂ SO ₄	25	1,7	92	[82]
Au/C	Pd/Ir	Nafion 117	2 mol dm ⁻³ NaBH ₄ + 6 mol dm ⁻³ NaOH	0.15 mol dm ⁻³ H ₂ O ₂ + 1 mol dm ⁻³ HCl	25	1,04	70	[86]
NPG(nanoporou s gold)	NPG	Nafion 212	10 % NaBH ₄ + 5 % NH ₃ .H ₂ O+5%NaOH	10 % H ₂ O ₂ + 5 % H ₃ PO ₄	30	0,8	50	[87]
NPG	NPG	Nafion 212	10 % NaBH ₄ + 5 % NH ₃ .H ₂ O+5%NaOH	10 % H ₂ O ₂ + 5 % H ₃ PO ₄	80	1,1	250	[87]
Pt/C	MnO ₂	Nafion 117	0.5 M NaBH ₄ + 2 M NaOH	6,0 M H ₂ O ₂	60	1,1	50	[60]
Pt/C	MnO ₂	Nafion 117	0.5 M NaBH ₄ + 2 M NaOH	6,0 M H ₂ O ₂	20	1,2	20	[60]

* “Doğrudan sodyum bor hidrürlü yakıt hücre bileşenlerinin modifikasyonu ile hücre performansının artırılması” konulu tez kapsamında yapılan çalışmalar.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doğrudan borhidrür/peroksit yakıt hücrelerinde yaşanan en önemli problemler; anotta BH_4^- 'ün hidrolizi ile hidrojen gazı oluşması, katotta H_2O_2 'nin indirgenmesi ile oksijen gazı oluşması, bu gaz oluşumlarından kaynaklı verimin düşmesi ve gaz oluşumlarının hücre içi basıncı artırması ve hücre bileşenlerine zarar vermesi, düşük ve kararsız güç çıktısı elde edilmesi olarak sayılabilir. Bu problemleri bertaraf etmek veya azaltmak amacıyla DBPYH'leri için yapılan çalışmalarda temel hedefler; H_2 ve fazla O_2 gazlarının çıkışının engellenmesi, oluşan gazların hücreden uzaklaştırılmasının kolaylaştırılması, hücre içinde reaktant akışının homojen olmasının sağlanması, kararlı güç çıktısı elde edilmesi, hücre performansının artırılması ve hücre güvenliğinin sağlanması olarak sayılabilir.

Bu çalışmada, bileşenlerinin büyük bir kısmı laboratuvarımızda hazırlanan tek hücre ve çok hücreli stak üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda doğrudan sodyum borhidrür/ peroksit yakıt hücresinin performansı üzerinde durulmuş, performansı artırıcı uygun koşullar belirlenmiştir. Katalizör modifikasyonları, farklı yakıt ve oksidanların incelenmesi, yakıt ve oksidan konsantrasyonlarının iyileştirilmesi, çözelti dağıtım ağı modeli geliştirilmesi, bipolar plaka malzemesi seçimi, akış kanallarının tasarımı, kontrollü oksidan besleme modeli gibi parametrik çalışmalar yapılmıştır. Her çalışmanın yukarıdaki problemlerden biri veya birkaçına yönelik iyileştirici etkisi belirlenmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilmektedir;

