

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT PİLİNDE
PROSES PARAMETRELERİNİN VERİM ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Cenk ÇELİK

Anabilim Dalı: Makina Mühendisliği

Danışmanlar: Prof. Dr. H. İbrahim SARAÇ

Doç. Dr. F. Gül BOYACI SAN

KOCAELİ, 2006

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT PİLİNDE
PROSES PARAMETRELERİNİN VERİM ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ
Y.Müh. Cenk ÇELİK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 26 Eylül 2006

Tezin Savunulduğu Tarih: 12 Ekim 2006

I.Tez Danışmanı **II.Tez Danışmanı** **Üye**
Prof.Dr.H.İbrahim SARAÇ **Doç.Dr.F.Gül BOYACI SAN** **Prof.Dr.Mesut GÜR**

(.....)

(.....)

(.....)

Üye

Üye

Prof.Dr.H.Şinasi ONUR

Prof.Dr.Muharrem YILMAZ

(.....)

(.....)

KOCAELİ, 2006

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yaklaşık olarak beş sene önce değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. İbrahim SARAÇ'ın asistanlığını yapmaya başladım. Bu süre zarfında kendisinden burada ayrıntılarını sayamayacağım kadar çok şey öğrendim. Değerli hocam doktorayı yapabilmem için bana her türlü kolaylığı sağladı ve bana her yönden destek oldu. Eğer şu anda doktora tezimi verebilmişsem bunu hocama borçluyum. Kendisinin en derin saygılarımla ellerinden öperim. İlk teşekkürüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim SARAÇ'a;

Bu teze başlığını veren doğrudan sodyum borhidrüllü yakıt pili kavramını yaklaşık üç sene önce yazmış olduğu projeye değerli hocam Tübitak MAM Enerji Enstitüsünde Baş Uzman Araştırmacı olarak görev yapan Sayın Doç. Dr. Fatma Gül BOYACI SAN ülkemize kazandırdı. Kendisiyle 2004 yılının Haziranında tanıştım ve tanıştıktan kısa bir süre sonra tez izleme komitesinin önerisiyle kendisi benim ikinci tez danışmanım olmayı kabul etti. O süreden beri gerek yakıt pili gerekse insan ilişkileri yönünden kendisinden çok şey öğrendim. Kendi ülkemde, geniş laboratuvar imkânlarında ve böyle güncel bir konuda tezimi yapabileceğimi bulabilmişsem bunu değerli hocamın üstün gayretlerine borçluyum. İkinci teşekkürüm değerli hocam Sayın Doç. Dr. Fatma Gül BOYACI SAN'a;

Bir kış günü, 2000 senesinin Ocak ayında akademik hayata resmi bir şekilde hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Şinasi ONUR'un asistanı olarak başladım. Gerek asistanlığını yaptığım dönemde gerekse daha sonraki dönemde hocamın değerli sohbetlerinden ve fikirlerinden oldukça istifade ettim. Özellikle tez izleme komitesinde yer alarak tez konumun belirlenmesinde ve tez süresince yapmış olduğum çalışmalarda kendisi değerli katkılarda bulundu. Aynı şekilde tez izleme komitesinde yer alan hocam Sayın Prof. Dr. Muharrem YILMAZ'da komitede yer aldığı dönem boyunca değerli fikirleriyle her zaman bana destek oldu. Üçüncü teşekkürüm tez izleme komitemde yer alan Sayın Prof. Dr. Hüseyin Şinasi ONUR'a ve Sayın Prof. Dr. Muharrem YILMAZ'a;

Bu tez Tübitak MAM Enerji Enstitüsü Yakıt Pili Laboratuvarında ve oranın imkânlarından yararlanılarak yapılmıştır. Dördüncü teşekkürüm Doktora öğrencisi olarak bu çalışmayı yapabilmeme ve laboratuvar imkânlarından yararlanabilmeme izin veren Enerji Enstitüsü Müdürü Sayın Doç. Dr. Mustafa TIRIS'a ve Enerji Enstitüsü Müdür Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Fehmi AKGÜN'e;

Bölüm başkanımız ve değerli hocam Sayın Prof. İbrahim UZMAN deneylerimi yapabilmem için Tübitak'a gitmem konusunda bana her türlü kolaylığı sağladı ve asistanlığım süresince sadece bana değil tüm asistan arkadaşlarıma destek oldu. Bir teşekkürde değerli hocam Sayın Prof. İbrahim UZMAN'a;

Çalışmalarım boyunca önerileriyle bana destek olan, Tübitakta araştırmacı olarak görev yapan değerli arkadaşlarım Dr. Ümit Bilge DEMİRCİ'ye, İsmail BİCAN'a, Betül ERDÖR'e, Tansel ŞENER'e, Dr. Evren GÜNEN'e, Gözde TEKİN'e, Gamze BEHMENYAR'a ve deney düzeneğinin kurulması aşamasında benden yardımını esirgemeyen teknisyen Halil SEKMEN'e teşekkür etmek istiyorum.

Göndermiş olduğu makaleler ve yapmış olduğu önerilerle çalışmalarına katkıda bulunan Tokyo Malzeme ve Enerji Araştırma Enstitüsü (MERIT) ve Uluslararası Hidrojen Depolama Teknolojileri Merkezi (ICHST) Başkanı Sayın Prof. Dr. Seijirau Suda'ya;

Değerli fikirlerinden istifade ettiğim Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümünde görevli Sayın Doç. Dr. Sait Eren SAN'a, KOU Mühendislik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümünde görevli Sayın Prof. Dr. Nurettin ABUT'a, KOU Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümünde görevli Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat MAKARACI, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tülin ŞAHİN, Sayın Arş. Gör. Taner YILMAZ ve Sayın Arş. Gör. Müslüm ARICI'ya, KOU Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde görevli Sayın Arş. Gör. Meltem YILDIZ, Sayın Arş. Gör. Murat Efgan KİBAR ve Sayın Arş. Gör. Yasin ERSÖZ'e, sevgili dostlarım Öner ÖZYILMAZ ve Selim KÜÇÜKATEŞ'e;

Tez süresince benim bitmez tükenmez sorularına muhatap olan ve bu sorular karşısında bir kere dahi olumsuz bir yanıt vermeden güler yüzlü bir şekilde çözüm üreten KOU Fen Bilimleri Enstitüsü Sekreteri Sayın Leyla ŞENOL'a, Enstitü Öğrenci İşlerinde görevli Sayın Mehmet GÜRLÜK'e ve diğer enstitü çalışanlarına;

Tezi yazım kurallarına uygun bir şekilde yazabilmem için fikirlerinden istifade ettiğim KOU Fen Bilimleri Enstitüsünde görev yapan değerli Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma;

Tezle ilgili ve diğer konularda değerli fikirleriyle her zaman yanımda olan Tübitak MAM Kimya ve Çevre Enstitüsünde Uzman Araştırmacı olarak görev yapan Sayın Doç. Dr. Durmuş KAYA'ya;

Desteğini hiç bir zaman benden esirgemeyen aileme;

Son olarak da anaokulundan bu zamana kadar üzerimde emeği bulunan ve burada isimlerini yazamadığım tüm hocalarıma teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLOLAR DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. SODYUM BORHİDRÜRÜN YAKIT PİLLERİNDE YAKIT OLARAK KULLANIMI	4
2.1. Sodyum Borhidrürün Dolaylı Kullanımı (Dolaylı Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili)	5
2.2. Sodyum Borhidrürün Doğrudan Kullanımı (Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili)	6
2.2.1. Katyon değişim membranlı DSBHYP	9
2.2.2. Anyon değişim membranlı DSBHYP	10
2.2.3. Membransız DSBHYP	11
3. TEORİK BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	12
3.1. DSBHYP Konusunda Günümüze Kadar Yapılan Çalışmaların Genel Hatlarıyla İrdelenmesi	12
3.2. DSBHYP’de Kullanılan Katalizörlerin ve Elektrotların Hazırlanması Konusunda Yapılmış Çalışmalar	24
4. DSBHYP’NİN TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ	36
4.1. DSBHYP’nin Tersinir Termodinamiği	37
4.1.1. DSBHYP’de teorik verim	39
4.2. DSBHYP’nin Tersinmez Termodinamiği	39
4.2.1. DSBHYP’de meydana gelen gerilim kayıpları	39
4.2.1.1. Polarizasyon kavramı	39
4.2.1.1.1. Ohmik polarizasyon	40
4.2.1.1.2. Konsantrasyon polarizasyonu	40
4.2.1.1.3. Aktivasyon polarizasyonu	41
4.2.1.2. DSBHYP’de gerilim verimi	43
4.2.2. DSBHYP’de meydana gelen akım kayıpları	43
4.2.2.1. Anot bölgesinde H ₂ çıkışı	44
4.2.2.1.1. Hidroliz reaksiyonu sonucu H ₂ çıkışı	44
4.2.2.1.1. Oksidasyon reaksiyonu sonucu H ₂ çıkışı	44
4.2.2.1.2. Yakıtın anot bölgesinden katot bölgesine geçişi	44
4.2.2.1.3. DSBHYP’de akım verimi	45
4.2.2.1.4. DSBHYP’de genel verim	45

5. DENEYSEL ÇALIŞMA	48
5.1. Deneylerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri , Kimyasallar ve Cihazlar	48
5.2. Performans Testleri Yapılan Membran Elektrot Üniteleri	48
5.3. Membran Elektrot Ünitesinin Hazırlanması.....	49
5.3.1. Anot katalizörün hazırlanması	49
5.3.2. Anot elektrodun hazırlanması.....	50
5.3.3. Katot katalizörün hazırlanması	50
5.3.4. Katot elektrodun hazırlanması	50
5.3.5. Anot ve katot elektrodun membranla birleştirilmesi.....	51
5.4. Deney Düzenegi ve Deneyin Yapılışı	51
5.4.1. Deney düzenegi.....	51
5.4.2. Deneyin yapılışı	54
6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....	55
6.1. Sıcaklığın Etkisi	55
6.2. Yakıt Debisinin Etkisi	59
6.3. NaBH ₄ Derişiminin Etkisi	67
6.3.1. Yakıt kullanım oranı.....	70
6.4. Katkılı Yakıt Kullanımının Etkisi.....	84
6.5. NaOH Derişiminin Etkisi	88
6.6. Oksitleyici Çeşidinin Etkisi.....	89
6.7. Oksitleyici Debisinin Etkisi.....	91
6.8. Oksitleyici Neminin Etkisi	94
6.9. Katalizör Yükleme Oranının Etkisi	95
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	97
8. ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR.....	106
ÖZGEÇMİŞ.....	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dolaylı sodyum borhidrürlü yakıt pilinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilinin şematik gösterimi	7
Şekil 2.3. DSBHYP’de KDM kullanılması durumundaki elektrot reaksiyonları ve kütle transfer prosesleri.....	9
Şekil 2.4. DSBHYP de ADM kullanılması durumundaki elektrot reaksiyonları ve kütle transfer prosesleri.....	10
Şekil 4.1. DSBHYP’nin polarizasyon eğrisi	46
Şekil 4.2. DSBHYP’nin polarizasyon eğrisi	47
Şekil 5.1. DSBHYP deney düzeneğinin şematik görünümü.....	52
Şekil 5.2. DSBHYP deney düzeneğinin bilgisayar çizim programında çizilmiş katı model resmi	53
Şekil 6.1. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	56
Şekil 6.2. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	57
Şekil 6.3. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	57
Şekil 6.4. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	58
Şekil 6.5. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	59
Şekil 6.6. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	60
Şekil 6.7. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	61
Şekil 6.8. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	62
Şekil 6.9. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	62
Şekil 6.10. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH ₄ derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	68
Şekil 6.11. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH ₄ derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	69
Şekil 6.12. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH ₄ derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	69

Şekil 6.13. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi.....	70
Şekil 6.14. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde gücün zamanla değişimi.....	71
Şekil 6.15. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin yakıt kullanım oranına etkisi.....	72
Şekil 6.16. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi	72
Şekil 6.17. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde gerilimin zamanla değişimi	73
Şekil 6.18. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin genel verime etkisi	73
Şekil 6.19. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi.....	75
Şekil 6.20. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde gücün zamanla değişimi.....	76
Şekil 6.21. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin akım verimine etkisi	77
Şekil 6.22. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi	77
Şekil 6.23. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde gerilimin zamanla değişimi	78
Şekil 6.24. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin genel verime etkisi	79
Şekil 6.25. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi.....	79
Şekil 6.26. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin akım verimine etkisi	80
Şekil 6.27. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi.	81
Şekil 6.28. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin genel verime etkisi	81
Şekil 6.29. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi.....	82
Şekil 6.30. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin yakıt kullanım oranına etkisi.....	83
Şekil 6.31. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi.	83
Şekil 6.32. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH ₄ derişiminin genel verime etkisi	84
Şekil 6.33. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkı maddesi olarak kullanılan TU'nin yakıt kullanım oranına etkisi	85
Şekil 6.34. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için TU katkılı ve katkısız yakıt kullanımına bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın ve çekilen elektriksel gücün zamanla değişimi.....	85
Şekil 6.35. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkılı ve katkısız yakıt kullanımında pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	86

Şekil 6.36. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkı maddesi olarak kullanılan TU ve TEAH'ın yakıt kullanım oranına etkisi	87
Şekil 6.37. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkılı ve katkısız yakıt kullanımına bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi	87
Şekil 6.38. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için Farklı NaOH derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	88
Şekil 6.39. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaOH derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	89
Şekil 6.40. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici çeşitlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	90
Şekil 6.41. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici çeşitlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri	90
Şekil 6.42. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	91
Şekil 6.43. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	92
Şekil 6.44. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	92
Şekil 6.45. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	93
Şekil 6.46. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	93
Şekil 6.47. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici nemlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	94
Şekil 6.48. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici nemlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	95
Şekil 6.49. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı katalizör yükleme oranlarında pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	96

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar.....	32
Tablo 3.1 (Devam). Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar	33
Tablo 3.1 (Devam). Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar	34
Tablo 3.1 (Devam). Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar	35
Tablo 6.1. 2 ml/dak debisindeki akışa ait resimler	64
Tablo 6.2. 6 ml/dak debisindeki akışa ait resimler	65
Tablo 6.3. 10 ml/dak debisindeki akışa ait resimler	66
Tablo 6.4. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH ₄ derişim değerlerindeki deşarj kapasiteleri.....	71
Tablo 6.5. Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH ₄ derişim değerlerindeki deşarj kapasiteleri.....	76
Tablo 6.6. Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH ₄ derişim değerlerindeki deşarj kapasiteleri.....	80
Tablo 6.7. Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH ₄ derişim değerlerindeki deşarj kapasiteleri.....	82
Tablo A1. Şekil 6.2'ye ait deney verileri	109
Tablo A2. Şekil 6.44'e ait deney verileri	110

SEMBOLLER

a	: akım yoğunluğuna bağlı olmayan belli sıcaklıktaki metalin karakterisitini gosteren sabit sayı
b	: Tafel eğimi
d	: tam diferansiyel
E	: pil gerilimi, (V)
E°	: standart pil tersinir gerilimi, (V)
EN	: enerji, (J)
F	: Faraday sabiti, (96500 kulon/mol)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔG°	: standart koşullarda Gibbs serbest enerji değişimi, (J/mol)
ΔH	: entalpi değişimi, (J/mol)
ΔH°	: standart koşullarda entalpi değişimi, (J/mol)
i	: akım yoğunluğu, (mA/cm ²)
n	: tepkimedeki elektron sayısı
P	: basınç, (Pa)
Q	: ısı, (J)
q	: özgül ısı, (J/mol)
R	: toplam pil direnci, gaz sabiti, (Ω), (8.314 J/mol K)
ΔS	: entropi değişimi, (J/mol K)
T	: sıcaklık, (K)
W	: elektriksel iş, (J)
η	: verim, (%)
ε	: polarizasyon, (V)
α	: elektron transfer katsayısı
θ	: kristalin atom düzlemi ile gelen işın arasındaki açı (°)

Alt indisler

a	: akım
akt	: aktivasyon
anot, akt	: toplam anot aktivasyonu
anot, kon	: toplam anot konsantrasyonu
elek	: elektrik
g	: gerilim
ge	: genel
geç	: geçiş
H	: yüksek sıcaklıktaki ısı kaynağı
hid	: hidrojen
ısil	: ısil (termal)
katot, akt	: toplam katot aktivasyonu

katot, kon : toplam katot konsantrasyonu
kon : konsantrasyon
L : düşük sıcaklıktaki ısı kaynağı
L : limit akım
ohm : ohmik
pil : pil
pil, akt : toplam pil aktivasyonu
pil, kon : toplam pil konsantrasyonu
pil, tnir : tersinir pil
pil, tmez : tersinmez pil
t : teorik
th : termal
th, c : termal, karnot.
tnir : tersinir
tmez : tersinmez

Kısaltmalar

AC : Alternatif akım
ADBHYP : Alkali doğrudan borhidrür yakıt pili
ADG : Açık devre gerilimi
ADM : Anyon değişim membranı
AYP : Alkali yakıt pili
DBHYP : Doğrudan borhidrür yakıt pili
DMYP : Doğrudan metanol yakıt pili
DSBHYP : Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili
e⁻ : Elektron
EIS : Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EMK : Elektromotor kuvveti
FAYP : Fosforik asit yakıt pili
KDM : Katyon değişim membranı
MGY : Maksimum güç yoğunluğu
MERIT : Japonyada bulunan malzeme ve enerji araştırma enstitüsü
MEÜ : Membran elektrot ünitesi
MWCNT : Çok duvarlı karbon nanotüp
N : Nafyon
PEM : Polimer elektrolit membran
PEMYP : Polimer elektrolit membranlı yakıt pili
PTFE : Politetrafloroetilen
XRD : X – ışını kırınımı
TEAH : Tetraetil amonyum hidroksit
TEM : Transmisyon elektron mikroskobu
TU : Tiyoüre

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT PİLİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN VERİM ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Cenk ÇELİK

Anahtar Kelimeler: Yakıt Pili, Doğrudan Sodyum Borhidrürü Yakıt Pili (DSBHYP), Sodyum Borhidrür (NaBH_4), Oksidasyon, Hidroliz.

Özet: Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt pilleri genellikle hücrede kullanılan elektrolit türüne bağlı olarak polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), alkali yakıt pili (AYP), erimiş karbonat yakıt pili, katı oksit yakıt pili, fosforik asit yakıt pili ve doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Membran elektrolit kullanılması ve katot özellikleri ile PEMYP'ye ve DMYP'ye alkali ortam nedeniyle AYP'ye ve sıvı yakıt beslenmesi nedeniyle DMYP'ye benzerlik gösteren DSBHYP diğer yakıt pillerine göre hidrojen depolama probleminin olmaması, sıvı yakıt kullanımından dolayı emniyetli olması, elektrolitten yakıt geçişinin çok düşük olması, yüksek pil gerilimi (1.64 V) ve yüksek güç yoğunluğu (9.3 kWh/kg) gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlarından dolayı DSBHYP küçük ve taşınabilir uygulamalar için potansiyel aday olarak kabul edilir. Bununla beraber, sodyum borhidrürün üretildiği bor minerallerinin %65'inden fazlasına sahip olması nedeniyle DSBHYP Türkiye için ayrı bir önem arz etmektedir.

Teorik olarak her bir BH_4^- iyonu, oksitlenmesi neticesinde sekiz elektron üretebilir. Bununla beraber anot kısmında hidrojen oluşumundan ve katoda yakıt geçişinden dolayı BH_4^- iyonunun oksitlenmesi neticesinde kullanılan elektron sayısı sekiz elektrondan daha az olmaktadır. Hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen, sadece yakıt verimini düşürmekle kalmaz aynı zamanda sistem tasarımında bazı problemlerde ortaya çıkarır. Bu çalışmada farklı membran elektrot üniteleri (MEÜ) kullanılarak hazırlanmış DSBHYP'nin performansı üzerine işletim sıcaklığı, NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonu, katkılı (tiyoüre, tetraetil amonyum hidroksit) yakıt kullanımı, yakıt debisi, oksitleyici debisi, oksitleyici tipi, oksitleyici nemi ve katalizör yükleme oranı gibi farklı işletim şartlarının etkileri ve farklı yakıt derişimleri için deşarj kapasiteleri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde en iyi performans Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı durumda, oda sıcaklığında, %62'lik verimle elde edilmiştir.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCES OF PROCESS PARAMETERS ON DIRECT SODIUM BOROHYDRIDE FUEL CELL PERFORMANCE

Cenk ÇELİK

Keywords: Fuel Cell, Sodium Borohydride (NaBH_4), Direct Sodium Borohydride Fuel Cell (DSBFC), Oxidation, Hydrolysis.

Abstract: Fuel cells are electrochemical devices that directly convert chemical energy into electrical energy. Fuel cells are usually classified according to the type of electrolyte used in the cells as polymer electrolyte (PEMFC), alkaline (AFC), molten carbonate, solid oxide, phosphoric acid (PAFC) and direct methanol fuel cell (DMFC). DSBFC is similar to PEMFC and DMFC according to the usage of membrane electrolyte and similar to AFC because of its alkaline media and similar to DMFC according to the usage of liquid fuel. DSBFC has many advantages with respect to other fuel cells because it eliminates hydrogen storage problem, it uses liquid fuel with safety, low fuel crossover to the cathode side and it has high cell voltage (1.64 V) and high power density (9.3 kWh/kg). Due to mentioned reasons, DSBFC is considered as a potential candidate for portable and mobile applications. Nevertheless, DSBFC is specifically important for Turkey as sodium borohydride is produced from boron mines where Turkey has 65% of total World's reserves.