1. Yakıt hücresi anodunda kullanılan Pd/C, Ni ile ve katotta kullanılan Pt/C, Prusya Mavis (PB) ile elektrokimyasal olarak modifiye edilerek elde edilen Pd-Ni/C ve Pt-PB/C katalizörlerin performansı artırdığı görülmüştür. Yüzey modifikasyonu işleminden önce 40 mW/cm^2 civarında olan güç çıktısı, 293 mW/cm^2 'ye yükselmiştir. Ancak elde edilen bimetalik alaşımların daha ileri çalışmalarla kararlı yapılara dönüştürülmesi gerektiği anlaşılmıştır.
2. Hücre performansı ve sistemdeki oksijen/hidrojen gazı oluşumları yakıt ve oksidan çözeltilerinin konsantrasyonlarına bağlıdır. Özellikle katotta peroksitin yüksek konsantrasyonda kullanılması hem performansı, hem O_2 gazı oluşumunu hem de sıcaklığı artırıcı bir etkiye sahiptir. Yakıtın ve oksidanın konsantrasyonları bu üç parametrenin optimize edileceği şekilde belirlenmiştir. Yakıt olarak $1,3 \text{ M NaBH}_4 + 3,6 \text{ M KOH}$ çözeltisi (%5 NaOH + %20 KOH) ve oksidan olarak $0,8 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0,05 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ çözeltisi denenenler arasında en uygun yakıt-oksidan çözeltileri

olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak hücrede gaz çıkışı ve sıcaklık artışı makul bir değere düşürülmüştür. Yakıt hücresi sistemi soğutmaya gerek kalmadan çalışmaktadır. Ayrıca gaz çıkışı hücre güvenliğini sağlayacak şekilde azaltılmıştır.

3. Oksidan çözeltisinin hücre performansı üzerindeki etkisi çok fazladır ve hücre çalışması sırasında yakıtın birkaç katı oksidan çözeltisi tüketilmektedir. Oksidan beslemesi için tek depo ile tek besleme yerine, ikinci bir depo kullanılarak belirli miktarlarda ve belirli aralıklarla oksidan ana depoya beslenmiştir. Bu şekilde düşen bir performans eğrisi yerine oldukça uzun bir süre kararlı bir güç çıktısı elde edilebileceği görülmüştür. Tek beslemede 1 L oksidan ile güç 30 dakika içinde 6 W'dan 2,5 W'a düşmekte ve zamanla düşmeye devam etmektedir. Ancak kontrollü besleme modeli ile yine 1 L oksidan ile 2,5 saat boyunca 6 W sabit güç çekilmiştir.
4. Çözelti dağıtım modeli geliştirilerek yakıt ve oksidanın her bir hücreye girişi ve çıkışı sağlanmıştır. DBPYH'lerinde kullanılan bazik borhidrür ve asidik peroksit çözeltileri oldukça iletken oldukları için, klasik yakıt pili sistemleri içinde kısa devreye ve düşük açık devre potansiyeline (OCP) neden olmaktadır. Geliştirilen bu model de yakıt ve oksidanların geçiş yolunun plastik tüplerle hücre dışına alınarak uzatılması hücreler arası ilave dirence sebep olarak açık devreyi yükseltmektedir. Bundan dolayı tek hücre için OCP değeri 2 V civarlarına kadar yaklaşmış ve hücre performansının arttığı görülmüştür. Reaktant beslemesi için çözelti dağıtım ağı modeli uygulaması ile, yakıt hücrelerinde staklama esnasında görülen güç kayıpları ortadan kaldırılmıştır. Geliştirilen 10x10 cm boyutunda ve 90 cm² aktif yüzey alanına sahip yakıt hücresi, hücre başına yaklaşık 10 W, 10 hücreli staktan ise 100 W güç üretilmektedir. Aynı zamanda hücrede kullanılan çözelti dağıtım ağı ile oluşan gaz ürünlerin stak içinden ayrılması kolaylaştırılmış, gazların stak iç basıncını artırması ve bileşenlerin bozulması engellenmiştir.
5. Katotta oksidan çözeltisi olarak H₂O₂ ile beraber ozon beslemesi sonucunda performans, 3,5 W'dan 4 W'a yükselmiştir. H₂O₂ ve ozon karışımı literatürde peroksan olarak bilinmektedir. Böylece bu hücre tipi literatüre, doğrudan borhidrür/peroksan yakıt hücresi olarak geçebilecek ilk çalışma olarak önerilmektedir. Ancak ozon kullanılan sistemde bipolar plaka olarak sinterlenmiş grafit malzemeler kullanılması gerektiği görülmüştür.
6. Reçine bağlayıcıları içeren grafit malzeme yerine sinterlenmiş grafit malzeme kullanımı hücre performansını çok ciddi artıran bir etki göstermiştir. Sinterlenmiş grafit ile hücrenin güç çıktısı 3,2 W'dan 6 W'a yükselmiştir.

7. Performansın artırılması üzerine yaptığımız bir diğer çalışmada ise bipolar plaka akış kanal tasarımları incelenmiş paralel akış kanalı ve serpantin akış kanalı ile yapılan çalışmalarda, serpantin akış kanalının sıvı beslemeli yakıt hücresi için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Paralel akış kanalı ile 8 W olan güç çıktısı serpantin kanal kullanıldığı durumda 0,5 W artarak 8,5 W değerine yükselmiştir.

Bu çalışmanın ışığı altında bundan sonraki yapılacak çalışmalara yönelik öneriler şu şekilde sıralanabilir;

1. Anot ve katot modifikasyonlarıyla oluşan Pd-Ni/C ve Pt-PB/C katalizörlerinin kararlı yapılarına dönüştürülmesine yönelik çalışmalar yapılabilir.
2. Sistemimizde oksidan çözeltisine yapılan ozon ilavesinin güç değerlerinde artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Daha yüksek kapasitelerdeki ozon jeneratörü kullanılarak sisteme beslenen ozon miktarının sistem üzerindeki etkisi incelenebilir.
3. Zayıf bir asit olan asetik asidin oksidan çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda kullanılmasıyla oluşan durumlar, membrandan geçen $[H^+]$ iyon konsantrasyonlarıyla ilişkilendirilerek yapmış olduğumuz çalışma genişletilebilir.
4. Sistemimizde oksidan çözeltisinin bozunmasından kaynaklı performans düşüşlerini engellemek adına kontrollü oksidan besleme modeli geliştirilmiştir. Yakıtın tükenme süresi incelenerek benzer bir sistem yakıt çözeltisi için de geliştirilebilir.
5. Çalışmalarımızda en fazla 10 hücre içeren stak tasarımı yapılmış ve kullanılmıştır. Toplam gücü artırmak için bir stakta bulunan hücre sayısı optimize edilerek, kaç hücreyle en fazla ne kadar güce çıkılabileceği ve bunun oluşturacağı limitlerin incelenmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Almaka, M. O., Fatih, M. (2009, 15-16 Ekim). *Hidrojen Enerjisi Ve Ekonomisi*. IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisinde sunuldu, Kocaeli.
2. Lancaster, M. (2002). *Green Chemistry: An Introductory Text*. (Second edition). Rsc, Cambridge: Rsc Paperbacks, 28,95.
3. Anastas, P. T., Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory And Practice*. (Fourth edition) New York: Oxford University Press, 30.
4. Wang, J. (2015). Barriers of scaling-up fuel cells: cost, durability and reliability. *Energy*, (80) 509-521.
5. Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H., Sumathy, K. (2006) An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, (87) 461-72.
6. Stygar, M., Brylewski, T. (2013) Towards a hydrogen economy in poland. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(1), 1-9.
7. Zuttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., Friedrichs, O. (2010). Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 368, 3329-42.
8. Demirci, U. B. (2009). How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells? *Environment International* 35, 626–631.
9. Külekçi, C. Ö. (2009) Yenilenebilir enerji kaynakları arasında jeotermal enerjinin yeri ve türkiye açısından önemi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 1, 2.
10. Levis, N. S. (2005). Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Basic Energy Science Workshop
11. Yılmaz, A. (2002) Her derde deva hazinemiz bor. *Bilim Ve Teknik*, 38-48.
12. Andreassen, K. (1998) Hydrogen production by electolysis. *Springer*, 91-102.
13. San, B., Behmenyar G., Şener T., İsmail B., Uysal S., Okumuş E., Okur O., Erdör B., Genç F. (2009, Ekim). *Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Pili Sisteminin Geliştirilmesi*. IV. Ulusal hidrojen kongresinde sunuldu, Kocaeli.
14. Hermann, A., Chaudhuri, T., Spagnol, P. (2005) Bipolar plates for pem fuel cells: a review. *International Journal of Hydrgen Energy* 30, 1297-1302.
15. Bıykoğlu, A. (2003) Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu. *Gazi University Journal of Science* 16(3), 523-542.
16. Department Of Energy Office Of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. (2000). *Fuel Cell Handbook*. (Fifth edition). Morgantown, West Virginia U.S.