Theoretically, one ion of BH_4^- can generate eight electrons, however, the number of electrons utilized per ion of BH_4^- oxidized is less than eight electrons due to hydrogen evolution at anode side and fuel crossover. Hydrogen evolution due to the hydrolysis reaction during operation not only decreases the fuel utilization but also cause some problems in system design. In this study, the effects of various operation parameters like cell temperature, concentration of NaBH_4 and NaOH , using added fuels (thiourea, tetraethylammonium hydroxide), flow rate of the fuel and oxidant, oxidant type and humidity of oxidant on the performance of the DSBFC used different membrane electrode assembly (MEA) and discharge capacities of the DSBFC for different NaBH_4 concentrations have been investigated. As a result of these experimental studies, the best performance was achieved by using MEA with the Pt-Ru anode and Pt cathode with efficiency of 62 % at room temperature.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda hem büyük bir hızla gelişen ve ilerleyen sanayileşme hem de bireylerin daha iyi yaşam istekleri gibi nedenlerle enerji tüketimi önemli ölçüde artmıştır. Artan enerji ihtiyacının karşılanmasında fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğal gaz vb.) öncelikli olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yakıtların kullanımında başlıca iki sorunla karşılaşmaktadır. Birincisi bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı, diğeri ise büyük oranda fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin artmasıdır. Fosil yakıtların yanması sonucu karbondioksit (CO_2), azot (NO_x) ve kükürt (SO_x) emisyonları ciddi değerlere ulaşmıştır. Özellikle ilk petrol krizinden beri (1973) dünyada enerji perspektifi değişmiş ve birincil enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ile petrole bağımlılığın azaltılması hedeflenmiştir. İçinde bulunduğumuz yıllarda verimli ve temiz enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacın artması araştırma yapmaya ve yakıt pilinin gelişmesine büyük oranda hareket getirmiştir [1].

Kimyasal enerjinin yüksek verimle elektrik enerjisine doğrudan dönüştürülmesi şeklinde çekici elektrik üretim teknolojisini oluşturan yakıt pilleri onlarca kilowatt isteyen taşıtlardan, sadece birkaç watt gereksinme duyan diz üstü bilgisayarlar ve pilli telefonlar gibi taşınabilir ve hareketli aletlere kadar çeşitli uygulama aralıkları için geliştirilmektedir [2]. Geçtiğimiz yirmi yıl içerisinde yakıt pili teknolojilerinde kabul edilebilir bir gelişme sağlanmasına rağmen, maliyet ve bir takım teknik zorluklardan dolayı yakıt pilleri henüz yaygınlaşmamıştır [3].

Yakıt olarak hidrojen gazını kullanan polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), alkali yakıt pili (AYP) ve fosforik asit yakıt pili (FAYP) gibi yakıt pilleri elektrokimyasal reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda olmasından ve aynı zamanda yakıt verimlerinin yüksek olmasından dolayı diğer yakıt pillerine göre daha popülerdir. Bununla beraber, hidrojen gazı düşük depolama yoğunluğuna sahip olup

taşınması zordur. Bundan dolayı ekonomik verim düşüktür [4]. Hidrojen gazı ihtiyacını karşılamak üzere hidrojen depolama teknolojileri pratik ihtiyaçlar için halen geliştirilmektedir. Sıkıştırılmış hidrojen, taşıt uygulamaları için kabul edilebilir olmakla beraber düşük hacimsel enerji yoğunluğundan dolayı taşınabilir uygulamalar için uygun değildir [5]. Yakıt sistemlerinin gerekli altyapı eksikliği bu pillerin endüstriyel uygulama yollarını birçok alanda engellemiştir [3].

Ufak, taşınabilir uygulamalar için yakıt pillerinin en az yardımcı araçlarla, çevre şartlarında ve yüksek güç yoğunluğu sağlayacak şekilde çalışabilmesi beklenir. Çeşitli yakıt pili türleri arasından PEMYP düşük sıcaklıklarda iyi performans gösterirler. Bununla beraber yakıt olarak yüksek saflıkta hidrojene ihtiyaç duymaları nedeniyle yakıt beslenmesi bu pilde karşılaşılan güçlüklerden bir tanesidir. Saf hidrojen ya hidrokarbon yakıtların hidrojene dönüştürüldüğü yakıt dönüştürücü (reformer)'den ya da hidrojen depolama ortamlarından elde edilebilir. Şimdiki halde birçok yakıt dönüştürücü sistemleri ve hidrojen depolama yöntemleri ufak taşınabilir uygulamalar için hala istenildiği gibi oldukça verimli ve kullanılabilir değildir. Yakıt elde etme sürecindeki problemlerin bertaraf edilmesi nedeniyle doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) ufak taşınabilir uygulamalar için yakıt pili olarak geniş alanda kabul edilmiştir. Bununla beraber DMYP ile ilgili henüz çözülememiş olan bazı problemler vardır. Bu problemlerden ilki, metanolün hidrojene kıyasla düşük aktivitesinden ötürü PEMYP ile kıyaslandığında DMYP'nin anot performansının kötü oluşudur. DMYP'de ikinci problem, pilin katot bölmesine olan metanol geçişinden ötürü katot performansının azalmasıdır. Performansın azalması sonucunda da DMYP genellikle düşük açık devre gerilimi ve küçük güç yoğunluğu gösterir [6]. Hâlbuki paragrafın başında da belirtildiği üzere taşınabilir tüketici ürünleri ve elektrikli araçlar çalışmaları için yüksek akım yoğunluklarında güce gereksinim duyarlar. Taşınabilir uygulamalarda kullanılan DMYP'de metanolün anodik performansının zayıf oluşu sebebiyle ihtiyaç duyulan yüksek akım yoğunluğunu sağlamak üzere katalizör olarak Pt veya Pt-Ru alaşımı gibi soy metallerle fazla miktarda yükleme yapmak gerekir [6].

Metanolün, dolayısıyla DMYP'nin bu olumsuzlukları araştırmacıları özellikle taşınabilir uygulamalar için alternatif bir yakıt ve bununla beraber alternatif yakıt pili konusunda araştırmaya yönlendirmiştir [3]. Bu araştırmalar neticesinde yüksek enerji ve güç yoğunluklarından, yüksek pil gerilimlerinden (borhidrür için 1.64 V ve metanol için 1.21V) ve yüksek hidrojen içeriklerinden dolayı alkali ortamda bulunan borhidrürler yakıt pilleri için potansiyel yakıt olarak görölmektedir [7].

Metanolün aksine bir başka sıvı tipli yakıt olan borhidrürün (MBH_4 , M: L, Na, K) sulu çözeltisi yüksek reaktiviteye sahip olduğundan dolayı ufak taşınabilir uygulamalarda istenen büyük güç yoğunluğunu sağlamak üzere anodik reaksiyonunun katalizörü olarak Ni ve Cu gibi soy olmayan metallerin kullanımı yeterlidir. Metanol ile aynı enerji yoğunluğuna sahip olan borhidrürün daha yüksek pil gerilimi ve güç yoğunluğu ortaya çıkaracağı beklenir [6]. Saf metanolün enerji yoğunluğu 6.2 kWh/kg iken katı sodyum borhidrürün enerji yoğunluğu 9.3 kWh/kg dır [8].

Bu çalışmada, yakın gelecekte hayatımızın birçok alanında söz sahibi olacak yakıt pillerinin bir çeşidi olan ve yakıt olarak tüm dünyadaki rezervlerin yaklaşık %65'inden fazlasına sahip olan Türkiye'deki bor madeni ürünü olan sodyum borhidrür çözeltisinin doğrudan kullanılmasıyla çalışan doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili düzeneği laboratuvar boyutunda kurulmuş ve performansını etkileyen parametreler çalışılmıştır.

Tezin ikinci bölümünde sodyum borhidrürün yakıt pillerinde kullanımı, üçüncü bölümde DSBHYP ile ilgili literatür araştırması bulunmaktadır. Dördüncü bölümde DSBHYP'nin termodinamiği incelenmiş olup, beşinci bölümde deneysel altyapı anlatılmıştır. Son olarak da yapılan deneyler ışığında elde edilen sonuçlar altıncı ve yedinci bölümlerde tartışılmış ve sekizinci bölümde de bundan sonra DSBHYP ile ilgili yapılabilecek araştırmalar konusunda önerilerde bulunulmuştur.

BÖLÜM 2. SODYUM BORHİDRÜRÜN YAKIT PİLLERİNDE YAKIT OLARAK KULLANIMI

1930'lu yılların sonlarında ve 1940'lı yılların başlarında Chicago Üniversitesindeki araştırmacılar yeni borhidrür bileşikleri üretmişlerdir. Bu yeni uçucu bileşikleri elde ederek savaş etkisini desteklemek istemişlerdir. Sonucunda uranyum borhidrür uranyum heksafloride alternatif olarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Amerikan ordusu işaret balonları için üretilen hidrojenin potansiyel kaynağı olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) ile ilgilenmiş ve çeşitli araştırmacılar onu roket motorları için potansiyel yakıt olarak incelemişlerdir. Bugünlerde NaBH_4 öncelikle organik kimyasal bileşiklerin sentezinde indirgeyici ve kâğıt üretiminde beyazlatıcı madde olarak kullanılmakla beraber füze yakıtlarında katkı maddesi, yüksek enerjili jet motorlarında ve roketlerde yakıt ve saf hidrojen kaynağı olarak da kullanılmaktadır [9,10].

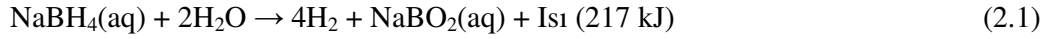
Ayrıca Ruslar uzaya ilk uydularını gönderdiklerinde, kullandıkları roket yakıt teknolojisi, şu anda da çok ciddi stratejik öneme sahip olan sodyum borhidrür teknolojisiydi, hatta Rusya'ya bu teknoloji için gerekli olan bor o zaman Türkiye'den satın alınmıştı (Ruslar toprağın altında olan kendi bor rezervlerinin farkına daha sonra varmıştır; buna karşın dünyanın bor rezervlerinin 2/3'sine sahip olan Türkiye'nin yataklarının çoğu yüzeye sıfır mesafededir); bundan kısa bir süre sonra A.B.D de bu teknolojiyi kazanmasını bilmiş ve roketlerinde şu anda konvansiyonel bir teknoloji olan aynı sistemi kullanmıştır [11].

Bununla beraber sodyum borhidrür çözeltisi yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılabilir. Yakıt olarak kullanılan borhidrür çözeltisi, yakıt pili bloğunda soğutma bölümlerine gerek kalmaksızın yakıt pilini soğutmak için ısı değiştirici ortam olarak da görev yapabilir [12].

Sodyum borhidrürün yakıt pillerinde yakıt olarak kullanıldığı iki tip yakıt pili sistemi vardır. Bunlar aşağıda sıra ile açıklanmıştır.

2.1. Sodyum Borhidrürün Dolaylı Kullanımı (Dolaylı Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili)

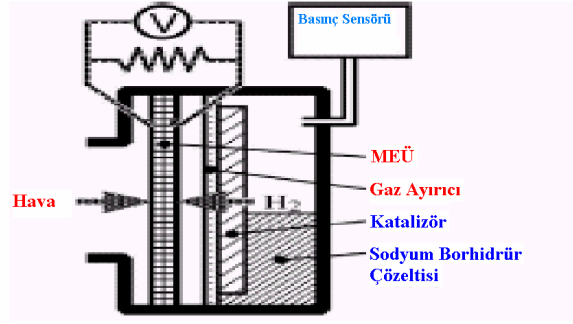
Bu sistemde alkali ortamda bulunan konsantre sodyum borhidrür çözeltisi katalitik jeneratör içerisinde Eşitlik 2.1'de gösterilen hidroliz reaksiyonu gereğince suyla tepkimeye girerek H₂ üretir.



NaBH₄ çözeltisi NaOH ile beraber kimyasal olarak kararlı halde bulunur ve ortam şartlarında önemli miktarda H₂ üretmez. NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu sadece seçilmiş katalizörlerin olduğu ortamda oluşur. Reaksiyon hızları 0°C'ye kadar katalizörlerle kolaylıkla kontrol edilebilir. Böylece güvenli, yüksek saflıkta hidrojen üretilir. H₂ üretimi için önerilen birçok geleneksel katalizörlerden Ru bazlı olanlar en etkin olarak bilinir. Hidroliz reaksiyon ürünü NaBO₂ çevreye karşı güvenlidir ve geri dönüşümü yapılabilir.

Üretilen hidrojen daha sonra gaz halinde yakıt olarak PEMYP'de elektrik üretilmesi için kullanılır. PEMYP'de gerçekleşen tepkimeler şu şekildedir:





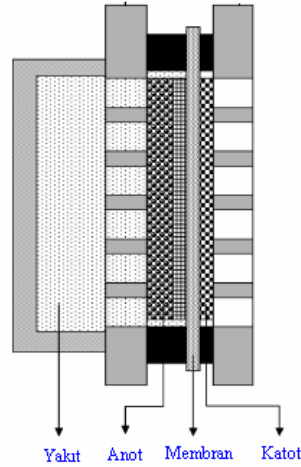
Şekil 2.1: Dolaylı sodyum borhidrüllü yakıt pilinin şematik gösterimi [13].

Şekil 2.1’de şematik resmi görülen dolaylı sodyum borhidrüllü yakıt pili sisteminde gerektiği kadar H_2 üretilir. Ortamda bulunan su buharı ile sistemde kullanılan proton değişim membranı nemlendirilir. Katotta üretilen su $NaBH_4$ çözeltisi içerisine yollanabilir.

Yapılan çalışmalar neticesinde oda sıcaklığında $NaBH_4$ hidrolizi %5–25 $NaBH_4$ ve %1–10 $NaOH$ ile başarılmıştır. Bu şartlar altında 0.1– 0.3 kW/g (katalizör) üretimi için 2800 ml H_2 /dak.g(katalizör) gerekir. Dolayısıyla ortalama reaksiyon hızı 2800 ml H_2 /dak.g(katalizör) kabul edilirse, 22 °C’de %100 reaksiyon dönüşümünde ulaşım uygulamaları için 77.5 kW’lık PEMYP’de 230–780 g katalizöre ihtiyaç vardır [9].

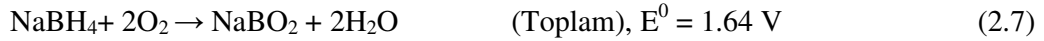
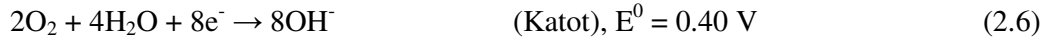
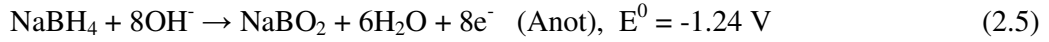
2.2.Sodyum Borhidrürün Doğrudan Kullanımı (Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Pili (DSBHYP))

DSBHYP yakıt olarak, sıvı fazdaki sodyum borhidrür çözeltisinden istifade edilerek enerji üreten bir yakıt pili çeşididir. DSBHYP’nin geleneksel yakıt pillerinden farkı yakıt olarak sulu çözelti içerisine sodyum borhidrür koyulmasıdır. Çalışma prensibi bakımından DMYP’ye benzemekle beraber ondan farklı olarak enerji kaynağı metanol yerine sodyum borhidrürdür. Yakıt olarak gaz hidrojen yerine bor hidrür kullanılan metodun birçok avantajları vardır. Her şeyden önce depolama problemi çözülmüş olup hareketli uygulamalar için, tehlikeli yüksek basınç silindirleri veya sıvı hidrojen durumu için soğutulmuş enerji tüketim aparatları gibi özel aletlere gerek kalmamıştır [14]. Şekil 2.2’de DSBHYP şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.2: Doğrudan sodyum borhidrüllü yakıt pilinin şematik gösterimi [2].

Bu yakıt pili sisteminde yakıt olarak kullanılan NaBH_4 çözeltisi ya anot bölgesine kesikli olarak doldurulur ya da sürekli olarak beslenir. Elektrik üretimi aşağıda verilen reaksiyonlara göre gerçekleşir:



DSBHYP sisteminde yakıtın çözelti halinde kullanılması dolayısıyla yakıt modifikasyonu ve yakıt işlemeye gerek kalmaması, ucuz elektrokatalizörlerin kullanılabilirliği, yakıt pili modülünde soğutma yüzeylerine gerek olmaması, nemlendiricinin elimine edilebilir olması, pil çalışmasının kolayca başlatılabilmesi gibi bir takım avantajlar vardır [9].

DSBHYP sisteminin ilk kullanım örneği Japonyada bulunan Malzeme ve Enerji Araştırma Enstitüsü (MERIT) tarafından 2005 yılı içerisinde sunulmuştur.

Sodyum borhidrürün dolaylı olarak ve doğrudan kullanıldığı her iki tip yakıt pili karşılaştırıldığında maliyet analizi şu şekilde yapılabilir: 1Wh için 0.01386 \$ (dolaylı

sodyum borhidrür yakıt pili), 0.0097 \$ (8e⁻- DSBHYP), 0.01294 \$ (6e⁻- DSBHYP) dır [36].

20 W'lık güç üretimi için dolaylı sodyum borhidrür yakıt pilinin toplam maliyeti 24 \$ dır. Diğer taraftan MERIT' teki araştırmacılar diz üstü bilgisayar için 20 W'lık DSBHYP'yi 2006 yılı içerisinde 90\$'a satmayı planlamaktalar [9].

Laboratuarlardaki borhidrür yakıt pilleri ile ilgili çalışmalarda umut verici sonuçlara rağmen Kuzey Amerika ve Avrupa'daki ticari aktiviteler sürpriz bir şekilde yetersizdir. Kuzey Amerikada dolaylı borhidrür yakıt pilinin gelişimi öne çıkarılmakta ve bu çalışmalar Millenium Cell Inc tarafından yürütülmekte olup ortakları tarafından hidrojen üreteçleri ve farklı ölçeklerdeki PEM yakıt pilleri geliştirilmektedir [8].

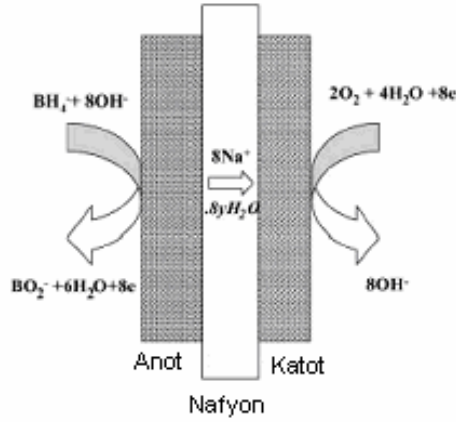
MERIT Ltd, doğrudan borhidrür yakıt pilini birçok uygulama için geliştirmeyi amaçlamaktadır. Dizüstü bilgisayarlarda güç üretimi için 20 W'lık ürünlerini yakın zamanda marketlerde sergilemişler ve aynı zamanda henüz ilan edilmemiş 400 W'lık üniteyi başarılı olarak test etmişlerdir. Aynı zamanda İngiltere de QinetiQ Ltd iş uygulamaları için altın katalizli anodun kullanıldığı doğrudan borhidrür mikro yakıt pillerini geliştirmişlerdir. İsrailde Medis, doğrudan borhidrür yakıt pillerini ticarileştirmekte ve bu pili başlangıç olarak askeri uygulamalar ve taşınabilir elektronik ürünler için geliştirmeyi amaçlamaktadır [8].

Borhidrürün reaktif olması ve Pt gibi katot katalizörlerin aynı zamanda anot reaksiyonu için aktif olması dolayısıyla kimyasal kısa devreyi önlemek amacıyla yakıtı katottan ayırmak gereklidir. Yakıtın katotla temasını önlemek ve aynı zamanda iyonların geçişine olanak sağlamak için iyon değişim membranları veya asbest matrix içeren elektrolit kullanmak mümkündür [2].

Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri bünyesinde kullanılan elektrolite göre temel olarak katyon değişim membran (KDM)'lı DSBHYP, anyon değişim membran (ADM)'lı DSBHYP ve membransız DSBHYP olmak üzere 3'e ayrılır.

2.2.1. KDM'li DSBHYP

DSBHYP sisteminde elektrolit olarak katyon değişim membranı kullanıldığı zaman yük taşıyıcı iyon olarak anottan katoda transfer olan Na^+ iyonu kullanılır (Şekil 2.3) [9].



Şekil 2.3: DSBHYP’de KDM kullanılması durumundaki elektrot reaksiyonları ve kütle transfer prosesleri [2].

Her iki membranın kullanılması durumundaki DSBHYP’nin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. BH_4^- geçişi açısından KDM’li DSBHYP sistemi ADM’li olana göre daha verimlidir. Çünkü ADM kullanıldığı zaman bir anyon olan BH_4^- OH^- iyonuyla beraber membrandan kolaylıkla geçebilir [9].

KDM olan nafyon membranlar iki nedenden dolayı tercih edilir. Birincisi, bir anyon olan BH_4^- ’ün geçişine gösterilen direnç hususunda ADM’den daha etkilidirler. İkincisi, kuvvetli alkali ortamlarda ADM’lerden daha fazla mekanik ve kimyasal dayanım gösterirler [2].

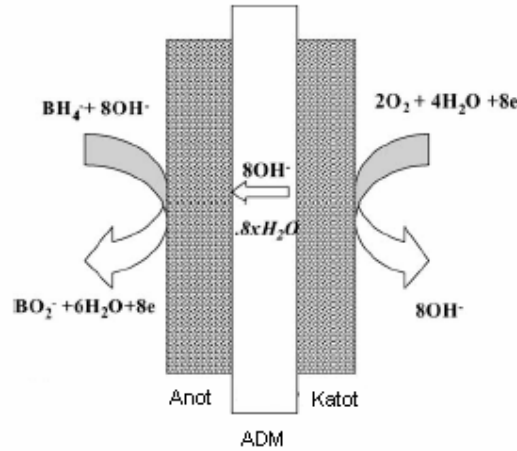
Bununla beraber KDM kullanıldığında pilden akım geçtiği zaman 1 mol borhidrürün oksidasyonu, 8 mol sodyum iyonunun membrandan geçmesine ve geçen Na^+ iyonlarının katotta hidroksit iyonuyla birleşmesi sonucunda katotta NaOH oluşumuna eşlik eder. Bu durum katolitteki NaOH’i artırırken anolitteki NaOH’i azaltır. Pilin uzun vadeli işletim periyodu için NaOH’in katolitten anolite transfer süreci olması gerekir. Bunu başarmak güçtür. Ayrıca yakıt pili çalışırken borhidrür

anolitindeki alkali konsantrasyonundaki azalma borhidrürdeki dengenin azalmasına ve düşük verimli yakıt kullanımına eşlik eder. Bu da KDM'nin dezavantajı olarak gösterilebilir [8].

2.2.2. ADM'li DSBHYP

Borhidrürler sadece alkali ortamda dengeli olduğundan yakıtı katottan ayrı tutmak ve hidroksit iyonlarının transferine olanak sağlamak amacıyla membran olarak anyon değişim membranı (ADM)'nin kullanılması doğaldır [2].

Elektrolit olarak KOH veya anyon değişim membranı (ADM) kullanıldığı zaman yük taşıyıcı iyon olarak katottan anoda transfer olan OH^- iyonu kullanılır [9].



Şekil 2.4: DSBHYP'de ADM kullanılması durumundaki elektrot reaksiyonları ve kütle transfer prosesleri [2].

Birçok ADM alkali ortamda kararlı değildir. Perfluorinated ADM'nin yüksek işletim maliyetinden dolayı geniş üretim alanı yoktur. Şu an marketlerde %5'in üstündeki hidroksit konsantrasyonlarında kararlı hiçbir ADM yoktur. Düşük hidroksit konsantrasyonunun kullanımı hidroliz reaksiyonuyla borhidrür kaybını artırır [8].

ADM kullanıldığı zaman her nasılsa katot tarafı su bakımından eksik kalır ve reaktant olarak, aynı zamanda da elektroosmotik drag için gerekli olarak kabul edilen

su ile elektrolit nemlendirilemez. Diğer taraftan nafyon membran kullanıldığı zaman katot tarafı su ve elektrolitçe zengindir. Bundan dolayı aynı Şartlar altında nafyon membran kullanan DSBHYP'nin ADM'li olana göre daha iyi performans sağlaması beklenir [2].

2.2.3. Membransız DSBHYP

Elektrokimyasal teknolojide pillerin membransız (veya herhangi bir ayırıcısız) olarak çalıŐtırılması ideal bir durumdur. Membranlar pahalıdır, seçici iyon transferi asla %100 başarıyla sağlanmaz ve membran pil tasarımını önemli bir biçimde karmaŐıklaŐtırır. Bununla beraber patlama kazaları ve yakıt kaybının kabullenilemezliği yüzünden hem anot hem de katotta girdiler/ürünler etkileŐimini azaltmak için membranlı yakıt pilleri gereklidir. Borhidrürün aynı türden çözelti içerisinde oksijenle tepkime vermemesinden dolayı oksijen katot katalizörünün ne borhidrürün oksijenle reaksiyonu ne de borhidrürün hidrolizini katalizlememesi sağlanabilirse bölünmemiŐ borhidrür yakıt pilleri mümkün olmuş olur. Buna mukabil hidroksit hususunda denge sağlanabilir [8].

Yakıt pilinin maliyet, boyut, güç yoğunluğu konularındaki yararlılığını artırmak için poroz anot ve katot elektrotlara doğru hava akıŐıyla beslenen NaBH₄ zeltisinin olduğu compact mixed-reactants (CMR) yakıt pili isimli membransız benzer bir sistem Generics Group Ltd tarafından önerilmiştir [8].

BÖLÜM 3. TEORİK BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

3.1. DSBHYP Konusunda Günümüze Kadar Yapılan Çalışmaların Genel Hatlarıyla İrdelenmesi

1960'larda borhidrürler anodik yakıt olarak ilgi çekmeye başlamıştır. Birçok çalışma sadece borhidrürlerin farklı elektrot katalizörler üzerindeki anodik davranışı hakkındaki araştırmalarla sonuçlanmıştır [3]. Bu çalışmalar tarihsel sıra ile aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

1962 yılında yapılan çalışmada Inding ve Snyder gözenekli Ni anot (porozite oranı % 80) kullanmışlar ve 75°C'de, %20ağ NaOH – %6ağ NaBH₄ çözeltisinde BH₄⁻ oksidasyonunun polarizasyon davranışının umut verici olduğunu açıklamışlardır. Akım yoğunluğu 200 mA/cm² olan anodun gerilimi Hg/HgO'ya karşı (yani, -0.2 V_{SHE}) yaklaşık olarak -1.125 V olarak ölçülmüştür [15].

1965 yılında yapılan bir başka çalışmada Jasinski, KBH₄ oksidasyonu için Pt, Pd ve Ni₂B elektrotları sadece polarizasyon davranışlarına göre değil aynı zamanda doğrudan yakıt pili performanslarına göre incelemek amacıyla elektrokatalitik aktivitelerini kıyaslamıştır. Bu bağlamda Jasinski Pt katot ve Pt, Pd ve Ni₂B'dan yapılan anot ile KBH₄/O₂ pilini test etmiştir. Ni₂B anot (etkin yüzey alanı 25-30 m²/g), Pt katot ve asbest ayırıcı ile %2ağ KBH₄ - %25ağ KOH çözeltisinden oluşan KBH₄/O₂ yakıt pilinin işletim gerilimi 45°C'de 100 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.95 V, benzer şartlar altında fakat Pt anot kullanıldığında (katalizör yüklemesi 9 mg/cm²) 0.87 V olarak bulunmuştur. Her iki çalışmada da, anodik hidrojen oluşumunun kıyaslanması hususunda, BH₄⁻ oksidasyon eşitliği (3.1) temel alınarak hesaplanan kulon verimi sırasıyla, sinterlenmiş Ni üzerinde %40-49 ve Ni₂B olması durumunda ise %70 olarak hesaplanmıştır. Anotla katot bölmelerini ayırmak için asbest membran kullanılması ve yaygın elektrolit (asbest membran) içinde yakıtın var oluşundan dolayı katot performansının azalmasına rağmen borhidrür

kullanan yakıt pilinin H₂ kullanılandan daha fazla performansa sahip olduğu tespit edilmiştir. Jasinski, bu azalmanın elektrolit membran kullanılarak dengelenebileceğini önermiştir. Düşük akım verimi ve buna eşlik eden H₂ oluşumu borhidrürün dört elektronlu oksidasyonu ile ifade edilmiştir [15].



Japon grup M. Kubokowa ve diğ. (1968) Pt ve Pd elektrokatalizörleri C ve Ni yüzey üzerindeki yüksek yüzey alanlı formlarında yeniden test etmişler ve Pt'in daha fazla negatif açık devre gerilimi verdiğini açıklamışlardır. Sinterlenmiş gözenekli Ni tabaka üzerinde katalizör olarak Pt kapladıkları vakit 50–200 mA/cm² aralıklarındaki akım yoğunluklarında borhidrür oksidasyonu neticesindeki kullanılabilir elektron değerinin 6e⁻'nu geçtiğini bulmuşlardır [8].

Y. Okinsaka (1973) 0.2 mol/dm³ KOH içerisindeki düşük konsantrasyonlu borhidrürün altın elektrotlardaki oksidasyonlarını incelemiştir.

1960'larda umut verici sonuçların açıklanmasına rağmen, muhtemelen borhidrürlerin yüksek fiyatlarından ötürü araştırmacıların borhidrür yakıt pili konusundaki araştırmaları uzun bir müddet devam etmemiştir. Borhidrür yakıt pilinin araştırılması ve geliştirilmesi hususunda basılmış yayınlara bakıldığında çalışmalara yaklaşık 30 yıllık ara verilmiş olduğu anlaşılmaktadır [2,5].

Son zamanlarda Amendola ve diğ. (1999) verimli gaz difüzyon elektrodu olan hava katodunun, yüksek yüzey alanlı karbon üzerine bindirilmiş % 97Au-%3 Pt alaşımli anottan anyon değişim membranıyla ayrıldığı borhidrür yakıt pili üzerine araştırmalar yapmışlar ve bu kapsamda membranların verimli bir şekilde OH⁻ iyonunun taşınmasını sağladığını ve eş zamanlı olarak BH₄⁻ taşınmasını bloke ettiğini göstermişlerdir. 70°C'de, 158 mA/cm² akım yoğunluğunda maksimum güç yoğunluğu 63 mW/cm² olarak ve oda sıcaklığında özgül enerji >180 Wh/kg ve güç yoğunluğu >20 mW/cm² olarak bulunmuştur. Oksitlenen BH₄⁻'ün her bir molekülü için kullanılan elektron sayısı BH₄⁻ oksidasyonunun kullanım verimini göstermiştir. Bu çalışmada elektron sayısı yaklaşık 6.9 olarak bulunmuştur. Bununla beraber BH₄⁻

geçiş olayı tamamen önlenememiştir. Çünkü BH_4^- anyon olduğu için kolayca ADM'den geçmiştir. Geliştirilmiş oksidasyon katalizörleri (örneğin üçlü metal alaşımları) ve OH^- ileten (BH_4^- 'ü reddeden) membranların gelişmesi ile performans artırımının sağlanabileceği sonucuna varmışlardır [5, 7, 15].

Bir diğer güncel yaklaşım Z. P. Li ve diğ. (2003) tarafından önerilmiştir. Çalışmalarında taşınabilir uygulamalarda kullanılan yakıt pilinde yakıt olarak borhidrür kullanılmaya olanağını araştırmışlardır. Anot malzemesi olarak Ni metal hidrür (MH) pillerindeki yüksek performansından dolayı soy metaller yerine Zr-Ni hidrojen depolayan alaşım ($\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{V}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}$) kullanılmıştır. Alaşımın sadece katalizör olarak çalışması değil aynı zamanda işlem esnasında açığa çıkan hidrojeni absorblaması da beklenilmiştir. Borhidrür geçişine karşı membranın geçiş direncini geliştirmek için anotla katot bölmelerini ayırmak amacıyla asbest membran ve anyon değişim membranı yerine katyon değişim membranı olan nafyon membran kullanılmıştır. Anyon olan BH_4^- 'ün katyon değişim membranından geçmesinin zor olduğu düşünülmüştür. Elektrot reaksiyonları sırasında BH_4^- OH^- ile BO_2^- , H_2O ve anotta serbest elektronlar oluşturmak üzere tepkimeye girer; bu arada katotta da OH^- oluşumu için oksijen H_2O ile reaksiyona girer. Elektrolit olarak Na^+ formunda nafyon membran kullanılan bu pil için, Jasinski'nin ve Amendola'nın pillerinden farklı olarak katyon Na^+ 'un elektrolit içinde yük taşıyıcı olarak OH^- dan daha fazla iş yaptığı tespit edilmiştir. Maksimum güç yoğunluğu Amendola ve diğ.'den daha fazla olarak, 70°C 'de 300 mA/cm^2 'de 150 mW/cm^2 şeklinde elde edilmiştir. Bununla beraber hidrojen absorblayıcısı Zr-Ni alaşımı kullanılmasına rağmen, hidrojen oluşumu ve bundan dolayı yakıt kullanımının düşük oluşu büyük bir problem olarak göz önüne alınmıştır. Nafyon 117 yüksek borhidrür geçiş direnci, sonucunda da iyi pil performansı göstermiştir. Katot polarizasyonun, anot polarizasyonu ile kıyaslandığında pil geriliminin düşüşü için ana neden olduğu saptanmıştır [5, 7, 15].

Z. P. Li ve diğ.'nin yaptığı bir diğer çalışmada (2003), yakıt pili, yakıt olarak alkali borhidrür çözeltisi kullanılarak çalıştırılmıştır. Özgül ağırlık, özgül viskozite ve borhidrür çözeltisinin erime noktası değerleri belirlenmiştir. Düzenli bir şekilde NaBH_4 konsantrasyonunun artmasıyla özgül ağırlığın azalmakta fakat viskozitenin

artmakta olduğu görülmüştür. Test hızında borhidrür çözeltisinin %11ağ NaBH₄ - %20ağ NaOH içerdiği durumda düşük erime noktası -68°C olarak elde edilmiştir. NaBH₄ ve NaOH çözeltilerinin pil ve elektrot polarizasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. NaBH₄ konsantrasyonunun artması sonucu anot performansının biraz arttığı, buna karşın BH₄⁻ geçişinden dolayı açık bir şekilde katot polarizasyonunun artması nedeniyle pil polarizasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Nernst's eşitliğine göre NaOH konsantrasyonunun artmasının anot için avantajlı iken katot polarizasyonu için dezavantajlı olduğu ortaya konulmuştur. Esas itibariyle pil reaksiyonu NaBH₄ + 2O₂ = NaBO₂ + 2H₂O'na göre pil polarizasyonunun NaOH çözeltisi ile hiçbir ilgisi olmamakla beraber deneysel sonuçlar yüksek akım yoğunluğunda yüksek konsantrasyonlu NaOH çözeltisinin pil polarizasyonunu arttırdığını (viskozite artışı ile yük taşıyıcısı (Na⁺)'nın hareket edebilme yeteneği azaldığından) göstermiştir [7].

Bin Hong Liu ve diğ.'nin 2003 yılında yayımlanan çalışmasında, borhidrürün nikel elektrot üzerindeki oksidasyonuna çalışılmıştır. Açık devre geriliminin BH₄⁻ konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen potansiyelinden oldukça negatif olmak üzere yaklaşık 0.15-0.2 V olduğu görülmüştür. Polarizasyon ölçümlerinin sonuçları BH₄⁻ / Ni sistemi için yüksek güç yoğunluğunun elde edilebileceğini göstermiştir. Bununla beraber Ni elektrot üzerindeki gerçek anodik reaksiyon ideal sekiz elektron prosesli yerine dört elektronlu olup eğer oluşan gaz başka bir sistemde kullanılmazsa kulon veriminin %50'den fazla olmayacağı ifade edilmiştir. Detaylı araştırmalar hidrojen gazının sadece hidroliz reaksiyonundan değil aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyondan da üretildiğini göstermiştir [3].

Bin Hong Liu ve diğ.'nin 2004 yılında yapmış olduğu çalışmada borhidrür yakıtlı yakıt pilleri için uygun elektrot malzemesinin etkin bir biçimde geliştirilmesi amacıyla Ni, Raney Ni, Pd, Pt, Cu, Au gibi elektrokatalizör üzerinde alkali borhidrürün anodik performansı çalışılmıştır. Testler açık devre gerilimleri (ADGs), polarizasyon performansları ve hidrojen oluşum davranışlarını incelemek üzere üçlü elektrot sisteminde yapılmıştır. Açık devre geriliminin borhidrür konsantrasyonuna bağlı olduğu ve aynı zamanda elektrokatalizörden etkilendiği bulunmuştur. Farklı elektrokatalizörler üzerindeki borhidrürlerin farklı hidrojen oluşum davranışları

gösterdiği ve hidrojen oluşum hızı ile anot akımı arasındaki ilişkinin sadece borhidrür konsantrasyonuna değil aynı zamanda elektrot malzemesine bağlı olduğu görülmüştür. Buna göre Ni elektrot daha negatif açık devre gerilimi ve düşük polarizasyon ile iyi anot performansı göstermiş olmasına karşın borhidrürün yarısının hidrojen gazına dönüşmesinden dolayı reaksiyon $4e^-$ lu olarak bulunmuştur. Aynı şartlarda Pd ve Pt elektrotlarda yüksek verimlere ulaşılmıştır. Elektrokatalizör çeşidi ve borhidrür konsantrasyonu gibi reaksiyon şartlarına bağlı olarak borhidrürlerin farklı elektrotlar üzerindeki anodik davranışlarının çoklu adım prosesi şeklinde farklı reaksiyon yollarına sahip olabilmesi ihtimali vurgulanmıştır [6].

Lee ve diğ. anot katalizör olarak $ZrCr_{0.8}Ni_{1.2}$ alaşımı (Laves faz alaşımı AB_2) kullandıklarını açıklamışlardır. Bununla beraber borhidrür çözeltisinden üretilen hidrojenin $ZrCr_{0.8}Ni_{1.2}$ tarafından depolandığı ve sonra depolanan hidrojenin elektrik üretilmesi için elektrokimyasal olarak oksitlendiği adım adım elektrik üretim mekanizmasını düşünmüşlerdir [5].

Lianbang Wang ve diğ. tarafından 2004 tarihinde yapılan çalışmada, anodik malzeme olarak Au, Pt ve Pd gibi soy metaller yerine hidrojen depolayan AB_5 türü alaşımlar kullanan borhidrür yakıt pili incelenmiştir. $L_mNi_{4.78}Mn_{0.22}$ (L_m , La zenginleştirilmiş karışık metal) alaşımının hem pilin işletim prosesi, hem de hidrojen üretim prosesinde yüksek elektrokimyasal katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. İşletme akım yoğunluğunun yükselmesiyle hidrojen üretim hızının yükseldiği tespit edilmiştir. Bununla beraber işletme akım yoğunluğu yükseldikçe anot üzerinde yakıtın elektrokimyasal oksidasyon hızının rekabet halindeki yan reaksiyonun hızından daha hızlı bir şekilde yükselmesinden dolayı, aynı zamanda, yakıt (KBH_4 -KOH çözeltisi) kullanım oranının da arttığı gözlenmiştir [16].

Ramanujam K. Raman ve diğ.'nin 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada doğrudan borhidrür yakıt pillerinde oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullanılması durumunda $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1.2 V 'luk pil geriliminde 350 mW/cm^2 'lik güç yoğunluğuna ulaşıldığı belirtilmiştir. Doğrudan borhidrür yakıt pillerinde oksitleyici olarak hidrojen peroksit gibi sıvı girdilerin kullanılmasının pildeki karmaşıklığı önlemek ve maliyeti azaltmak gibi mühendislik problemlerini çözmesi yanında, pilin denizaltı

uygulamaları gibi doğal hava akışının sınırlı olduğu yerlerde de çalıştırılabilmesi sonucu pile geniş uygulama alanları sağladığı belirtilmiştir [17].

Jin-Ho Kim ve diğ. tarafından yapılan çalışmada (2004), alkali çözelti içerisindeki NaBH_4 'ün elektrooksidasyonuna dayanan doğrudan sıvı yakıt pillerinin karakterizasyonu iyi bir şekilde belirtilmiştir. DBHYP için anot katalizör olarak karbon destekli ve desteksiz Pt'nin karşılaştırılmalı çalışması yapılmıştır. Katalizör yüklemesinin, bağlayıcı içeriğinin, yakıt konsantrasyonunun ve NaBH_4 çözelti pH'ının anot karakteristikleri ve pil performansı üzerine etkilerine çalışılmıştır. $7\text{mg}/\text{cm}^2$ desteksiz katalizörün (oda sıcaklığında ve havayla temas durumunda) maksimum güç yoğunluğu $44.2\text{ mW}/\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Pil performansı, $1.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ karbon destekli Pt anot katalizör kullanılması ile $6\text{ mg}/\text{cm}^2$ desteksiz Pt anot katalizörün kullanıldığı durumla mukayese edilmiştir. Buna göre karbon destekli katalizörlerin daha fazla etkili ve desteksiz katalizörlere göre daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Enerji yoğunluğundan (teorik kapasite ölçülen kapasiteye göre 5880) desteksiz ve karbon destekli Pt katalizörlerin kulon verimleri sırasıyla %62.3 ve %68.1 olarak hesaplanmıştır. DBHYP, geleneksel yakıt pillerinden daha iyi performanslı olarak geliştirilmiştir. Pil performansını ilerletmek için anot mikro yapısını değiştirmek ve NaBH_4 'ün elektrooksidasyonu üzerine etkili katalizörler geliştirmenin gerekli olduğu önerilmiştir [4].