17. Baranak, M., Özyönüm, G., Akar, E., Gülhan, N., Kaytaz, A., Korkmaz, Ö., Bican, İ., Sağlam, G., Türk, E. B., Ersöz, A., Sariođlan, A., Akgün, F. (2009, Ocak). *Evsel Uygulamalar için Yakıt Pili Mikrokojenerasyon Sistemi*. IV. Uluslar arası Hidrojen Kongresi ve Sergisinde sunuldu, Kocaeli.
18. Hoogers, G. (Editör). (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*, Boca Raton: Crc Press, 36.
19. Özalp, Y. G., Boz, İ. (2009). *Doğrudan Metanol Yakıt Pili Membran Elektrot Bileşkesinin Tasarım Ve Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
20. Erkan, S., Erođlu, İ. (2009). *100 W güç sınıfı polimer zarlı yakıt pili yığını geliştirilmesi ve kısa modül testlerinin yapılması*. Paper presented at the 4th National Hydrogen Energy Conference
21. European Comission.(2003). *Hydrogen Energy And Fuel Cells: A Vision Of Our Future*, EUR 20719 EN. Brussels, Belgium
22. Scott, K., Taama, W., Cruickhank, J., (1997). Performance and modelling of direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell. *Journal Of Power Sources*, 65, 159-171
23. Zalowitz, M., Thomas, S. (1999) *Fuel Cells: Green Power*. U.S. Department Of Energy, Los Alamos New Mexico, 24
24. Aslan, A., Bozkurt, A. (2009, Ekim). *Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücrelerinin Uygulamaları İçin Nemsiz Proton İletken Biyomembranların Üretilmesi*. IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresinde sunuldu, Kocaeli.
25. Sotouchi, H., Hagiwara, A., Phosphoric Acid fuel cell energy carriers and conversion system. *Energy Carries and Conversion System*, 2.
26. Remick R. (2010). Molten Carbonate And Phosphoric Acid Stationary Fuel Cells, *NREL/TP*, 560-49072
27. Dicks, A. L. (2004). Molten carbonate fuel cells. *Current Opinion In Solid State And Materials Science*, 8(5), 379–383.
28. Salt Y., Dinçer S., (2006). An option for special separation operations. *Membrane Proseses Journal Of Engineering And Natural Sciences*, 24(4), 1-23.
29. Fray, D., Tan, J. C. (2009). *Dotpoms Teaching And Learning Packages*. Department Of Materials Science And Metallurgy, University Of Cambridge.
30. Cifrain, M., Kordesch, K. (2003). *Hydrogen/Oxygen (Air) Fuel Cells With Alkaline Electrolytes Handbook Of Fuel Cells – Fundamentals, Technology And Applications*. (Volume 1, Part 4). John Wiley & Sons, 267–280.
31. Karaođlan, M. U., Kuralay, N. S. (2014). PEM yakıt hücresi modeli. *Mühendis ve Makine*, 55(657), 51-58.

32. Ünal, Z., Gümüş, B., Gençoğlu, M. T. (2007, Kasım). *Bir PEM Yakıt Pili Sisteminin Matlab İle Modellenmesi*. IV. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumunda sunuldu, Gaziantep.
33. Sieniutycz, S. (2012). Thermodynamic basis of fuel cell systems. *Cybernetics And Physics*, 1 (1), 67–72.
34. Sanli, A. E., Aksu, L. M., Uysal, B. Z. (2011). Advanced mathematical model for the passive direct borohydride/peroxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4), 8542-9
35. Dicks, A., Larminie, J., (2003). *Fuel Cell Systems Explained* (Second edition). İngiltere: John Wiley & Sons, Ltd, 102-35
36. Kaytaç, A., Baranak, M., Ersöz, A., Sarıoğlan, A., Obut, S., Akgün, F. (2009, 15-16 Ekim). *Yakıt Pili Mikro-Kojenerasyon Sistemi Ekserji Analizi*. IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisinde sunuldu, Kocaeli.
37. Kadırgan, F. *Hidrojen Enerjisi Teknolojileri; İtü’de Yapılan Ar-Ge Çalışmaları* İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, İstanbul.
38. Liu, J. G., Zhao, T. S., Liang, Z. X., Chen, R. (2006). Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells. *Journal Of Power Sources*, 153, 61–67
39. Park, S., Lee, J. W., Popov, B. N. (2012). A review of gas diffusion layer in pem fuel cells: materials and designs. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 37(7), 5850–5865.
40. Virendra, K., Crawford, M., Crawford, J. (2007). Fundamentals of gas diffusion layers in pem fuel cells. *Recent Trends in Fuel Cell Science And Technology*, 116-128.
41. Yu, H. M., Ziegler, C., Oszcipok, M., Zobel, M., Hebling, C. (2006). Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51, 1199–1207.
42. Min, M. K., Cho, J., Cho, K., Kim, H. (2000). Particle size and alloying effects of pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, 45 (25–26), 4211–4217.
43. Breen, J. P., Ross, R. H. (1999). Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts. *Catalysis Today*, 51 (3–4), 521–533.
44. Holton, O. T., Stevenson, J. W. (2013). The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells. *Platinum Metals Review*, 57(4), 259–271.
45. Litster, S., Mclean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal Of Power Sources* 130, 61-76
46. Tsuchiya, H., Kobayashi, O. (2004). Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. *International Journal Hydrogen Energy*, 29, 985-90.

47. Sanli, A. E., Kayacan, I., Uysal, B. Z. (2010). Recovery of borohydride from metaborate solution using a silver catalyst for application of direct rechargeable borohydride/peroxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 2064-2067.
48. Akyol, H. *Enerji taşıyıcısı hidrojen, hidrojen taşıyıcısı borhidrür*. Maden teknik arama, Balıkesir.
49. Türe, İ. E., Tabakoğlu, F. Ö., Kurtuluş, G. (2006, June). *Economical Aspects of Sodium Borohydride for Hydrogen Storage*. 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon France.
50. Wu, Y. (2003, April). *Hydrogen Storage via Sodium Borohydride Current Status, Barriers, Research and Roadmap*. Global Climate and Energy Project, Stanford.
51. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, John Wiley and Sons, 2001
52. Krishnan, P., Yang, T., Lee, W. Kim, C. (2005). PtRu-LiCoO₂ an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*, 143, 17-23.
53. Sanli, A. E., Gordesel, M., Gunlu, G., Uysal, B. Z. (2015, August). *Development of 10 W DBPFC Stack with ICLDS*. Paper presented at the 8th International Conference on Sustainable Energy&Environmental Protection, Scotland.
54. Sanlı A.E., Gördesel M., Yılmaz E., Özden S. K., Günlü G., Uysal B. Z. (2015, Aralık). *DBPYP'lerinde Kontrollü Oksidan Besleme Metodu ile Performansın Artırılması*. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresinde sunuldu, İstanbul.
55. Jimenez, I. M., Leon, C. P., Shan, A. A., Walsh, F.C. (2012). Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges. *Journal of Power Sources*, 219, 339-357.
56. San, B. F. G., Okur, O., Karadağ, Ç. İ., Gulsac, I., Okumuş, E. (2014). Evaluation of operating conditions on DBFC performance with Pt-Ru anode catalyst by response surface method. *Energy Volume*, 71, 160-169.
57. Liu, L., Araisuda, A. (2003). Fuel cell development for using borohydrides as the fuel. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(7), 868-872.
58. Lifeng, G., Nie, L., Miley, G. H. (2007). Cathode electrocatalyst selection and deposition for a direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173, 77-85.
59. Li, S. X., Yang, H., Zhu, H., Zhu, X., Wei, Y. L. (2013) Ultrafine amorphous C-W-B alloy as the anode catalyst for a dbfc. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 2884-2888
60. Haijuna, W., Cheng, W., Zhixianga, L., Zongqianga, M. (2010). Influence of operation conditions on direct NaBH₄/H₂O₂ fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 2648-2651.