Elod Gyenge'nin 2004 yılında yapmış olduğu çalışmada, güç üretimi konusunda diğer pillerle ilgili (örn H_2 ve CH_3OH) çalışmalarla kıyaslandığında borhidrür yakıt pilinin gelişimi hususunda daha az yoğun araştırma yapılmasından dolayı BH_4^- oksidasyonunun karmaşık kinetik yönünün, elektrot malzemesi ve pH'ın fonksiyonu olarak incelenmesine doğru yönlendiği belirtilmiştir. Bu çalışmada BH_4^- 'ün 2M NaOH içinde, Pt ve Au (yani hidrojen gazının çıkmasına eşlik eden BH_4^- 'ün hidrolizi için katalitik ve katalitik olmayan elektrotlar) üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonu döngüsel voltametri, zamansal teknikler (yani potansiyometri, amperometri, kulometri) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile çalışılmıştır. Pt olması durumunda hem BH_4^- 'ün H_2 ortaya çıkardığı katalik hidrolizi (daha sonra maksimum gerilimi Ag/AgCl , KCl_{STD} 'ye karşı -0.7 ile -0.9 V arasında olan elektrooksidasyon tarafından izlenir) hem de daha çok pozitif gerilimde yani -0.15 ve

-0.05 V arası BH_4^- 'ün doğrudan oksidasyonundan etkilendiği bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada katkı maddelerinin, borhidrürün elektrokimyasına etkisi incelenmiştir. Tiyüenin (TU, 1.5×10^{-3} M) Pt üzerindeki BH_4^- 'ün elektrooksidasyonu ile birleştirilen katalitik hidrolizi için etkili bir inhibitör olduğu anlaşılmıştır. Bundan dolayı TU bulunduğu zaman, pik gerilimi -0.2 ve 0 V iken sadece BH_4^- 'ün doğrudan oksidasyonu gözlenmiştir. TU'nin BH_4^- 'ün kullanım verimi ve katalitik anot kullanan doğrudan borhidrürlü yakıt pilinin kulon verimini (elektrik akım verimi) iyileştirebileceği fikri önerilmiştir. Günümüz çalışmalarının amacının elektrokimyasal teknikler (döngüsel voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri, kronokulometri ve kronopotansiyometri)'in bir çeşidini kullanarak BH_4^- 'ün Pt ve Au üzerindeki oksidasyonunun ve ayrıca doğrudan borhidrür yakıt pilinin performansının potansiyel olarak ilerlemesi açısından TU ve dörtlü amonyum iyonları (X_4NOH şeklinde, örn: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$) gibi katkı maddelerinin minimize edilen Pt üzerindeki anodik hidrojen oluşumuna etkisinin incelenmesi olduğu belirtilmiştir [15].

A.Verna ve diğ. (2004)'nin yapmış olduğu çalışmada, döngüsel voltametri kullanılarak ve katotta tüketilen oksijenin hacmi ölçülerek alkali ortamdaki mangan dioksit, katotta oksijen indirgeme reaksiyonu ve aynı zamanda akıcı alkali elektrolit yakıt pilinde standart Pt/Ni anodu ile mangan dioksit katodun performansı çalışılmıştır. Oksitleyici olarak hava, yakıt olarak metanol, etanol, sodyum borhidrür (1 M), elektrolit olarak da 3 M KOH kullanılmıştır. Yakıt pilinin performansı açık devre gerilimi ve akım-gerilim karakteristikleri açısından ölçülmüştür. Oksijen indirgenmesi sırasında dört elektron yolu mekanizmasını öneren döngüsel voltammogramdaki tek pik öne çıkmıştır. Bu, farklı yakıtlar için oksijen tüketim verilerinden istifadeyle MnO_2 katodunda tepkimeye giren oksijenin her bir molekülüne katılan elektron sayısı hesaplanarak doğrulanmıştır. Bu sonuçlar, yakıt pilinin güç yoğunluğunun bir limite kadar MnO_2 yüklemesiyle arttığını ancak sonra daha fazla yükleme ile azaldığını göstermiştir. Üç farklı yakıtın her biri için maksimum güç yoğunluğu $3 \text{ mg/cm}^2 \text{ MnO}_2$ 'de elde edilmiştir. Bu çalışmada, katot katalizör olarak mangan dioksidin kullanımıyla hareketli elektrolit tasarımındaki alkali yakıt pili sistematik olarak çalışılmıştır. Hareketli alkali elektrolit tasarımı kullanılarak bu yakıt pillerinde CO_2 'in ortamda karbonat oluşumuyla ilgili

dezavantajdan zarar görmesi probleminin çözülebileceği önerilmiştir. Elektrolitin hareketli olmasıyla tekrar işlenilip çevrime yeniden katılabileceği ve aynı zamanda sistemden ısı uzaklaşmasının sağlanabileceği vurgulanmıştır. Platin gibi değerli metallerin yüksek katalitik aktiviteleri, yüksek elektronik iletkenlikleri ve dengesinin iyi olması gibi avantajları nedeniyle yakıt pillerinde anodik ve katodik reaksiyonlar için katalizör olarak etkin bir rol üstlenmelerine rağmen onların yüksek maliyetlerinin ticari uygulamalar için büyük bir handikap olduğu, oksijen indirgeme kinetikleri asidik ortamla kıyaslandığında alkali çözeltide daha iyi bir şekilde bilinen mangan dioksitin alkali ortamda oksijen indirgenmesi için alternatif bir elektrokatalizör olarak bulunduğu açıklanmıştır [18] .

Gerçekleşen reaksiyonların aşağıdaki iki şekilden biriyle olduğu belirtilmiştir:

OH^- iyonlarına doğrudan oksijenin indirgenmesi, yani, dört elektron şekli:



veya HO_2^- iyonlarına oksijenin indirgenmesi, yani iki elektron şekli:



peroksit iyonunun OH^- iyonlarına sonraki indirgenmesi ile, yani, iki elektron şekli:



Eşitlik 3.2 ve 3.3 müştereken 2+2 elektron mekanizması olarak söylenmiştir.

Yapılan bu çalışmada, döngüsel voltametri vasıtasıyla hava veya azot gazı ile doyurulmuş KOH çözeltisi ortamında MnO_2 katodunda oksijen indirgenme reaksiyonu incelenmiştir. MnO_2 katodu aynı zamanda hareketli alkali elektrolit yakıt pilinde kullanılmıştır. MnO_2 katodundaki oksijen indirgenmesiyle gösterilen döngüsel voltametri ve oksijen tüketimi deneyleri dört elektron mekanizmasını takip etmiştir. Üç farklı yakıt (metanol, etanol ve NaBH_4) için hareketli alkali elektrolit

yakıt pilinde 3 mg/cm²'lik MnO₂ katodu ile maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Güç yoğunluğu katotta fazla MnO₂ yüklemesiyle azalmıştır. Maksimum güç yoğunluğu, metanol için, 34 mA/cm² de 14.6 mW/cm² ve etanol için, 28.5 mA/cm²'de 9.2 mW/cm² olarak elde edilirken sodyum borhidrür için, 39 mA/cm²'de 19 mW/cm² olarak elde edilmiştir [18] .

N. A. Choudhury ve diğ.'nin 2005 yılındaki çalışmasında oksitleyici olarak hidrojen peroksitin çeşitli konsantrasyonları ve yakıt olarak her biri farklı konsantrasyonlarda olan sodyum borhidrür ile sodyum hidroksit kullanılan yeni alkali doğrudan borhidrür yakıt pili (ADBHYP) açıklanmıştır. 70°C işletim şartında ADBHYP optimize edilerek 540 mV pil geriliminde 150 mW/cm² pik güç yoğunluğuna ulaşılmıştır [19].

B. H. Liu ve diğ.'nin 2005 yılında yapmış olduğu çalışmada, hareketli uygulamalar için güç kaynağı olarak borhidrür yakıt pili gelişmesine yönelik çaba sarf edilerek, herhangi bir yardımcı araç gerektirmeksizin hava soğurarak çalışan katot ile mikro borhidrür yakıt pili yapılmıştır. Pil, yardımcı araçlar kullanmaksızın 40 mW/cm²' lik maksimum güç yoğunluğu ile umut verici performans göstermiştir. Sıvı yakıtı katotla temastan uzak tutmak için hem anyon hem de katyon değişim membranları kullanılmıştır. Nafyon membranlar (katyon değişim membranı) daha iyi performans göstermişlerdir. Nafyon membran kalınlığındaki azalma yakıt geçişinde kayda değer bir artış olmaksızın güç yoğunluğunun artmasına eşlik etmiştir. Elektrokimyasal impedans spektrum analizleri pilin ince membranla sadece düşük ohmik direnci değil, aynı zamanda küçük yük transfer direnci gösterdiğini de kanıtlamıştır. Anot bölümündeki hidrojen oluşumunun yakıtın anot bölmesinden katot bölmesine geçişinin pil performansını etkilediği bulunmuştur. Problem, elektrot ve pil yapısındaki ayarlamayla çözülmüştür. Pil performansının katot üzerindeki Pt yüklemesine oldukça duyarlı olmadığı bulunmuştur. Aynı zamanda Ag katot kullanarak makul pil performansına ulaşmanın mümkün olduğu görülmüştür. Membran kalınlığı azaltılarak, elektrotların ve pilin yapıları ayarlanarak çevre sıcaklığında pilin elektrokimyasal performansı geliştirilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizleri yapılmış ve sonuçlar polarizasyon

davranışları ile ilişkilendirilerek pil performansı için sınırlayıcı faktörler bulunmuştur [2].

R. X. Feng ve diğ.'nin 2005 yılındaki çalışmasında, MnO_2 katalizlenmiş hava katodu ve Au katalizlenmiş anot kullanılarak basit doğrudan borhidrür yakıt pili yapılmıştır. MnO_2 katodunun sadece BH_4^- çözeltisi içerisindeki oksijen indirgenmesi için uygun elektrokatalitik aktivite oluşturmadığı aynı zamanda BH_4^- iyonlarının elektrooksidasyonu ve kimyasal hidrolizi içinde ayırt edilemez biçimde katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bunun sonucunda, sadece katottaki BH_4^- geçiş artışından dolayı olan performans azalmasının önüne geçilmekle kalınmadığı aynı zamanda pahalı iyon değişim membranlarının ve katotta Pt katalizörlerin kullanımına gerek olmayacağı da tespit edilmiştir. Au elektrokatalizörleri BH_4^- iyonlarının kimyasal hidrolizini önlemek amacıyla kullanılmıştır [20].

Lianbang Wang ve diğ.'nin 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada anot malzemesi olarak değerli metaller yerine $LaNi_{4.5}Al_{0.5}$ hidrojen depolama alaşımı kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, BH_4^- hidrolizinden dolayı deşarj prosesi esnasında H_2 oluşumunun önlenemediğini fakat artan akım yoğunluğuyla beraber yakıt kullanım oranının arttığını göstermiştir. Yüksek deşarj akımlarında, üretilen hidrojenin absorbe edildiği ve nikel-metal hidrür baterilerindeki hidrojen depolama alaşımlarının davranışına benzer bir şekilde oksitlenerek elektrik enerjisi ürettiğinden dolayı alaşım elektrodun düşük hidrojen üretim hızı ve yüksek yakıt kullanımı gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca hidrojen depolama alaşımlarından yapılmış olan elektrodun yüzeyi üzerinde borhidrürün reaksiyon mekanizmaları tartışılmış ve borhidrür yakıt pilinde anot malzemesi olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır [21].

Lianbang Wang ve diğ.'nin yine aynı yıl yapmış oldukları çalışmada hidrojen oluşumunu azaltmak ve borhidrür yakıtının kullanımını artırmak üzere anot malzemesi olarak değerli metaller yerine Si ile modifiye edilmiş $LaNi_{4.78}Mn_{0.22}$ kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, alaşımın Si ile modifikasyonundan sonra elektrokimyasal katalitik aktivitesinin azaldığını ve aynı zamanda deşarj prosesinde hidrojen oluşum hızının da azaldığını göstermiştir. Düşük akım yoğunluklarında

kullanım veriminin %21.37'den %95.27'ye yükseldiği bulunmuş ve taşınabilir güç kaynağı olarak borhidrür yakıt pilleri önerilmiştir [22].

M. H. Atwan ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada (2005) voltametri ve zamansal tekniklerle, destekli kolloidal Os ve Os-alaşimleri (Os-Sn, Os-Mo ve Os-V) üzerinde sodyum borhidrür ve metanolün oksidasyonu incelenmiştir. Borhidrürün oksidasyonu için elektrolitler tiyoürel ve tiyoüresiz olarak denenmiştir. Deney sonuçları kolloidal %20ağ Os'nin borhidrür oksidasyonu için yararlı olduğu; ancak alaşımlı Os'lerin yüksek pozitif işletim potansiyellerinden dolayı borhidrür yakıt pilleri için yararlı olmadığı görülmüştür [23].

M. H. Atwan ve diğ.'nin aynı yıl yapmış oldukları bir diğer çalışmada (2005) elektrokatalizör olarak Bönneinan metoduyla hazırlanan destekli kolloidal Au, Au-alaşimleri (Au-Pd ve Au-Pt, 1:1 atomik oran)'nın borhidrür oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktiviteleri sabit ve dönen elektrotlarda kronopotansiyometri, kronoamperometri ve yakıt pili deneyleriyle incelenmiştir. Anot tarafında 5 mg/cm² kolloidal metal yüklemesiyle, 333 K, 100 mA/cm²'de, kolloidal Au kullanılması durumunda pil gerilimi 0.17 V iken aynı şartlar altında 0.47 V'luk pil gerilimiyle Au-Pt en etkin katalizör olarak bulunmuştur [24].

2006 yılında Elod Gyenge ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada elektrokatalizör olarak Bönneinan metoduyla hazırlanan Vulcan XC-72 (%20ağ metal yüklemeli) destekli kolloidal Pt ve Pt-alaşimleri (Pt-Au, Pt-Ni ve Pt-Ir ,1:1 atomik oran)'nın yakıt pili uygulamaları için borhidrür oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktiviteleri sabit ve dönen elektrotlarda voltametri, kronopotansiyometri, kronoamperometri deneyleriyle incelenmiştir. Yakıt olarak 2 M NaOH-2 M NaBH₄ çözeltisi, membran olarak Nafyon 117 ve katot olarak da 4mg/cm² Pt yüklemeli O₂ gaz difüzyon katodu kullanılarak yapılan deneylerde sabit 5 mg/cm² anot yüklemesi için Pt-Ir ve Pt-Ni 333 K ve 100 mA/cm²'de 0.53 V'luk pil gerilimi vererek en aktif anot katalizörü olarak bulunmuştur [25].

J. Barry Lakeman ve diğ.'nin 2005 yılında yapmış olduğu çalışmada, DSBHYP için membranların etkisini incelemiştir. Ticari olarak kullanılan Nafyon 112 ve Nafyon

117 membranlarının da bulunduğu 14 membran için AC impedans çalışması yapılmıştır. Sonuçlar denenen birçok yeni membranın direncinin nasyondan daha düşük olduğunu göstermiştir. Doğrudan borhidrür yakıt pilinde en iyi performansın nasyon 117 membran kullanıldığı zaman elde edilmiş olmasına rağmen sodyumun resirkülasyonu gerekmesi nedeniyle anyon değişim membranına ihtiyaç duyulduğu ve doğrudan borhidrür yakıt pili komponentlerinin dizaynında optimizasyon yapılırsa pilin, askeri uygulamalar için insansız deniz altı taşıtlarında da uygun güç kaynağı olarak kullanılabilceği vurgulanmıştır [26].

2006 yılında H. Cheng ve K. Scott'un yapmış oldukları çalışmada sıcaklığın, borhidrür ve beslenen elektrolit konsantrasyonunun ve oksitleyici şartlarının doğrudan borhidrür yakıt pili performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Bununla beraber akış alanının tasarımı ve akış şartlarının etkileri de tartışılmış ve DBHYP'nin dayanıklılığı test edilmiştir. Serpantin akış alanlı DBHYP, paralel olana göre daha iyi performans göstermiştir. Ayrıca düşük sıcaklıkta 150 saat boyunca DBHYP'de oldukça dengeli performans gözlenmiştir [27].

K. Deshmukh ve K. S. V. Santhanam çalışmalarında (2006) anot olarak platinlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), hava katodu ve anyon değişim membranı ile oluşturulmuş borhidrür yakıt pilini kullanmışlardır. Yakıt pilinde, 4 M sodyum hidroksit içerisinde bulunan %10ağ sodyum borhidrür kullanılması durumunda oda sıcaklığında, atmosferik basınçta, düşük akım yoğunluklarında ihmal edilebilir hidrojen oluşumu ile 0.95 V'luk gerilim ve 44 mW/cm²'lik maksimum güç yoğunluğu, aynı şartlardaki bir başka yakıt pilinde anot desteği olarak karbon kullanıldığı durumda ise 0.90 V'luk gerilim ve yaklaşık 20 mW/cm²'lik güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Performansı büyük olan pildeki bu durum MWCNT'nin fazlaca etkin yüzey alanına ve katalitik aktiviteye bağlanmıştır [28].

Marian Chatenet ve diğ. yapmış oldukları çalışmada (2006) yoğunlaştırılmış sodyum hidroksit ortamında bulunan sodyum borhidrürün gümüş ve altın elektrokatalizörleri döngüsel ve lineer voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri ile doğrudan oksidasyonunu incelemişlerdir. Altının doğrudan borhidrür oksidasyonunun kinetik parametrelerinin gümüşten daha iyi olduğu görülmüştür. Sodyum hidroksitin,

sodyum borhidrüre oranının kuvvetli etkisi olduğu bulunmuştur. Hidroliz ürününün, muhtemelen altın için oldukça iyi oksidasyon aktivitesi gösteren BH_3OH^- iyonları olabileceği, buna ilaveten zayıf BH_4^- oksidasyon elektrokatalizörü olan gümüşün BH_3OH^- 'ün doğrudan oksidasyonuna karşı tüm çalışma malzemelerinin en iyi aktivitesini gösterdiği ve son olarak da karbon destekli altın nanopatiküllerin doğrudan borhidrür yakıt pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmasının uygun olacağı vurgulanmıştır [29].

Marian Chatenet ve diğ.'nin yine aynı yıl yapmış oldukları çalışmada doğrudan borhidrür alkali yakıt pilinde hava katodu işletiminin görülmesi amacıyla sodyum borhidrür çözeltisi içerisindeki karbon destekli platin, altın, gümüş ve mangan dioksit katalizörlerinin oksijen indirgenmesi reaksiyonunu yavaş taramalı voltametri kullanarak incelemişler ve platini saf hidroksit içerisinde en iyi elektrokatalizör olarak bulmuşlardır. BH_4^- çözeltide bulunduğu zaman oksijen indirgeme reaksiyonu yanında NaBH_4 'ün hidrolizi ve/veya oksidasyonu da olduğu için karma potansiyel gözlenmiştir. Diğer taraftan mangan oksit temelli elektrokatalizörlerin alkali ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonuna karşı saf hidroksit içerisinde aktivitesinin platin kadar iyi olması, elektrolit içerisinde bir miktar sodyum borhidrür bulunması durumunda ise oldukça seçici olmaları dolayısıyla doğrudan borhidrür yakıt pillerinde karbon destekli mangan oksit temelli nanopatiküllerin kullanılabilmesi belirtilmiştir [30].

Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleriyle ilgili günümüze kadar yapılmış çalışmalar Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

3.2. DSBHYP'de Kullanılan Katalizörlerin ve Elektrotların Hazırlanması Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Amendola ve diğ.'nin yaptıkları çalışmada (1999) Pt'nin hem BH_4^- oksidasyonu hem de BH_4^- hidrolizi için etkili bir katalizör olduğu, Au'nun ise BH_4^- oksidasyonu için etkili; ancak BH_4^- hidrolizi için iyi bir katalizör olmadığı belirlenmiştir. Pil montajı esnasında anyon iletim membranının zarar görmemesi için hafif, yüksek yüzey alanlı, iletken karbon kumaş (Actitex, PICA, Columbus, OH) anot akım toplama

tabakası olarak kullanılmıştır. Küçük boyutlu %97 Au / %3 Pt parçacıkları içeren anot akım kolektörü ile optimum güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Au parçacıkları ya yalnız ya da %3 Pt ile birlikte karbon kumaş üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Karbon kumaş paslanmaz çelik yapı içerisinde desteklenmiş ve ultrasonik olarak çalkalanan $AuCl_4^-$ ve kloroplatinik asit içeren ince katmanlı sulu çözelti içerisinde asılı kalmıştır. Çelik yapıya sabit katodik akım uygulanmıştır. Altın parçacıklar karbon kumaş üzerine oldukça özdeş ve düzenli olarak dağıtılmıştır. Altınla veya altın/platinle kaplanmış karbon yüzey üzerine yapışkan şerit bastırılmış ve hızlıca kaldırıldığı zaman şerit üzerinde hiçbir metal parçacık gözlenmemiştir. Yapılan bu test ile metal parçacıklardan oluşan katmanın karbon yüzey üzerine oldukça iyi bir şekilde yapıştığı belirlenmiştir [31].

Bin Hong Liu ve diğ.'nin çalışmasında (2003) Ni elektrot 1 g Ni toz (Inco type 210) 0.05 g politetrafloroetilen (PTFE) ile karıştırılarak boyutları 2 x 2.5 cm olan Ni köpüğün iki tarafına yayılmış, etrafları (100 meshlik) Ni tel ile sarılıp sonunda 4 ton / cm^2 'lik basınçla preslenerek hazırlanmıştır [3].