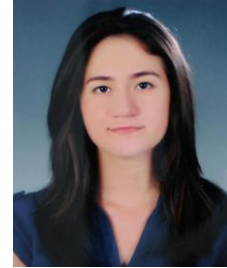
61. Serrafero, A., Arato, E., Costa, P. (2005). Transport phenomena and performance limits in polymeric electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 145, 470–476.
62. Ma, J., Choudhury, N. A., Sahai, Y. (2010). A comprehensive review of direct borohydride fuel cells. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 14, 183-199.
63. Qian, W., Wilkinson, D. P., Shen, J., Wang, H. Zhang, J. (2006). Architecture for portable direct liquid fuel cells, *Journal of Power Sources*, 154, 202-213.
64. Wee, J. H. (2006). Which type of fuel cell is more competitive for portable application: direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells? *Journal Of Power Sources*, 161(1), 1–10.
65. Cheng, H., Scott, K. (2006). Influence of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 160, 407-12.
66. Kim, C., Kim, K. J., Ha, M. Y. (2008). Investigation of the characteristics of a stacked direct borohydride fuel cell for portable applications. *Journal of Power Sources*, 180, 114-121.
67. Liu, B. H., Li, Z. P., Zhu, J. K., Suda, S. (2008). Influence of hydrogen evolution on the cell and the stack performances of the direct borohydride fuel cell. *Journal of Power Sources*, 183, 151-6.
68. Santos, D. M. F., Saturnino, P. G., Lobo, R. F. M., Sequeira, C. A. C. (2012). Direct borohydride/peroxide fuel cells using prussian blue cathodes. *Journal of Power Sources*, 208, 131-137.
69. Selvarani, G., Prashant, S. K., Sahu, A. K., Sridhar, P., Pitchumani, S., Shukla, A. K. (2008). A direct borohydride fuel cell employing prussian blue as mediated electron-transfer hydrogen peroxide reduction catalyst. *Journal of Power Sources*, 178(1), 86–91.
70. Fischbacher, A., Sonntag, J., Sonntag, C., Schmidt, T. C. (2013). The •OH radical yield in the H₂O₂ + O₃ (Peroxone) reaction. *Environmental Science and Technology*, 47(17), 9959–9964.
71. Jiménez, I. M., Leon, C. P., Shah, A. A., Wlsh, F. C. (2012) Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges. *Journal of Power Sources*, 219, 339-357.
72. Çelik, C., San, F. G. B., Saraç, H. İ. (2008) Effects of operation on direct borohydride fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 185, 197-201.
73. Miley, G. H., Luo, N., Mather, J., Burton, R. Hawkins, G., Gu, L., Byrd, E., Gimlin, R., Shretha, P. J., Benavides, G., Laystrom, J., Carroll, D. (2007). Direct NaBH₄/H₂O₂ fuel cell. *Journal of Power Sources*, 165, 509-516.
74. Jamard, R., Salomon, J., Beaumont, A. M., Countanceau, C. (2009) Life tests in direct borohydride fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 193, 779-787.