Z. P. Li ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada (2003) anot katalizör olarak Zr-Ni Laves Faz Alaşımı AB_2 ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.1}$) ile işlenmiş yüzey, katot katalizör olarak karbon destekli Pt, elektrolit olarak Na^+ formunda nasyon membran kullanılmıştır. Alaşım tozları ile PTFE tozlarının 20:1 oranında karıştırılıp, mevcut karışımın Ni köpük üzerine yayılmasıyla anot hazırlanmıştır. Hazırlanan anot 100 mesh'lik Ni ağ ile etraflıca sarıldıktan sonra boyutları 30 x 20 mm ve kalınlık 0.5 mm olacak şekilde bir tabla içerisine merdaneli preste preslenmiştir. Alaşım yüklemesi $0.2 g/cm^2$ olarak uygulanmıştır. Yapılan çalışmada katot, gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakasından oluşan ve Electrochem, Inc'den sağlanan ticari katot kullanılmıştır. Katalizör tabakası, %20ağ Pt ile Vulcan XC-72'den yapılmıştır. $2 mg/cm^2$ Pt yüklenen katalizör PTFE ile işlem görmüş TORAY grafit elyaf tabaka üzerine yapıştırılmıştır [5].

Bin Hong Liu ve diğ.'nin çalışmasında (2004) ilk önce öğütülmüş metal veya karbon destekli soy metal tozları PTFE tozu ile tamamen karıştırılmış, karışım, boyutları 2.5

cm x 2 cm olan nikel köpük üzerine yayıldıktan sonra çevresi 100 meshlik nikel ağ ile sarılmış ve sonunda da merdaneli preste preslenerek elektrotlar yapılmıştır. Deneyde kullanılan metal tozun saflığı %99'dan fazladır. Raney Ni elektrot, Ni köpük üzerine yerleştirilmiş Raney Ni yüzeyinden oluşmuştur [6].

Jin-Ho Kim ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada (2004) anot katalizör olarak desteksiz Pt tozları (E-TEK) ve karbon destekli %60ağ Pt/C tozları (E-TEK) kullanılmıştır. Katot olarak desteksiz Pt siyahı (E-TEK) kullanılmıştır. Hem Pt siyahı hem de %60ağ Pt/C katalizörler X ışını kırınımı (XRD) (Rigaku, RINT2000 (18 kW) ve transmisyon elektron mikroskobu ile (TEM, JEM3010) karakterize edilmiştir. XRD çalışmaları $2\theta=20-80^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dak}$ tarama hızında yapılmıştır. TEM analizleri için, ham katalizörlerin öğütülmesi ve ultrasonik olarak etanol içerisinde süspansiyon edilmesiyle numuneler hazırlanmıştır. Süspansiyon damlaları, karbon film (300 mesh) ile kaplı standart Cu ağ üzerinde çöktürülmüş ve sonra kurumasının ardından mikroskop içerisine sürülmüştür.

Katalizör, damıtılmış su ve izopropil alkol ile karıştırıldıktan sonra karışıma ultrasonik banyoda 10 dakika süre ile çalkalanan nafyon çözelti (%5ağ) ilave edilerek katalizör çözeltisi hazırlanmıştır. Katalizör tabakasını hazırlamak üzere, anot ve katot çözeltinin uygun miktarı, düzenli olarak 7.6 cm^2 alanlı ıslak geçirmez karbon kağıt üzerine kaplanmış ve sonra 12 saat süre ile 50°C 'de kurutulmuştur. Katot ve anot çözeltiler desteksiz Pt siyahı ve bağlayıcı olarak nafyon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Katot için Pt ve nafyon çözeltisinin kullanılabilir çözelti bileşen ağırlık oranları 93:7 olarak tespit edilmiştir. Katot katalizör olarak yaklaşık 6 mg/cm^2 desteksiz Pt siyahı kullanılmıştır. Bu çalışma vasıtasıyla anot çözeltinin kompozisyonları katalizör yüklemeleri değiştirilerek optimize edilmiştir [4].

Lianbang Wang ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada (2004) test elektrotlarının hazırlanması için, $\text{L}_m\text{Ni}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ alaşım tozu ($1.0 \text{ g}, \leq 100 \text{ mesh}$) karbon siyahı (0.1g), %2.5ağ PTFE (0.1g) ve uygun miktarda su ile karıştırıldıktan sonra akım kolektörü olarak nikel telle nokta kaynağı ile birleştirilmiş $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 'lik nikel köpük üzerine (porozite $> \%95$) sürülmüştür. Test elektrotları oda sıcaklığında

kuruduktan sonra 20 MPa basınç altında preslenmiş ve sonra alaşım tozlarının damlamasını önlemek için nikel ağ ile kaplanmıştır [16].

A.Verna ve diğ.'nin çalışmasında (2004) katot çözelti hazırlamak ve onu meshli Ni tele sabitlemek için sırasıyla nafyon (SE-5112, DuPont) dispersion ve teflon çözeltisi kullanılmıştır. Katot için elektrokatalizör olarak mangan (IV) oksit kullanılmıştır. Mangan dioksidin ortalama parçacık boyutu parçacık boyut analizörü (CILAS 120) ile 17µm olarak tanımlanmıştır. Elektrolit hazırlamak için potasyum hidroksit kullanılmıştır. Elektrokatalizörü desteklemek için katot tabakası olarak karbon kağıt kullanılmıştır. 0.4 mm boyutundaki delikli nikel tabaka akım kolektörü olarak yer almıştır. Çalışma boyunca standart elektrot olarak Pt/Ni (1.2 mg/cm² Pt yüklenmiş, Electro-Chem-Technic, UK) anot uygulanmıştır.

Katodik çözeltiyi elde etmek için ilk önce gerekli miktar nafyon çözelti içerisinde mangandioksit 30 dakikada ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Çözelti, karbon kâğıt üzerine sürekli ıslak film şeklinde yayılmış ve sonra 30 dakika boyunca 80°C'de fırın içerisinde kurutulmuştur. Daha sonra karbon kâğıt, nikel telle bağlayıcı olarak teflon dispersion kullanılarak birleştirilmiştir. Nikel tel 60 kg/cm²'de preslenerek karbon kâğıt ile birleştirilmiş, 10 dakika 120°C'de ve sonra 2 saat 250°C'de gözenekli hale getirilmiştir (sinterleme). Sonunda katot elektrot şeklini oluşturmak amacıyla karbon kâğıdın katalizlenmemiş yüzeyi üzerine teflon film preslenmiştir. Elektrodun teflon kaplı yüzeyi yakıt pilinin hava tarafı için oluşturulmuş ve bu suretle elektrolitin hava tarafına sızması önlenmiş ve oksijen geçişine olanak sağlanmıştır [18].

N. A. Choudhury ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada (2004) %60ağ platinlenmiş karbon (karbon destekli platin katalizör) hazırlamak için sulfito-complex route seçilmiştir. Vulcan-XC 72R karbonun gerekli miktarı damıtılmış suda süspanse edilmiş ve çözelti formuna girmesi için ultrasonik su banyosunda karıştırılıp Na₆Pt(SO₃)₄'in gerekli miktarı 1 M H₂SO₄ içerisinde çözülmüş ve damıtılmış suyla seyreltilmiştir. Çözelti damla olarak 80 °C'de sabit karıştırma ile karbon çözeltiye eklenmiştir. Bunu, şiddetli gaz oluşumu sonucunu doğuran, sıcaklığı 80°C'de tutulan 8.9 M H₂O₂'nin ilavesi izlemiştir. Çözelti 1 saat boyunca epeyce karıştırıldıktan sonra filtrelenmiş, sıcak damıtılmış suyla bol bol yıkanan, % 1ağ formik asit çözeltisi

eklenerek platinlenmiş karbon elde edilmiş ve fırın içerisinde, 80°C'de 2 saat boyunca kurutulmuştur.

Pilin elektrokimyasal karakterizasyonu için anot ile katot arasına ön işlemlili N 117 polimer elektrolit membran sandviç haline getirilerek membran elektrot ünitesi (MEÜ) elde edilmiştir. Anot katalizör tabakasını hazırlamak için %5ağ Vulcan-XC 72R karbon ve izopropil alkol içerisindeki %7ağ nafyon ile gerekli miktar AB₅ veya AB₂ alaşımı çözeltisi karbon kağıt (Toray TGP-H-090) üzerine kalınlık 0.28 mm olacak şekilde yayılmıştır. Alaşım katalizörünün yüklemesi 5 mg/cm² olup tüm MEÜ için aynı tutulmuştur. Katot destek tabakası, gaz difüzyon tabakası ve reaksiyon tabakasından oluşmuştur. 0.28 mm kalınlığındaki teflonlanmış (%20ağ teflon) karbon kağıt katodun destek tabakası olarak kullanılmıştır. Gaz difüzyon tabakasını hazırlamak için Vulcan-XC 72R karbon suda süspansiyon olmuş ve ultrasonik su banyosunda karıştırılmıştır. Buna, karıştırma devam ederken %13ağ teflon ilave edilmiştir. Sikloheksanın gerekli miktarı damlatılmak suretiyle eklenmiştir. Son elde edilen karışım teflonlanmış karbon kâğıt üzerine yayılmış ve 2 saat müddetince 80°C'de hava fırınında kurutulmuştur. Reaksiyon tabakasının hazırlanması için katalizörün (%60ağ Pt/C) gerekli miktarı izopropil alkol içerisinde süspansiyon edilmiştir. Karışım ultrasonik su banyosunda karıştırılmış ve karışıma %7ağ nafyon ilave edilip karıştırma işlemi 1 saat boyunca devam etmiştir. Bu şekilde elde edilen katalizör çözeltisi elektrodun gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanmıştır. Katot %60ağ Pt/C katalizör ile tüm MEÜ'lerde aynı tutulan 1 mg/cm²'lik platin yüklemesinden oluşmaktadır. Her bir elektrodun yüzeyine 0.25 mg/cm² nafyon yüklemesi uygulanmıştır. MEÜ, katot, anot ve ön işlemlili N117 membranın 60 kg/cm², 125°C'de 3 dakika süresince sıcak preslenmesi ile elde edilmiştir [19].

A. Verna ve S. Basu'nun çalışmasında (2004), nafyon® (SE-5112, DuPont) dispersion içerisinde gerekli miktar platin-siyahı (Johnson Matthey) anodik çözelti üretmek için ultrasonik su banyosunda 30 dakika süresince karıştırılmıştır. Anodik çözelti C-Kağıt (Lydall 486C-1) üzerine sürekli ıslak film şeridi oluşturmak üzere yayılmıştır. Akım toplayıcısı olarak Ni mesh kullanılmıştır. Katalizlenmiş karbon kâğıt Ni mesh üzerine Teflon® (DuPont) uygulanarak presleme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanmış elektrot 60 kg/cm² ve 120 °C'de 10 dakika preslenmiş ve son olarak

elektrot 2 saat 250 °C'de sinterlenmiştir. 10 cm²'lik anoda, 1 mg/cm² Pt-siyahı yüklenmiştir [32].

Lianbang Wang ve diğ.'nin çalışmasında (2005) L_mNi_{4.78}Mn_{0.22} alaşım (LNM) tozu (% 90ağ < 100 mesh), ve Si tozu (%10ağ) bilyeli değirmenle 500 devir/dak hızda beraberce karıştırılmıştır. Karışmış kompozit 20 MPa basınçta pelletlenmiştir. Sonra pellet Ar atmosferi altında bulunan fırındaki tüp içerisinde 2 saat 1100 °C'de tutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğuma gerçekleştikten sonra pellet 100 mesh olacak şekilde hazırlanmıştır.

Test elektrotlarının hazırlanması için, modifiye edilmiş alaşım tozu (1.0g) karbon siyahı (0.1g), %2.5ağ PTFE (0.1g) ve uygun su ile karıştırıldıktan sonra akım toplayıcısı olarak nokta kaynağı ile birleştirilmiş 2cm x 2cm'lik nikel ağ şeklindeki köpük nikel tabaka üzerine (porozite > %95) yayılmıştır. Test elektrotları oda sıcaklığında kuruduktan sonra 20 MPa basınç altında preslenmiş ve sonra alaşım tozlarının damlamasını önlemek için nikel ağ ile kaplanmıştır [22].

B. H. Liu ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada (2005) anot katalizörün hazırlanması için 1.0g Ni tozu, 0.05g PTFE tozu ile beraber karıştırılmış ve sonra karışım Ni köpük tabaka üzerine yayılmıştır. 100 mesh'lik nikel tel ile sarıldıktan sonra elektrot son hali için preslenmiştir. Nikel tozu olarak Inco. Ltd'den tedarik edilen ortalama partikül boyutu 0.5-1 µm olarak type 210 kullanılmıştır. Bu çalışmada Pt ve Ag iki tür katot katalizörü test edilmiştir. Katotlar şu şekilde hazırlanmıştır. İlk önce karbon siyahıyla desteklenmiş Pt veya Ag katalizörler sulandırılmış PTFE çözeltisi ile karıştırılmış ve karışım PTFE ile işlenmiş Toray karbon kağıt TGP-H-060 üzerine yayılmıştır. Havada kuruduktan sonra, elektrotlar argonun bulunduğu ortamda 1 saat süre ile 300°C'ye kadar ısıtılmıştır. Karbon siyahı destekli Ag ve Pt katalizörler E-Tek Inc'den elde edilmiştir. Sırasıyla Vulcan XC-72 üzerine Pt katalizörler %5, %30 ve %60 ve Ag katalizör % 20 olarak uygulanmıştır. Sıvı yakıtın katotla temasını kesmek üzere iki tür membran kullanılmıştır. Anyon değişim membranları (ADM) Asahi Kasei Corporatio'dan elde edilmiştir. Katyon değişim membranı olarak Dupont Inc'ten sağlanan nafyon membranları kullanılmıştır. ADM'ler oda sıcaklığında 24 saat süresince deiyonize edilmiş su içerisine daldırılmış ve sonra pil

montajından önce 5 dakika süresince 6 N NaOH içerisinde koyulmuştur. Nafyon membranları 1 saat süresince kaynayan %3 H₂O₂ içerisinde ve sonra 1 saat boyunca deiyonize edilmiş su ile ön işleme tabi tutulmuştur. Ön işlemde sonra membranlar kullanılmak üzere oda sıcaklığında deiyonize edilmiş su içerisinde muhafaza edilmiş ve aynı zamanda pil montajından önce 5 dakika müddetince 6N NaOH içerisinde daldırılmıştır. PEMYP gibi diğer tip yakıt pillerindeki şekliyle MEÜ hazırlamak üzere sıcak presleme işlemi için ön hazırlığın olmadığı ifade edilmiştir. Pil montajı esnasında mekanik temas sağlamak için anot, membran ve katot bir arada sıkıştırılmıştır [2].

R. X. Feng ve diğ.'nin çalışmasında (2005) katalizör tabakası ve gaz difüzyon tabakasından oluşan hava elektrotları kullanılmıştır. Katalizör tabakası aktiflenmiş karbon (%65ağ) üzerine yüklenmiş MnO₂ katalizör (%20ağ) ve PTFE bağlayıcı (%15ağ) içeren 0.1 mm kalınlığında bir tabakadır. Hamur kıvamına getirmek için asetilen siyahı (%60ağ) ve izopropanol ile PTFE emülsiyon (%40ağ) karıştırılıp sonra 0.5 mm kalınlığında film olacak şekilde yuvarlanarak gaz difüzyon tabakası hazırlanmıştır. Katalizör ve gaz difüzyon tabakası ikisi arasındaki nikel ağ ile beraber ile beraber 80 kg/cm² de bastırılmış ve organik kirlilikleri uzaklaştırmak için hava içinde 270°C'de gözenekli hale getirilmiştir.

Au/C elektrokatalizör gliserol ile HAuCl₄'ün elektriksiz kaplaması ile hazırlanmıştır. Tipik işlem, gliserol ile seyreltik HAuCl₄ karıştırmak, sonra sabit karıştırmada aktiflenmiş karbon tozunu ilave etmek ve sonunda pH>7 olana kadar KOH çözeltisi damlatmak olarak belirtilmiştir. AuCl₄⁻ iyonunun Au atomuna indirgenmesi çözelti renginin altın renginden renksiz bir hale gelmesi ve sonunda siyah olması şeklindeki değişimden kolaylıkla gözlenmiştir. Au katalizör tozlarının boyutu ve yapısı transmisyon elektron mikroskopunda (TEM) incelenmiştir [20].

H. Cheng ve K. Scott'un yapmış olduğu çalışmada (2006) karbon destekli Au ve Pt katalizörler emdirme metoduyla hazırlanmıştır. 20 ml'lik izopropanol karışımında ayrışan 200 mg Vulcan XC-72R karbon siyahı ve deiyonize su (hacim oranı 1:1) 60 °C'de manyetik olarak 10 dakika süresince karıştırılmıştır. Karışıma 185 mg AuCl₃ ilave edildikten sonra karıştırmaya 1 saat daha devam edilmiştir. Karışım

sonra filtre edilmiş, su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuş ve son olarak da ortamda 400 °C'de 2 saat süresince tutulmuştur. Bu uygulama Pt katalizörlerin hazırlanmasında da kullanılmıştır. Bunun için 255 mg H_2PtCl_6 ve ön hazırlık sıcaklığı olarak 500 °C kullanılmıştır [27].

Tablo 3.1: Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar.

Ref.	Yakıt	Anot	Membran	Katot	Oksitleyici	İşletim Sıc. (°C)	Akım Yoğ (mA/cm ²)	Gerilim/ Açık Devre G. (ADG) (V)	Maks. Guç. Yoğ (MGY) (mW/cm ²)
[15]	% 20ağ NaOH % 6ağ NaBH ₄	Ni (Porozite oranı %80 olan)	-	-	-	75	200	-1.125 (vs.Hg/HgO)	-
[15]	% 2ağ KBH ₄ % 25ağ KOH	Ni ₂ B (Etkin yüzey alanı 25-30 m ² /g)	Asbest	Pt	O ₂	45	100	0.95	-
[15]	% 2ağ KBH ₄ % 25ağ KOH	Pt (Katalizör yüklemesi 9mg/cm ²)	Asbest	Pt	O ₂	45	100	0.87	-
[15]	% 2ağ KBH ₄ % 25ağ KOH	Pd	Asbest	-	O ₂	-	-	-	-
[31]	% 5ağ NaBH ₄ % 25ağ NaOH	%97ağ Au-%3ağ Pt/C	ADM	Gaz difzyon elektrodu	Hava	70 Oda	158 (MGY'de) 50 (MGY'de)	-	63 20
[5]	% 10ağ NaBH ₄ % 20ağNaOH 0.2 l/dak	Zr _{0.9} Ti _{0.1} Mn _{0.6} V _{0.2} Co _{0.1} Ni _{1.1} 0.2 g/cm ² , AB ₂ alaşım	N117	% 20 ağ Pt/C 2 mg/cm ²	Nemli O ₂ (1 atm,0.2l/dak)	50 70 85	160 (MGY'de) 300 (MGY'de) 300 (MGY'de)		100 150 190
[6]	2.4 M NaBH ₄ 6M NaOH	Ni Raney Ni Cu Au Pd/C Pt/C	N117	Metal hidrür elektrot	-	25	-	-1.03 (ADG) -1.03 (ADG) -1.02 (ADG) -0.99 (ADG) -0.91 (ADG) -0.91 (ADG)	-
[19]	% 5ağ NaBH ₄ % 20ağNaOH % 10ağ NaBH ₄ % 20ağNaOH % 20ağ NaBH ₄ % 20ağNaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} 5 mg/cm ² , AB ₅ Alaşım	N117	% 60ağPt/C 1mg/cm ² Pt	8.9 M H ₂ O ₂ (5.5 ml/dak)	70	300 (MGY'de) 360 (MGY'de) 240 (MGY'de)	-	165 158 106
[19]	% 10ağ NaBH ₄ % 5ağ NaOH % 10ağ NaBH ₄ % 10ağNaOH % 10ağ NaBH ₄ % 20ağNaOH % 10ağ NaBH ₄ % 30ağNaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} 5 mg/cm ² , AB ₅ Alaşım	N117	% 60 _{ağ} Pt/C 1mg/cm ² Pt	8.9 M H ₂ O ₂ (5.5 ml/dak)	70	230 (MGY'de) 280 (MGY'de) 300 (MGY'de) 130 (MGY'de)	-	100 112 165 80
[19]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} M _M Ni _{4.5} Al _{0.5} M _M Ni _{3.2} Al _{0.2} Mn _{0.6} B _{0.03} Co _{1.0} M _M Ni _{3.2} Al _{0.2} Mn _{0.6} Co _{1.0} AB ₅ Alaşım (5 mg/cm ²) Zr _{0.9} Ti _{0.1} V _{0.2} Mn _{0.6} Cr _{0.05} Co _{0.05} Ni _{1.2} AB ₂ Alaşım (5 mg/cm ²)	N117	%60ağPt/C 1mg/cm ² Pt	8.9 M H ₂ O ₂ (5.5 ml/dak)	70	280 (MGY'de) 225 (MGY'de) 225 (MGY'de) 160 (MGY'de) 140 (MGY'de)	-	150 138 125 100 70
[19]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} 5 mg/cm ² , AB ₅ Alaşım	N117	%60ağ Pt/C 1mg/cm ² Pt	2.23 M H ₂ O ₂ 4.45 M H ₂ O ₂ 8.90 M H ₂ O ₂	70	150 (MGY'de) 250 (MGY'de) 200 (MGY'de)	-	105 140 128

Tablo 3.1 (Devam) : Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar.