75. Ma, J., Sahai, Y., Buchheheit, R. G. (2010). Direct borohydride fuel cell using Ni-based composite anodes. *Journal of Power Sources*, 195, 4709-4713.
76. Geng, X., Zhang, H., Ye, W., Ma, Y., Zhong, H. (2008). Ni-Pt/C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell. *Journal of Power Sources*, 185(2), 627-632.
77. Luo, N., Miley, G. H., Mather, J., Burton, R., Hawkins, G., Byrd, E., Holcomb, F., Rusek, J. (2008). Engineering of the bipolar stack of a direct NaBH₄ fuel cell. *Journal of Power Sources*, 185, 356-362.
78. Kim, Y., Shin, D., Seo, J., Chang, N., Cho, H., Kim, Y., Yoon, S. (2010). System integration of a portable direct methanol fuel cell and battery hybrid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5621-5637.
79. Oh, T. H., Jang, B. Kwon, S. (2015). Estimating the energy density of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell system for air-independent propulsion applications. *Energy*, 90, 980-986.
80. Raman, R. K., Shukla, A. K. (2007). A direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell with reduced alkali crossover. *Fuel Cells*, 7, 225-231.
81. Raman, R. K., Shukla, A. K. (2005). Electro-reduction of hydrogen peroxide on iron tetramethoxy phenyl porphyrin and lead sulfate electrodes with application in direct borohydride fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 1157-1161.
82. Yi, L., Liu, L., Wang, X., Liu, X., Yi, W., Wang, X. (2013). Carbon supported Pt-Sn nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride hydrogen peroxide fuel cell: Electrocatalysis and fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 224, 6-12.
83. Sljuki, B., Miliki, J., Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C., Macci, D., Saccone, A. (2014). Electrocatalytic performance of Pt-Dy alloys for direct borohydride fuel cells. *Journal of Power Sources*, 272, 335-343.
84. Cao, D., Chen, D., Lan, J., Wang, G. (2009). An alkaline direct NaBH₄-H₂O₂ fuel cell with high power density. *Journal of Power Sources*, 190, 346-350.
85. Khadke, P. S., Sethuraman, P., Kandasamy, P., Parthasarathi, S., Shukla, A. K. (2009). A selfsupported direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell system. *Energies*, 2, 190-201.
86. Leon, C. P., Walsh, F. C., Patrissi, C. J., Medeiros, M. G., Bessette, R. R., Reeve, R. W. (2008). A direct borohydride peroxide fuel cell using a Pd/Ir alloy coated microfibrinous carbon cathode. *Electrochemistry Communications*, 10, 1610-1613.
87. Jin, W., Liu, J., Wang, Y., Yao, Y., Gu, J., Zou, Z. (2013). Direct NaBH₄-H₂O₂ fuel cell based on nanoporous gold leaves. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10992-10997.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖRDESEL, Merve
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 09.07.1992, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0554 416 06 47
 Faks : -
 e-mail : m.gordesel@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2016
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2014
Lise	Ümitköy Anadolu Lisesi	2010

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Erdogan, H., Babur, E., Yilmaz, M., Candas, E., Gordesel, M., Dede, Y., Oren, E. E., Demirel, G. B., Ozturk, M. K., Yavuz, M.S., Demirel, G. (2015). Morphological versatility in self-assembly of Val-Ala and Ala-Val dipeptides. *Langmuir*, 31 (26), 7337-7345.