Ref.	Yakıt	Anot	Membran	Katot	Oksitleyici	İşletim Sic. (°C)	Akım Yoğ (mA/cm ²)	Gerilim/ Açık Devre G. (ADG) (V)	Maks. Guc. Yoğ (MGY) (mW/cm ²)
[19]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} 5 mg/cm ² , AB ₅ Alaşım	N117	%60ağ Pt/C 1mg/cm ² Pt	8.9 M H ₂ O ₂ (5.5 ml/dak)	30 50 60 70	63 (MGY'de) 130 (MGY'de) 175 (MGY'de) 200 (MGY'de)	-	35 90 110 128
[19]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} 5 mg/cm ² , AB ₅ Alaşım	N117	%60ağ Pt/C 1mg/cm ² Pt	2.23 M H ₂ O ₂ 4.45 M H ₂ O ₂ 8.90 M H ₂ O ₂ (5.5 ml/dak)	60	150(MGY'de) 200(MGY'de) 175 (MGY'de)	-	95 120 110
[19]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} 5 mg/cm ² , AB ₅ Alaşım	N117	%60ağ Pt/C 1mg/cm ² Pt	2.23 M H ₂ O ₂ 4.45 M H ₂ O ₂ 8.90 M H ₂ O ₂ (5.5 ml/dak)	50	100(MGY'de) 150 (MGY'de) 125 (MGY'de)	-	75 90 87
[19]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3.55} Al _{0.3} Mn _{0.4} Co _{0.75} 5 mg/cm ² , AB ₅ Alaşım	N117	%60ağ Pt/C 1mg/cm ² Pt	2.23 M H ₂ O ₂ 4.45 M H ₂ O ₂ 8.90 M H ₂ O ₂ (5.5 ml/dak)	30	63 (MGY'de) 63 (MGY'de) 63 (MGY'de)	-	31 32 33
[27]	% 5ağ NaBH ₄ % 10ağ NaOH (10 ml/dak)	Au/C (2 mg Au/cm ²)	N117	Pt/C (2 mgPt/cm ²)	O ₂ (1bar, 200ml/dak)	25 50 70 85	52 (MGY'de) 105 (MGY'de) 108 (MGY'de) 160 (MGY'de)	1.052(ADG) 1.045(ADG) 0.998(ADG) 0.998(ADG)	16 43 52 73
[27]	% 3ağ NaBH ₄ % 10ağ NaOH % 5ağ NaBH ₄ % 10ağ NaOH % 8ağ NaBH ₄ % 10ağ NaOH % 10ağ NaBH ₄ %10ağNaOH (10 ml/dak)	Au/C (2 mg Au/cm ²)	N117	Pt/C (2 mgPt/cm ²)	O ₂ (1 bar, 200ml/dak)	85	130 (MGY'de) 165 (MGY'de) 165 (MGY'de) 190 (MGY'de)	0.995(ADG) 0.998(ADG) 0.982(ADG) 0.969(ADG)	57.1 72.2 74.3 78.9
[27]	% 5ağ NaBH ₄ % 5ağ NaOH % 5ağ NaBH ₄ % 10ağNaOH % 5ağ NaBH ₄ % 20ağNaOH (10 ml/dak)	Au/C (2 mg Au/cm ²)	N117	Pt/C (2 mgPt/cm ²)	O ₂ (1 bar, 200ml/dak)	85	165 (MGY'de) 165 (MGY'de) 165 (MGY'de)	0.985(ADG) 0.998(ADG) 0.997(ADG)	70.5 72.2 69
[27]	% 5ağ NaBH ₄ % 10ağ NaOH (10 ml/dak)	Au/C (2 mg Au/cm ²)	N117	Pt/C (2 mgPt/cm ²)	O ₂ (1 bar) O ₂ (0 bar) Hava (1 bar) Hava (0 bar)	85	165(MGY'de) 164(MGY'de) - 163(MGY'de)	1.044(ADG) 0.988(ADG) 0.964(ADG) 0.935(ADG)	77.3 72.2 67.8 64.8

Tablo 3.1 (Devam) : Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar.

Ref.	Yakıt	Anot	Membran	Katot	Oksitleyici	İşletim Sic. (°C)	Akım Yoğ (mA/cm ²)	Gerilim/ Açık Devre G. (ADG) (V)	Maks. Guc. Yoğ (MGY) (mW/cm ²)
[17]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3,55} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,75}	N117	%60ağPt/C 1mg/cm ² Pt	pH~ 0 pH~ 0.5 pH~ 1 %15w/v H ₂ O ₂ (5 ml/dak)	35	136 (MGY'de) 124 (MGY'de)	1.00(MGY'de) 0.90(MGY'de) -	136 112 -
[17]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3,55} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,75}	N117	%60ağPt/C 1mg/cm ² Pt	pH~ 0 pH~ 0.5 pH~ 1 %15w/v H ₂ O ₂ (5 ml/dak)	40	149 (MGY'de) 137 (MGY'de) 47 (MGY'de)	0.98(MGY'de) 0.89(MGY'de) 1.5(MGY'de)	146 122 70
[17]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3,55} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,75}	N117	%60ağPt/C 1mg/cm ² Pt	pH~ 0 pH~ 0.5 pH~ 1 %15w/v H ₂ O ₂ (5 ml/dak)	60	217 (MGY'de) 198 (MGY'de) 92(MGY'de)	1.20(MGY'de) 0.98(MGY'de) 1.20(MGY'de)	260 194 110
[28]	%10ağ NaBH ₄ 4M NaOH	Pt/C Nano tüp	ADM	Ticari hava elektrodu	Hava (1 atm)	Oda	20.1 (MGY'de)	0.80 (MGY'de)	16
[17]	%10ağ NaBH ₄ %20ağ NaOH (3 ml/dak)	M _M Ni _{3,55} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,75}	N117	%60ağPt/C 1mg/cm ² Pt	pH~ 0 pH~ 0.5 pH~ 1 %15w/v H ₂ O ₂	70	293 (MGY'de) 215 (MGY'de) 186 (MGY'de)	1.20(MGY'de) 1.10(MGY'de) 0.70(MGY'de)	352 236 130
[18]	1 M NaBH ₄ 3M KOH 1ml/dak	Pt/Ni 1.2 mg/cm ² Pt yüklemeli.	-	1 mg/cm ² 3 mg/cm ² 5 mg/cm ² (MnO ₂)	Hava	-	27 (MGY'de) 28 (MGY'de) 39 (MGY'de)	-	8 12 19
[2]	%5ağ NaBH ₄ 6N NaOH	Ni/C 167 mg/cm ²	ADM N117 N115 N112 NRE211	Pt/C 1 mg/cm ²	Hava (1 atm)	Oda	43(MGY'de) 60(MGY'de) 60(MGY'de) 69(MGY'de) 85(MGY'de)	-	22 26 27 35 41
[2]	%5ağ NaBH ₄ 6N NaOH	Ni/C 167 mg/cm ²	N112	0.4 mg/cm ² 1.0 mg/cm ² 2.0 mg/cm ² Pt/C	Hava (1 atm)	Oda	60(MGY'de) 68(MGY'de) 69(MGY'de)	-	30 34 37
[2]	%5ağ NaBH ₄ 6N NaOH	Ni/C 167 mg/cm ²	N112	Ag/C 1.6 mg/cm ² Pt/C 1.0 mg/cm ²	Hava (1 atm)	Oda	70(MGY'de) 70(MGY'de)	0.83 (ADG) 1.07(ADG)	35 33

Tablo 3.1 (Devam) : Günümüze kadar DSBHYP ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar.

Ref.	Yakıt	Anot	Membran	Katot	Oksitleyici	İşletim Sic. (°C)	Akım Yoğ (mA/cm ²)	Gerilim/ Açık Devre G. (ADG) (V)	Maks. Güc. Yoğ (MGY) (mW/cm ²)
[4]	pH=13 pH=14 0.5M NaBH ₄ KOH	Pt (5.92 mg/cm ² , %15ağ Nafyon)	6M KOH	Pt Siyah (E-TEK)	Hava (1 atm)	Oda	67(MGY'de) 67(MGY'de)	-	35 38
[4]	0.01M NaBH ₄ 0.1M NaBH ₄ 0.5M NaBH ₄ 1.0M NaBH ₄ 2.0M NaBH ₄ 3.0M NaBH ₄	Pt (5.92 mg/cm ² , %15ağ Nafyon)	6M KOH	Pt (E-TEK)	Hava (1 atm)	Oda	60(MGY'de) 67(MGY'de) 67(MGY'de) 73(MGY'de) 62(MGY'de) 62(MGY'de)	-	28 36 38.1 35 32 30
[4]	0.5M NaBH ₄	%10ağ Nafyon %15ağ Nafyon %20ağ Nafyon %25ağ Nafyon %30ağ Nafyon (Pt, 5.92 mg/cm ²)	6M KOH	Pt (E-TEK)	Hava (1 atm)	Oda	69(MGY'de) 69(MGY'de) 78(MGY'de) 78(MGY'de) 62(MGY'de)	-	32 38 41 42.6 35
[4]	0.5M NaBH ₄	3 mg/cm ² 4 mg/cm ² 5 mg/cm ² 6 mg/cm ² 7 mg/cm ² 8 mg/cm ² (Pt, %25ağ Nafyon)	6M KOH	Pt (E-TEK)	Hava (1 atm)	Oda	57(MGY'de) 61(MGY'de) 68(MGY'de) 72(MGY'de) 72(MGY'de) 72(MGY'de)	-	25 32 38 43 44.2 44
[4]	0.5M NaBH ₄	0.80 mg/cm ² 1.00 mg/cm ² 1.25 mg/cm ² 1.50 mg/cm ² 1.75 mg/cm ² (Pt/C, %25ağ Nafyon)	6M KOH	Pt (E-TEK)	Hava (1 atm)	Oda	51(MGY'de) 58(MGY'de) 62(MGY'de) 68(MGY'de) 68(MGY'de)	-	24 31 35 42 38

BÖLÜM 4. DSBHYP’NİN TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Fosil yakıtların yakılması ile elektrik enerjisi üreten enerji dönüşüm cihazlarının (ısı makinaları v.b) verimleri, Carnot çevrimi ile sınırlıdır. Isı makinalarından elde edilen enerji büyük ölçüde tersinmez olan yanma süreci sonunda, yakıtın kimyasal bağ enerjisinin yanma ürünlerinin iç enerjisine dönüşmesi şeklinde ortaya çıkar [33]. Bir ısı makinesinin ısı verimi:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (4.1)$$

İfadesiyle belirlenir. Burada Q_H , ısı makinasına T_H sıcaklığındaki ısı kaynağından geçen ısı, Q_L ise ısı makinasının T_L sıcaklığındaki ısı kaynağına verdiği ısıdır. Tersinir bir ısı makinası için maksimum verim ise:

$$\eta_{th,c} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4.2)$$

olarak ifade edilir. Carnot çevrimine göre, bir ısı makinasının verimi T_H sıcaklığı yükseldikçe veya T_L sıcaklığı düştükçe artar. Makinaların yapımında kullanılan malzemelerin korunabilmesi için akışkan sıcaklıklarının belirli bir üst limitin altında tutulması zorunluluğu ve gerçek çevrimde meydana gelen diğer tersinmezlikler nedeniyle günümüzde erişilebilen maksimum verimler %40 dolaylarında bulunmaktadır [33]. Daha yüksek verimlerin elde edilebilmesi için yanma sürecini ortadan kaldırmak ve kimyasal enerjiyi doğrudan doğruya işe dönüştüren bir yöntem uygulamak gerekir. Verimlerinin termodinamiğin 2’inci yasası ile sınırlandırılmış olmaması nedeniyle yakıt pilleri üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülmektedir [33]. Bu noktada yakıt pillerinin en cazip tarafı da, verimlerinin Carnot çevrimi verimi ile

sınırlandırılmış olmamasıdır. PEMYP için ideal halde, kimyasal enerji % 83'e ulaşan bir verimle dönüştürülebilirken bu oran DSBHYP'de %91'e kadar çıkmaktadır.

4.1. DSBHYP'nin Tersinir Termodinamiği (İdeal Durumdaki DSBHYP)

Yakıt pilinin verebildiği elektriksel enerji pildeki tepkimelerde yapılan toplam W işine eşit alınabilir. Bir olaydaki yararlı W işi, olay tersinir olduğu takdirde en büyük değerdedir ve o zaman sistemdeki serbest enerji değişimi ΔG 'ye eşit olur. Kendiliğinden olan olayların serbest enerji değişimi eksi işaretlidir.

$$W = -\Delta G \quad (4.3)$$

Yakıt pillerindeki serbest enerji değişimi, elektrotlarda yer alan toplam elektrokimyasal değişiklikler (kimyasal tepkimeler, çözünme v.b.) sonunda ortaya çıkar. Yakıt pilinin çalışması sırasında elektrotlarda bu olaylar olmakta ve bir iş yapılmaktadır. Bu arada, elektronlara pil gerilimine (E) eşit bir enerji verilmektedir. Her bir elektrona verilen enerji pil gerilimine eşit olduğuna ve devreden nF kadar elektrik yükü (elektron) geçtiğine göre, pilde yapılan toplam elektriksel iş,

$$W = nFE \quad (4.4)$$

kadar olacak ve dolayısıyla,

$$\Delta G = -nFE \quad (4.5)$$

yazılabilecektir. Bu denklem, pildeki tepkimelerin serbest enerji değişimini pil gerilimine bağlayan çok önemli bir bağıntıdır. Tepkimelerin serbest enerji değişimini biliyorsak pil gerilimini hesaplayabiliriz. Ya da pil gerilimini deneyle belirleyerek pildeki toplam olayların serbest enerji değişimini bulabiliriz [34].

Bir yakıt pilinde sabit basınç ve sabit sıcaklıkta tersinir olarak yürüyen ekzotermik tepkime sırasında açığa çıkan ısı ΔH tepkime entalpisine eşittir. Bununla beraber yakıt pilinde tersinir olarak yürüyen bir kimyasal olay sırasında ΔH tepkime

entalpisine eşit olan kimyasal enerjinin ancak ΔG serbest enerjisine eşit olan kadarı elektriksel işe dönüştürülebilmekte, geri kalan kısmı ise sistemde q_{mir} ısı (kullanılmayan enerji) olarak kalmakta ve

$$q_{mir}/T = \Delta S, \quad (4.6)$$

entropi artışına neden olmaktadır. q_{mir} , yakıt pilinin çalışması sırasında yayılan ısı miktarıdır. Buradan hareketle:

$$W = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - q_{mir} \quad (4.7)$$

ifadesi yazılabilir. Ayrıca, serbest enerji değişimini sistemdeki entalpi değişimine bağlayan

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (4.8)$$

Gibbs-Helmholtz eşitliğindeki ΔG yerine (4.5) bağıntısındaki değerini koyup düzenleyerek, entalpi değişimi de pil gerilimine bağlanabilir.

$$\Delta H = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] \quad (4.9)$$

Bu bağıntıdan yararlanarak, pilde oluşan tepkimenin entalpi değişimi hesaplanabilir. Ayrıca gerekli kısaltmalar yapıp (4.9) denklemini yeniden düzenlenirse entropi değişimi de bulunabilir.

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (4.10)$$

4.1.1. DSBHYP’de teorik verim (η_t)

Bir yakıt pilinin ideal haldeki en büyük verimi:

$$\eta_t = \frac{\text{Üretilen faydalı enerji}}{\text{Acığa cikan toplam ısı enerjisi}} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{nFE^\circ}{\Delta H^\circ} \quad (4.11)$$

denklemden gidilerek hesaplanabilir. η_t değerinin %100 olabilmesi için $\Delta G = \Delta H$ olmalıdır. Oysa kimyasal tepkimelerde, tepkimelerin ve ürünlerin entropilerine bağlı olarak ΔG , ΔH ’dan %10–20 kadar küçük olur ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, T= Sabit) [34].

4.2. DSBHYP’nin Tersinmez Termodinamiği (Gerçek Durumdaki DSBHYP)

Yakıt pilinde tersinir hal için hesaplanan gerilim, akım ve verim değerleri ideal üst sınırı göstermektedir. Bununla beraber yakıt pili çalıştırıldığında ve devreden akım geçmeye başladığında, pilde meydana gelen tersinmezlikler nedeniyle, uygulamada çok daha düşük verim, akım ve gerilim değerleri elde edilir [34].

4.2.1. DSBHYP’de meydana gelen gerilim kayıpları

4.2.1.1. Polarizasyon kavramı

Devreden akım geçmesi ile elektrot potansiyelinin veya pilin elektromotor kuvveti (EMK)’nin tersinir halden sapsması ve bununla ilgili tüm olaylara polarizasyon, elektrotlara veya pile ise polarize olmuş pil denir [35]. En genel halde polarizasyon şu şekilde ifade edilir:

$$\varepsilon_{pil} = E_{pil,mir} - E_{pil,mez} \quad (4.12)$$

Elektrotlarda oluşan polarizasyonlar sonucunda meydana gelen gerilim düşümleri performansı düşürür. Bu nedenle, akım çekilirken gerilim değeri, $E_{pil,mir}$ yerine daha

küçük olan $E_{pil,imez}$ (belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen gerilim) değerine düşer [34].

Polarizasyon, ohmik polarizasyon (ϵ_{ohm}), konsantrasyon polarizasyonu (ϵ_{kon}), aktivasyon polarizasyonu (ϵ_{akt}) şeklinde üç kısımda incelenebilir. Şekil 4.1 ve 4.2 deki polarizasyon eğrilerinden genel durum görülebilir.

4.2.1.1.1. Ohmik polarizasyon (ϵ_{ohm})

Yakıt pilinde gerçekleşen bütün ohmik kayıpların toplamını gösterir. Elektrotta meydana gelen elektronik empedanslar (öz dirençler), temas dirençleri, elektrolit boyunca göç eden iyonlara karşı elektrolitin direnci gibi kayıplar ohmik kayıplara örnek olarak verilebilir. Elektrotlar ve elektrolitteki bu kayıplar ohm kanunu uyarınca;

$$\epsilon_{ohm} = i.R \quad (4.13)$$

şeklinde ifade edilebilir [34]. Bu denklemde i = Akım yoğunluğu (mA/cm^2), R = Toplam pil direnci (Ω), ϵ_{ohm} = Ohmik polarizasyon (V)'nu gösterir.

Kural olarak; elektrolit direnci elektrotlar arasındaki dirençten yüksektir. Elektrolit azalması anot ve katot arasındaki ohmik potansiyeli düşürebilir. Bununla beraber anodik ve katodik reaktanların karışması hücre potansiyelini düşürücü etki yapar. Ohmik polarizasyonu gidermek için elektrotlar arasındaki direnç tabakasının kalınlığını fiziksel veya kimyasal olarak azaltmak gerekir [35].

4.2.1.1.2. Konsantrasyon polarizasyonu (ϵ_{kon})

Konsantrasyon polarizasyonu kütle transferi etkilerinden kaynaklanan enerji kayıplarını gösterir. Pratikteki akım yoğunluklarında girdilerin elektrokimyasal tepkime bölgesine ve ürünlerin elektrokimyasal reaksiyon bölgesinden dışarıya transferlerindeki yavaşlıklar (dış kütle transferi sınırlaması), konsantrasyon

polarizasyonunun başlıca nedenidir [34]. Bu etki yüksek çözünürlük veya elektrolitin difüzyon katsayıları ile elimine edilebilir. 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda yakıt pilinin verim kaybının ana nedenlerinden biri konsantrasyon polarizasyonu olabilir. Konsantrasyon değişikliklerinden çözeltinin ısıtılması veya hızlı bir şekilde karıştırılması ile kurtulmak mümkündür [35]. Elektrotta, akım geçtiği ve geçmediği halde meydana gelen konsantrasyon değişikliği sonucu oluşan potansiyel farka konsantrasyon polarizasyonu denir. Konsantrasyon polarizasyonu:

$$\varepsilon_{kon} = \frac{R \times T}{n \times F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (4.14)$$

denklemi ile ifade edilir. Bu denklemde; R = Gaz sabiti (8.314 J/mol K), T= Sıcaklık (K), n= Elektron sayısı, F= Faraday sabiti (96500 kulon/mol), i=Akım yoğunluğu (mA/cm²), i_L= Limit akım yoğunluğu (mA/cm²) ile ifade edilirler [34].

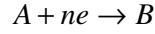
Bir yakıt pilinde konsantrasyon polarizasyonu her iki elektrotta da birbirinden bağımsız olarak meydana gelir. Bu nedenle bütün pil için söz konusu konsantrasyon polarizasyonu her iki elektrotta meydana gelen polarizasyonun toplamı olarak ifade edilir [34].

$$\varepsilon_{pil,kon} = \varepsilon_{anot,kon} + \varepsilon_{katot,kon} \quad (4.15)$$

4.2.1.1.3. Aktivasyon polarizasyonu (ε_{akt})

Aktivasyon polarizasyonu elektrotta meydana gelen tepkimelerden kaynaklanan enerji kayıplarını gösterir. Birçok kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için aşılması gerek bir enerji sınırı vardır. Yalnızca yeterli enerjiye sahip moleküller bu enerji engelini aşabilirler [34].

Matematiksel olarak basit elektron transferi işlemi ile aktivasyon polarizasyonu Tafel denkleminden bulunabilir [35].



$$\varepsilon_{akt} = a + b \log(i) \quad (4.16)$$

Tafel denklemi, diğer nicelikler sabit iken bir elektrottaki polarizasyonun akım yoğunluğuna bağlılığı için denel olarak bulunmuştur ($\varepsilon_{akt} \geq 50-100$ mV olduğu elektrokimyasal denklemler için ε_{akt} , Tafel denklemi ile tanımlanabilir). Bu denklemde; a=Akım yoğunluğuna bağlı olmayan belli sıcaklıktaki metalin karakteristiğidir ve metalden metale büyük fark gösterir [35] ($a = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_0$) [34], b=0.03 ile 0.14 arasında değişen bir sabit olup metale bağlıdır [35] ($b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$) [34], i= Akım yoğunluğu (mA/cm²), α = Elektron transfer katsayısını gösterir. b sabitine Tafel eğimi denir ve elektrokimyasal bir tepkime için bu değer, oda sıcaklığında 100 mV değerindedir. Bu nedenle oda sıcaklığında, akım yoğunluğunun 10 misli artması, aktivasyon polarizasyonunun 100 mV artmasına neden olur. Yine bu sebeptendir ki, elektrokimyasal tepkimeler için daha düşük Tafel eğimi veren elektro katalizörlerin araştırılması ve geliştirilmesi yararlı olacaktır. Bir pildeki toplam aktivasyon polarizasyonu ise:

$$\varepsilon_{pil,akt} = \varepsilon_{anot,akt} + \varepsilon_{kator,akt} \quad (4.17)$$

şeklinde gösterilir [34].

Aktivasyon polarizasyonunu gidermek mümkün değildir. Düşük ve orta sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde aktivasyon polarizasyonu çok önemli olmakla beraber yüksek basınç ve sıcaklıklarda önemini yitirir [35].

Toplam pil polarizasyonu;

$$\varepsilon_{pil} = \varepsilon_{pil,ohm} + \varepsilon_{pil,kon} + \varepsilon_{pil,akt} \quad (4.18)$$

şeklinde gösterilirse ve (4.18) ile (4.12) denklemi birleştirilirse;

$$E_{pil,tmez} = E_{Pil,mir} - \varepsilon_{pil,ohm} - \varepsilon_{pil,kon} - \varepsilon_{pil,akt} \quad (4.19)$$

elde edilebilir.

Denklem (4.19)'den açık bir şekilde görülmektedir ki, polarizasyonların artması gerçekte elde edilen pil geriliminin azalması sonucunu doğurmaktadır. Polarizasyon kayıplarını azaltmak için; pil çalışma sıcaklığını yükseltmek, daha etkili katalizör kullanmak, elektrodun pürüzlülüğünü artırmak (bu durum, temas alanının artmasına sebep olur ve i_0 artar), reaktant konsantrasyonunu artırmak, basıncı artırmak, elektrolit iletkenliğini artırmak v.b. gibi çalışmalar yapılabilir [35].

4.2.1.2. DSBHYP'de gerilim verimi (η_g)

Yakıt pilinde meydana gelen tersinmezlikler neticesinde oluşan kayıplardan ötürü tersinir pil gerilimi elde etmek mümkün değildir. Gerilim verimi şu şekilde ifade edilebilir:

$$\eta_g = \frac{E_{pil,tmez}}{E_{pil,mir}} \quad (4.20)$$

4.2.2. DSBHYP'de meydana gelen akım kayıplar

DSBHYP'de yakıt olarak kullanılan sodyum borhidrürün bir miktarı kullanılma amacı olan elektrik üretimi dışında anot bölgesinde hidrojen oluşum reaksiyonu için kullanılmakta ve bir kısmında elektron oluşum reaksiyonuna katılmadan anot bölgesinden katot bölgesine geçmesi sonucu yakıtın kullanımında kayıplar olmakta ve gerçek durumda, teorik olarak elde edilebilecek akım miktarından daha düşük değerlerde akım elde edilebilmektedir.

4.2.2.1. Anot bölmesinde H₂ çıkması

Sodyum borhidrürün gerek hidroliz reaksiyonu gerekse oksidasyon reaksiyonu neticesinde anot bölmesinde hidrojen gazı açığa çıkmakta, bu da yukarıda belirtildiği gibi gerçekteki pil reaksiyonunu teorik reaksiyondan (4.21) uzaklaştırmaktadır.

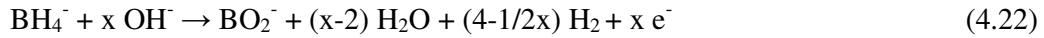


4.2.2.1.1. Hidroliz reaksiyonu sonucu H₂ çıkışı

Hidroliz reaksiyonu, anot bölmesindeki bir miktar yakıtın (NaBH₄) hidrojen ve sodyum metaborat oluşturmak üzere su ile reaksiyona girmesi şeklinde oluşur (Eşitlik 2.1). Özellikle çözeltinin pH değeri belli sınırlar altına inince ve pil performansının artırılması için yükseltelen çözelti sıcaklıklarında hidroliz olayı görülür.

4.2.2.1.2. Oksidasyon reaksiyonu sonucu H₂ çıkışı

Anot bölmesindeki yakıtın ideal (4.21) tepkimesini oluşturup elektron açığa çıkarmak üzere anot katalizörüyle tepkimeye girmesi neticesinde, katalizör malzemesinin cinsine göre farklı miktarlarda hidrojen gazı çıkışı olur ve (4.22) deki genel haliyle gösterilen oksidasyon reaksiyonu meydana gelir.



(4.22) reaksiyonundaki x ifadesi teorik DSBHYP'de 8 iken (ki bu durumda H₂ üretimi reaksiyon eşitliğinden görülebileceği üzere sıfırdır) gerçek durumda anot katalizör malzemesinin cinsine göre reaksiyon son halini alır.

4.2.2.2. Yakıtın anot bölmesinden katot bölgesine geçişi

Pilde oluşan reaksiyonlar sonucu elektrik üretiminin düzenli bir şekilde sağlanabilmesi için kullanılan membranın cinsine bağlı olarak iyonların (anyon veya

katyon) kolay bir biçimde taşınması istenir. Bununla beraber BH_4^- 'ün elektrik üretmeksizin anot bölgesinden katot bölgesine taşınması (BH_4^- geçişi) istenmez. Çünkü bu durumda taşınan her bir BH_4^- iyonu daha az elektrik üretilmesine ve dolayısıyla mevcut yakıttan daha az istifade edilmesine sebep olur [4]. Bununla beraber bir miktar yakıt, pilin tasarımında kullanılan membranın cinsine, kalınlığına, pilin çalışması esnasındaki diğer işletim parametrelerine bağlı olarak katot bölgesine geçer. Geçen sodyum borhidrür hem anot bölgesinde kullanılmadan katoda geçtiği için akım kaybına yol açar hem de katot katalizörle tepkimeye girerek karma potansiyel oluşumuna yol açar ki bu da gerilim kaybı demektir.

4.2.2.3. DSBHYP'de akım verimi (η_a)

Oksitlenen BH_4^- molekülünün her biri için kullanılan elektron sayısı BH_4^- oksidasyonunun akım verimi (oksidasyon verimi = yakıt kullanım oranı)'ni gösterir. Deneysel olarak elde edilen Amper-saat (akım x zaman) kapasitesi teorik kapasiteyle (her bir BH_4^- bileşiğinin sağladığı akımın toplam $8e^-$ lu olduğu farz edilerek) oranlanarak akım verimi hesaplanır. Deneysel çalışmalarda $8e^-$ luya yaklaşıldıkça daha yüksek akım verimi elde edilmiş olur.

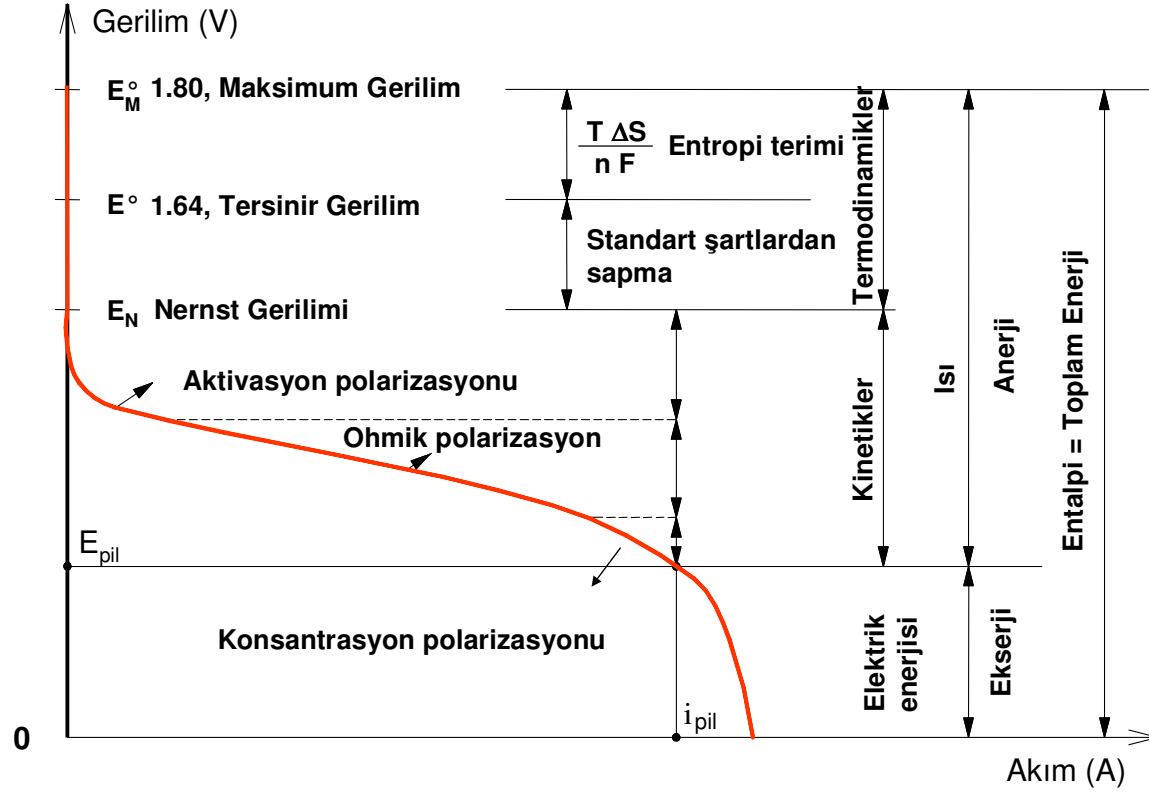
Teorik amper-saat hesaplamalarında NaBH_4 için, teorik özgül şarj kapasitesi 5667 Ah/kg kabul edilir [26].

$$\eta_a = \frac{\text{Deneysel olarak elde edilen Amper - Saat (Ah)}}{\text{Teorik olarak hesaplanan Amper - Saat (Ah)}} \quad (4.23)$$

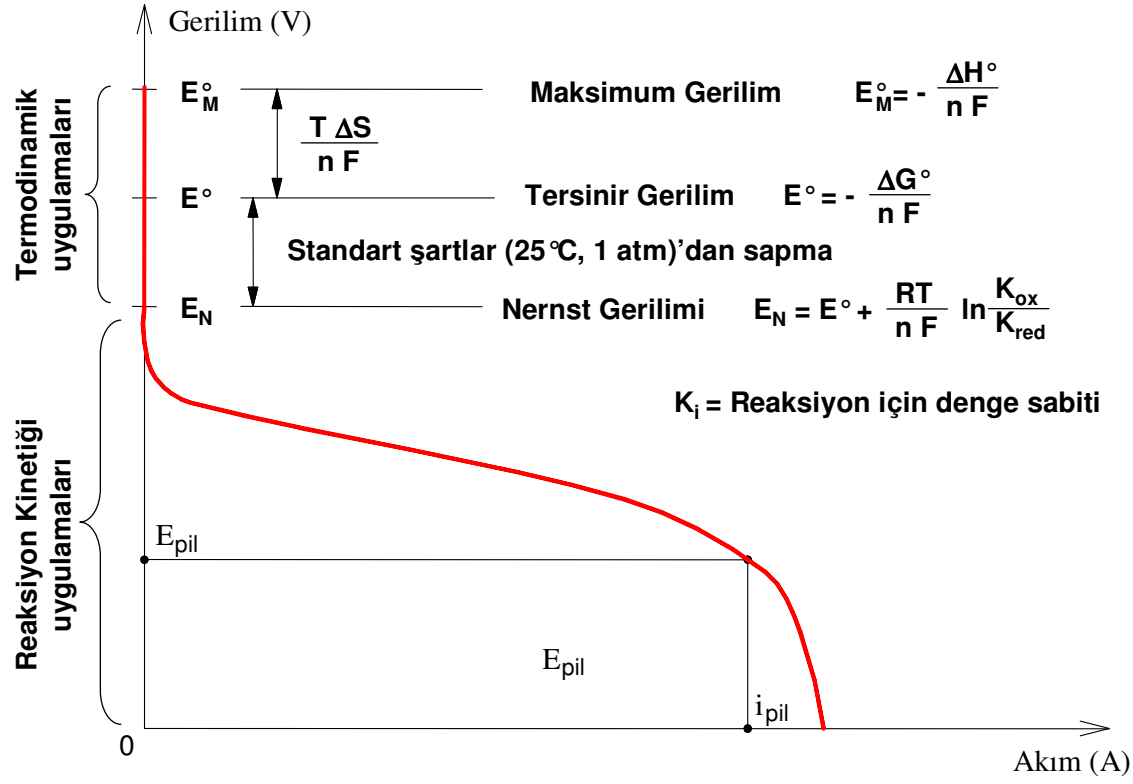
4.2.2.4. DSBHYP'de genel verim (η_{ge})

DSBHYP'de teorik verim (4.11), gerilim verimi (4.20) ve akım verimi (4.23) eşitliklerinin birleştirilmesi ile denklem (4.24)'te gösterilen genel verim ifadesi değeri elde edilir.

$$\eta_{ge} = \eta_t \times \eta_g \times \eta_a \quad (4.24)$$



Şekil 4.1 : DSBHYP'nin polarizasyon eğrisi



Şekil 4.2 : DSBHYP'nin polarizasyon eğrisi

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. DeneYlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri, Kimyasallar ve Cihazlar

Sistemde kullanılan kimyasallar, elektrot malzemeleri ve cihazlar şu şekilde sıralanabilir: NaBH₄ (%98, ABCR), NaOH (%98, Merck), PdCl₂ (%99, Alfa Aesar), H₂PtCl₆.6H₂O (%99.95, Alfa Aesar), karbon tozu (Vulcan XC-72R, CABOT), karbon kağıt (Toray, TGP-H-090, E-TEK), Nafyon® 117 membran (DuPont), Ni köpük (Incofoam), PTFE (Alfa Aesar), izopropil alkol (%99, Merck), Ni ağ (Precision Ni), Karbon fiber kağıt (AvCarb™), NiCl₂ (%99, Alfa Aesar), formaldehit (Merck), yakıt akış ölçeri (AALBORG Instruments & Controls, Inc), oksitleyici (O₂ ve hava) akış ölçeri (AALBORG Instruments & Controls, Inc), sıcaklık kontrolörü (ENDA Temperature Controller), yük ölçüm cihazı (Electrochem), yakıt pompası (Masterflex), nemlendirici, yüksek saflıkta oksijen ve hava tüpü (HABAS), transformatör (Vorschalt-Sporttransformator, 230 /115 V-115 V/ 230 V ~ 115 V ~ max 200 VA, Voltcraft), manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3001), dijital multimetre (Extech 382860, RMS), hidrojen toplama ünitesi, nem ölçüm sistemi (General Eastern, rh-plus 2350 K), yakıt pili modülü, paslanmaz çelik merdane (SS 304), kurutucu (Labconco), tiyoüre (%100, H₂NCSNH₂, Merck), tetraetil amonyum hidroksit (%20, TEAH, Merck)

5.2. Performans Testleri Yapılan Membran Elektrot Üniteleri

Membran Elektrot Ünitesi (MEÜ), anot elektrot + membran + katot elektrottan oluşmuş bütün bir sistemdir.

Hazırlanan DSBHYP test ünitesinde 2 ticari (anot: 1.0 mg/cm² Pt-Ru/C (%20ağ), katot: 1.0 mg/cm² Pt/C (%20ağ), membran: Nafyon 1135 (N1135); anot: 0.3 mg/cm²

Pt/C (%20ağ) , katot: 0.3 mg/cm² Pt/C (%20ağ), membran: Nafyon 115 (N115), katot tarafına harici olarak gaz difüzyon tabakası yerleştirildi ve 4 laboratuvar yapımı (anot: 0.3 mg/cm² Pd/C (%10ağ), katot: 0.3 mg/cm² Pt/C(%10ağ), membran: Nafyon 117(N117); anot: 1.08mg/cm² Pd/C (%10ağ), katot: 0.3mg/cm² Pt/C (%10ağ), membran: Nafyon 117 (N117); anot: 0.3 mg/cm² Ni/C (%10ağ), katot: 0.3 mg/cm² Pt/C (%10ağ), membran: Nafyon 117 (N117); anot: 1.0 mg/cm² Pt-Ru/C (%20ağ), katot: 1.0 mg/cm² Pt/C (%20ağ), membran: Nafyon 117 (N117)) olmak üzere toplam 6 adet MEÜ kullanılmıştır.

5.3. Membran Elektrot Ünitesinin Hazırlanması

Laboratuvarda hazırlanan el yapımı MEÜ'lerin hepsi aynı yöntemle hazırlanmış olup içlerinden Pd/C anot, N117 membran ve Pt/C katottan oluşan MEÜ aşağıda örnek olarak anlatılmıştır.

5.3.1. Anot katalizörün hazırlanması

Katalizörün destek malzemesiyle ve diğer bileşenlerle istenen oranlarda karışmasını sağlamak için başlıca iki yol vardır. Bunlar birlikte çöktürme ve emdirme (Empregresyon) yöntemleridir.

Pd/C katalizörü çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Yeterli miktarda deiyonize su içerisine ilave edilen 100 mg Vulcan XC-72 karbon siyahı karıştırılarak çalışma sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. 11.1 mg Pd içeren PdCl₂ metal tuzu çözelti içerisine ilave edilmiş ve çözelti çalışma sıcaklığında yeterli süre karıştırılmıştır. Çökmeyi sağlamak üzere önce NaOH sonra formaldehit çözeltinin pH'ı 9–10 olacak şekilde ilave edildikten sonra karıştırma işlemine çalışma sıcaklığında yeterli süre devam edilmiştir. Soğutulmuş solüsyon süzölmüş ve sıcak suyla 3 defa yıkanmıştır. Yıkama ve süzme işleminden sonra süzölen çökelti kurutulmuştur.

5.3.2. Anot elektrodun hazırlanması

Hazırlanan karbon destekli Pd tozunun içerisinde 18:1 oranında PTFE tozu karıştırılır. Bununla beraber karışıma su ve izopropil alkol ilave edilerek ink (hamur) hazırlanır. Hazırlanan ink 24 saat süresince ortam şartlarında karıştırılır. Karışım açma yöntemi ile Ni köpük üzerine (50mm x 50mm x 0.7mm) Pd yükleme miktarı 3 mg/cm² olacak şekilde uygulanmıştır. Daha sonra katalizör yüklenmiş Ni köpük preslenerek 100 meshlik Ni ağ (sıvı difüzyon tabakası) ile etrafı sarılmıştır.

Anot elektrot ile membran arasında Ni ağın bulunmasının iki nedeni vardır. Birincisi anodun iki yüzünün de anolit ile tam olarak temasını sağlamaktır. Böylece pilin çalışması esnasında yük taşıyıcısı Na⁺ iyonları hızlı bir şekilde membrana doğru hareket ederler [2]. Diğer nedeni ise nikel köpük üzerine kaplanan katalizörün akmasını önlemektir [16].

5.3.3. Katot katalizörün hazırlanması

Katot katalizörün hazırlanması da anottakine benzer şekildedir. Yeterli miktarda deiyonize su içerisinde Vulcan-XC 72 eklenmiştir. 5.8 mg Pt içeren H₂PtCl₆ metal tuzu çözelti içerisinde ilave edilerek çalışma sıcaklığında yeterli süre karıştırılmıştır. Çökmeyi sağlamak için karışıma pH'ı 9-10 olacak şekilde 0.5 M NaOH eklenmiş ve çözelti yeterli süre karıştırmaya devam edilmiştir. Çözeltiye bol sıcak damıtılmış suyla yıkanmış formik asit çözeltisi ekleyerek platinlenmiş karbon elde edilmiştir. Yıkama ve süzme işleminden sonra çökelti 2.5 saat kurutulmuştur.

5.3.4. Katot elektrodun hazırlanması

Hazırlanan miktar Pt/C katalizör PTFE bağlayıcı, su ve izopropil alkolden oluşan çözelti çalışma sıcaklığında yeterli süre karıştırılmıştır. Elde edilen karışım PTFE ile işlem görmüş Toray karbon kumaş üzerine uygulanmıştır. Hazırlanan elektrot atmosfer ortamında kurutulduktan sonra 225°C'de pişirilmiştir. Sonraki aşamada nafyon çözeltisi elektrokatalizör tabakası üzerine sürüldükten sonra 80°C'de kurutulmuştur.