Hobiler

Voleybol, tiyatro

DİZİN**A**

Akım · 14, 29, 44, 61, 76, 90
 Akış kanalı · 16, 21, 32, 49, 50, 85, 94
 Aktivasyon · 9, 14, 15, 26, 29
 Anot · 12, 26, 40, 46, 51, 74
 Asetik asit · 46, 74, 75, 76, 83

B

Bağımsız Hücre Sıvı Dağıtım Ağı · 43
 Bipolar plaka · 16, 21, 48, 84, 94
 Bor · 8, 22
 Buttler-Volmer · 15

Ç

Çaprazlama · 29, 89

D

Doğrusal tarama voltamogram · 39
 Doygun kalomel elektrot · 37, 52
 Döngülü voltmetre · 38, 58, 59

E

Elektro biriktirme · 37
 Elektrolit · 9, 10, 12, 13, 16, 25
 Elektroliz · 4, 7, 39, 59, 60
 Elektronik kontrol · 45
 Elektro-oksidasyon · 25
 Elektrot · 14, 25, 39, 52, 63
 Emisyon · 6, 9
 Enerji · 1, 7, 14, 16, 26, 27, 29, 32
 Eriyik karbonat · 11

G

Gaz difüzyon tabakası · 17, 18
 Grafit · 21, 32, 40, 75, 87, 94
 Güç · 4, 15, 29, 43, 57, 69, 82, 90, 94

H

Hidrofilik · 18, 33
 Hidrofobik · 18, 33

Hidrojen · 5, 47, 95, 97
 Hidroliz · 1, 24, 25
 Hücre gerilimi · 15

K

Karbon kumaş · 18, 35
 Katalizör · 16, 18, 19, 20, 28, 92
 Katı oksit · 11
 Katot · 16, 20, 26, 35, 38, 40, 46, 52, 82, 83, 94
 Konsantrasyon · 14, 15, 26, 41
 Kontrollü besleme · 45, 93
 Kömür · 5, 10
 Kronoamperometre · 38, 54, 58, 60, 78, 80, 82, 86

L

Lantanyum nikel hidrat · 8
 Lityum borhidrür · 7

M

Magnezyum hidrür · 8
 Membran · 8, 25, 27, 29, 30, 35, 38, 39, 52, 56
 Metanol · 11, 13
 Modifikasyon · 53, 55

N

Nafion · 16, 20, 29, 33, 35, 52, 58
 Nernst · 15, 31
 Nikel · 28

O

Ohmik · 9, 15
 Oksidan · 18, 20, 47, 69, 71, 83, 84, 95
 Ozon · 46, 47

P

Paralel kanal · 86
 Paslanmaz çelik · 21, 32
 Performans · 16, 26, 40, 58, 71, 79, 83, 90, 95
 Peroksan · 46, 47, 78, 79, 94
 Peroksit · 3, 22, 26, 29, 32, 33, 47, 53, 54
 Platin · 8

Plexiglass · 21, 52
 Polarizasyon · 14, 15, 57, 69, 70
 Politetrafloroetilen · 16, 18, 33
 Potansiyel · 5, 13, 37, 54, 59, 64, 77, 80, 89, 90
 Potasyum hidroksit · 13
 Proton değişim membran · 12
 Prusya Beyazı · 36
 Prusya Mavisi · 36, 38, 40, 53, 92

R

Referans elektrot · 37, 52

S

Serpantin · 21, 32, 49, 50, 85, 86, 87, 94
 Sodyum borhidrür · 3, 7, 14, 22, 24, 25, 26, 27, 47, 92
 Stak · 34, 42, 43, 49, 51, 58, 69, 75, 87, 91
 Sülfürik asit · 8, 41

T

Tafel · 19
 Termodinamik · 8
 Test hücresi · 37, 38, 39, 55, 61

U

Ultrasonik banyo · 35

V

Volkan eğrisi · 19
 Volmer ve Heyrovsky · 19
 Voltaj · 9, 13, 14, 29, 31, 51, 57, 58, 63, 69, 71, 87

Y

Yakıt · 1, 5, 8, 20, 22, 32, 36, 53, 61, 74, 78, 84, 85, 92
 Yakıt hücreleri · 4, 5, 8, 19, 24, 26, 3
 Yeşil kimya · 3, 5



GAZİ GELECEKTİR..