5.3.5. Anot ve katot elektrodun membranla birleştirilmesi

MEÜ hazırlanmadan önce elektrolit olarak kullanılan Na⁺ formunda nasyon membran (N117) bir ön işleme tabi tutulmuştur. Buna göre membran önce 1 saat % 3 H₂O₂ zltisi içerisinde sonra da deiyonize edilmiş suda kaynatılmıştır [5]. Daha sonra kullanılmaya kadar deiyonize su içerisinde oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Nasyon membran MEÜ'de kullanılmadan önce 6 N NaOH içerisinde bekletilmiştir.

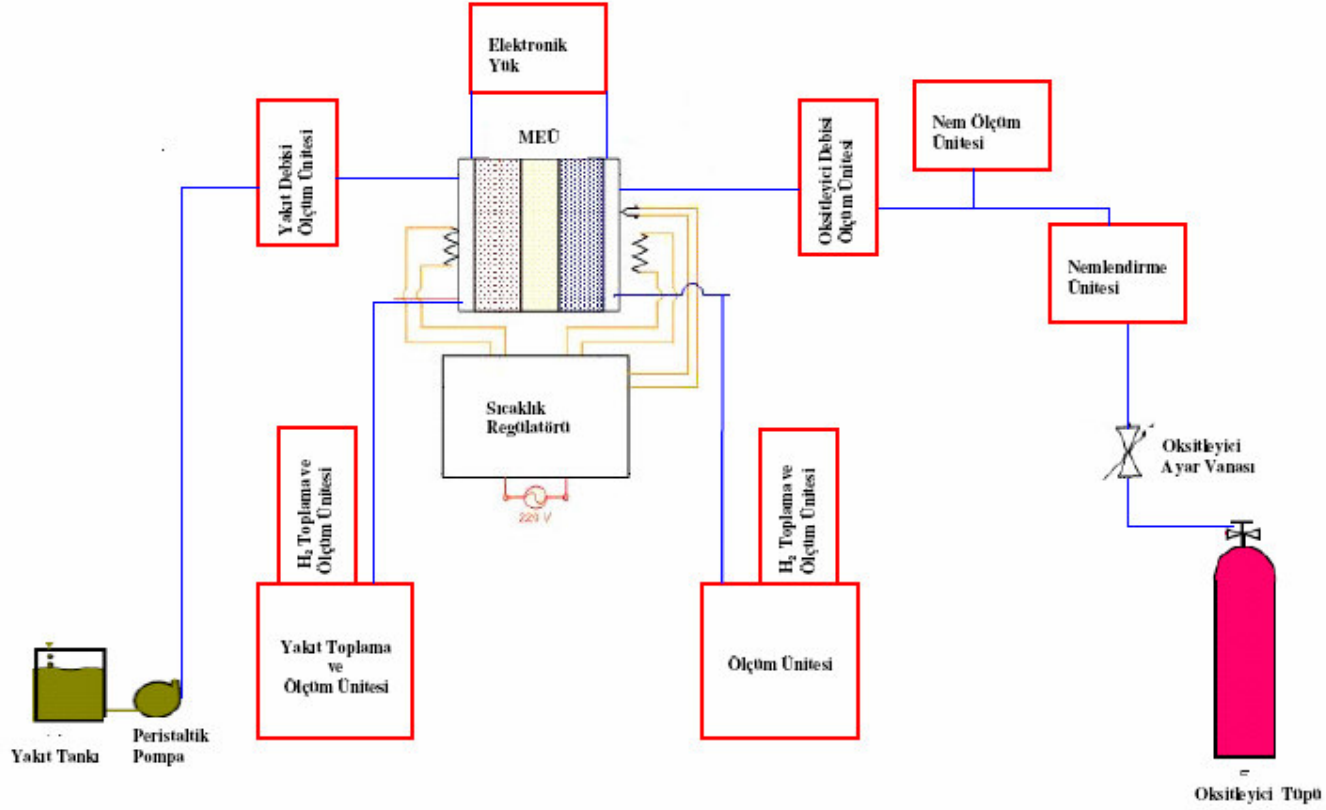
Hazırlanan anot elektrot, katot elektrot ve membran preslenerek MEÜ retilmiştir . Yapılan tüm işlemler neticesinde anot elektrot + sıvı difüzyon tabakası (Ni tel) + membran (Nasyon 117) + katot katalizör (Pt/C) + gaz difüzyon tabakasından oluşan MEÜ elde edilmiştir.

5.4. Deney Düzeneği ve Deneyin Yapılışı

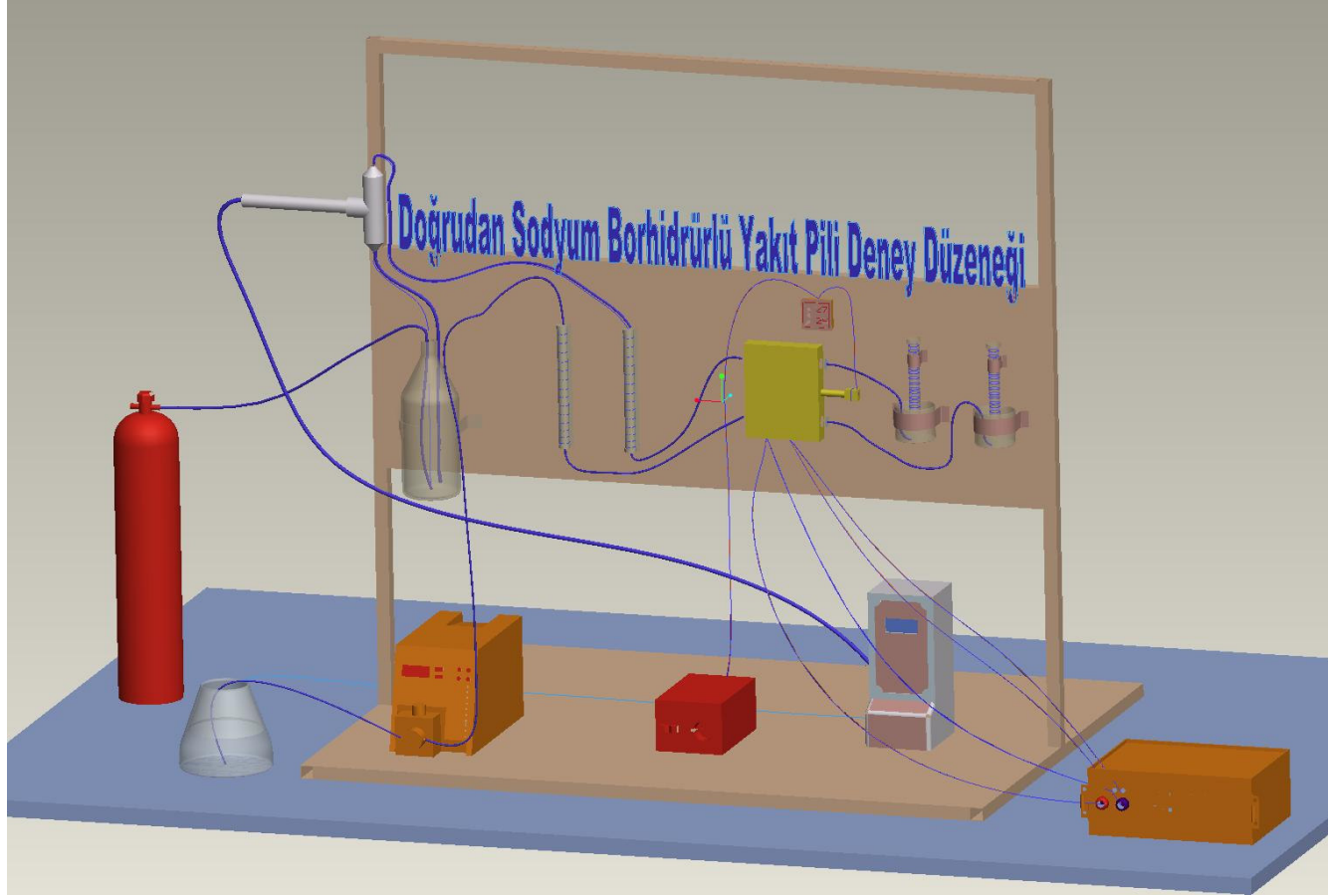
5.4.1. Deney düzeneği

Deney düzeneği Şekil 5.1'de Şematik olarak gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere sistemde, laboratuvar Şartlarında hazırlanan veya ticari olarak satın alınan MEÜ'lerin içerisine yerleştirildiği yakıt pili modülü, bu modülün yakıt ve oksitleyici ile beslenmesini sağlayan peristaltik pompa, oksitleyici tüpü, ve yakıt tankı, akış ölçerler, işletme sıcaklığını ayarlamak üzere sıcaklık regülatörü, nemlendirme nitesi, nem ölçüm nitesi, yakıt ve H₂ toplama ve ölçüm üniteleri ve elektronik yük yer almaktadır. DSBHYP'nin oksitleyici ihtiyaı, istenen debi değerinde akış lerden ve gaz ayar vanasından kontrol edilmek suretiyle sisteme bağlanan yüksek saflıkta ve yüksek basınçta O₂ ve hava tüplerinden karşılanmaktadır. Gerekli olan yakıt miktarı ise peristaltik pompa vasıtasıyla ayarlanmaktadır.

Deney düzeneğinin Şematik resmi Şekil 5.1'de ve çizim programında çizilmiş katı model resmi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Deneý düzeneđinin Őematik görüntümü.



Şekil 5.2: Deney düzeneğinin bilgisayar çizim programında çizilmiş katı model resmi.

5.4.2. Deneyin yapılışı

Deneylerin yapımına geçmeden önce performans testleri yapılacak MEÜ akış kanallı grafit plakalar arasına yerleştirilmiştir. Üzerine akım toplayıcı ve ısıtıcı petler monte edilmiştir. Sistemi koştandırmak ve nafyon membranı sodyum formuna getirmek için her bir yeni MEÜ'nün sisteme yerleştirilmesinden sonra, performans testlerine geçmeden önce 80°C'deki yakıt pilinden 2 saat süresince %20ağ NaOH çözeltisi geçirilmiştir. Her bir grafit bloğundan sonra yer alan akım toplayıcı plakaların arkasında yer alan ısıtıcılar sayesinde pil istenen işletme sıcaklığı değerine ayarlanmıştır. İki grafit bloğun üzerindeki sıcaklık ölçümü noktalarına küçük termokupullar yerleştirilmiştir. İstene işletme sıcaklığı değerine sabitlenmiş olan pil bloğunun anot kısmına daha önce hazırlanmış olan belli derişimdeki çözelti, istene debide peristaltik pompa vasıtasıyla gönderilmiştir. Eş zamanlı olarak pilin katot bölmesine de basınçlı tüpten belli bir debide oksitleyici (hava veya oksijen) gönderilmiştir. Sistem bu şekilde bir müddet (yatışkın hale gelene kadar) açık devre olarak çalıştırılmıştır. Yatışkın hale ulaştıktan sonra devreye bağlanan yük ölçüm cihazı ile açık devre gerilimi, akım ve gerilimi değerleri ölçümü için sistem hazır hale getirilmiştir.

Hazır hale gelen sistemde bir dakika zaman aralıklarında sabit potansiyel uygulanarak (0.95 V'dan 0.4 V'a kadar 0.05 V adımlarında) güç yoğunluğu verileri elde edilmiştir. Deneyler farklı işletme şartları (sıcaklık, yakıt derişimi, yakıt ve oksitleyici debileri, oksitleyici çeşitleri ve nem durumları) için değişik MEÜ'ler ile tekrarlanarak yapılmıştır. Güç yoğunlukları, uygulanan gerilim ve elde edilen kararlı haldeki akım yoğunluklarından giderek hesaplanmıştır.

Ayrıca farklı işletme şartlarına göre değişik MEÜ'lerin deşarj kapasitelerini tespit etmek için zamana bağlı olarak testler de yapılmış ve yapılan bu deneyler neticesinde DSBHYP'de kullanım oranı, verim ve elektron sayısı değerleri de hesaplanmıştır.

BÖLÜM 6- DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

6.1.Sıcaklığın Etkisi

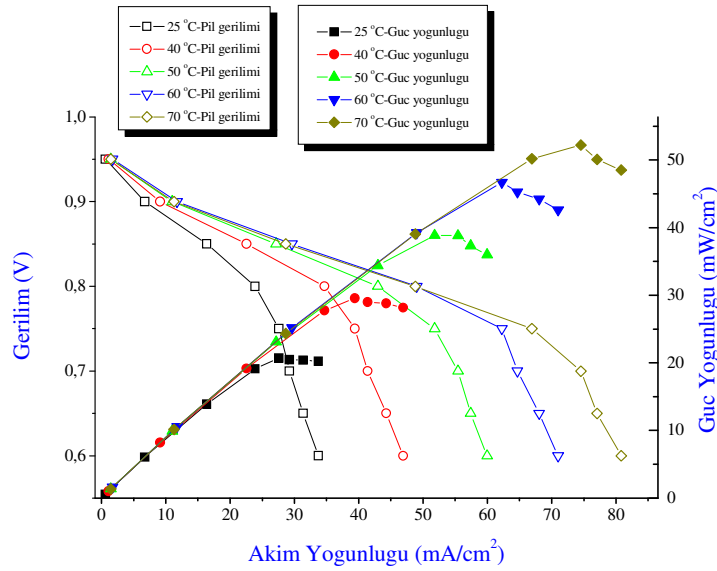
Tersinmezliklerin önemli bir kısmı katotta, oksijenin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Oksijenin indirgenmesi düşük ve orta sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde, yüksek sıcaklığa göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Tepkime hızı sıcaklıkla birlikte artarak polarizasyonun azalmasına ve dolayısıyla performansın artmasına neden olmaktadır [34]. Dolayısıyla borhidrürün oksidasyon reaksiyon kinetiği de artmaktadır [27]. Bununla beraber artan sıcaklıkla beraber anolitin viskozitesinin düşmesi iyonların daha hızlı olarak hareket etmesine yol açmakta ve buna bağlı olarak difüzyon katsayısı artıp kütle aktarım kayıpları azalmaktadır. Bu durum elektrolit iletkenliğini artıracığından ohmik kayıplar azalmakta, reaktantların kütle transferi ve yakıt pili performansı da artmaktadır [34]. Sıcaklık artışı anolitle birlikte diğer DSBHYP bileşenlerinin iletkenliğini de arttırmaktadır [27] .

Sıcaklık artışının getirdiği bir takım avantajları yanında dezavantajları da vardır. Bir taraftan yakıt kaybına, diğer taraftan da Pt katodun performansının bozulmasına neden olan borhidrürün geçişi ve yakıt verimliliğinin azalmasına sebebiyet veren borhidrürün hidrolizi sıcaklık artışıyla artar. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda membranda kısmi kuruma olmakta, bunun sonucu olarak rehidrasyon kötüleşmekte, bu da pil direncinin artmasına sebep olmaktadır. Tüm bu dezavantajlar pil performansının düşmesi yönünde çalışmaktadır [27]. Bundan dolayı performans artışı belli sıcaklığın üzerinde hissedilir derecede olmamaktadır [32].

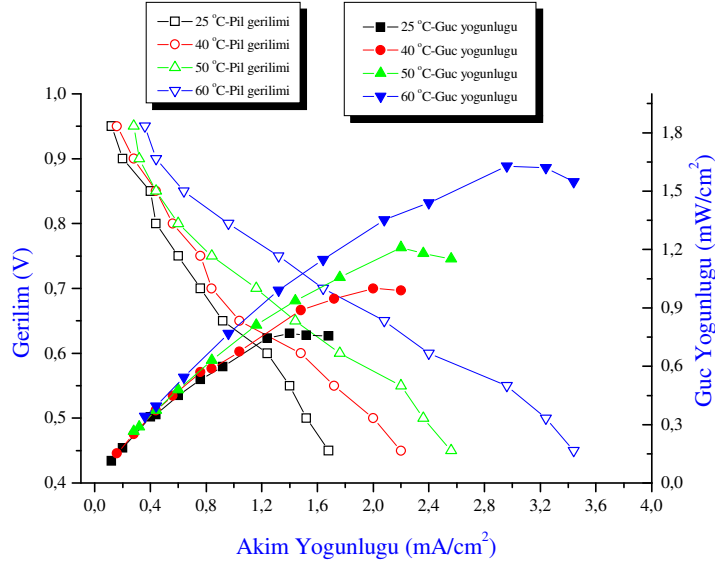
Sıcaklık artışının pil performansına etkisini incelemek üzere 25–70°C arası değişen sıcaklık değerlerinde Pt-Ru, Pt, Pd, Ni anotlu ve Pt katotlu MEÜ'ler ile çok sayıda deneyler yapılmıştır. Aşağıdaki gerilim-akım yoğunluğu-güç yoğunluğu eğrilerinden görüldüğü üzere pil işletim sıcaklığının artmasıyla pildeki aktivasyon polarizasyonun ve buna bağlı olarak performans kaybının azalması neticesinde güç yoğunluğu

artmıştır. Sıcaklık artışıyla performanstaki artış tüm MEÜ'ler de aynı karakterde gözlenmekle beraber MEÜ'lerin yapısal farklılıklarından dolayı değer bazında farklılıklar görülmüştür.

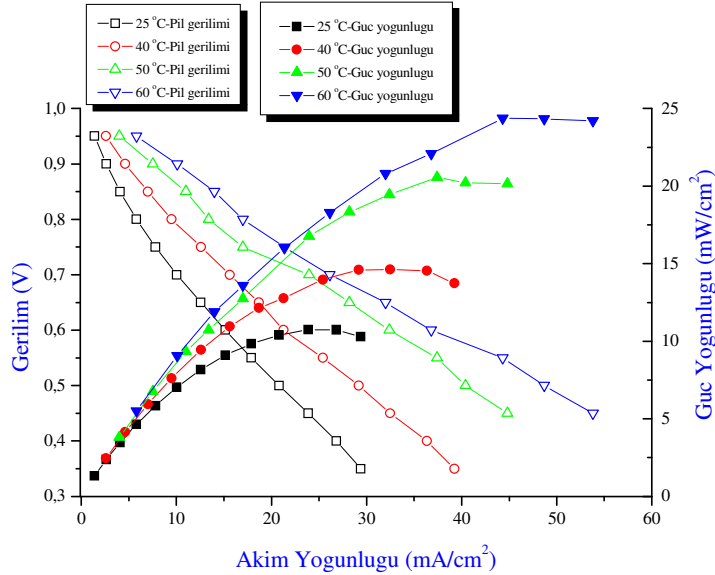
Anot olarak Pt-Ru, katot olarak Pt kullanıldığı zaman, sıcaklığın 25°C'den 70°C'ye çıkması neticesinde elde edilen güç yoğunluğu değeri yaklaşık olarak 23 mW/cm²'den %130 artarak 53 mW/cm² değerine çıkmaktadır (Şekil 6.1). Bu değer hem anot hem de katot tarafında Pt kullanıldığı durumda, aynı sıcaklık aralıklarında 0.8 mW/cm² den %112 artarak 1.8 mW/cm²'ye çıkmıştır (Şekil 6.2). Anot kısmında Pd'un kullanıldığı MEÜ'de 60°C'de elde edilen maksimum güç yoğunluğu yaklaşık olarak 25 mW/cm² (Şekil 6.3) iken; bu değer anotta Ni katalizör kullanılması durumunda 33 mW/cm² (Şekil 6.4) değerine kadar çıkabilmektedir. Buna karşılık diğer sıcaklık değerlerinde her iki MEÜ'den elde edilen veriler arasındaki fark oldukça azdır.



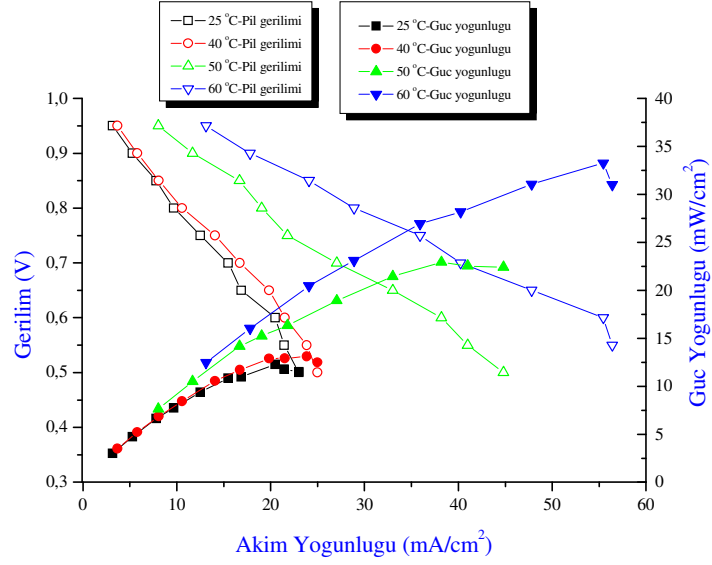
Şekil 6.1: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli O₂. Oksitleyici debisi: 10 ml/dak. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak



Şekil 6.2: Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Katot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N115. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 90 ml/dak. Yakıt: %20ağ NaOH'de 0.5 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak.



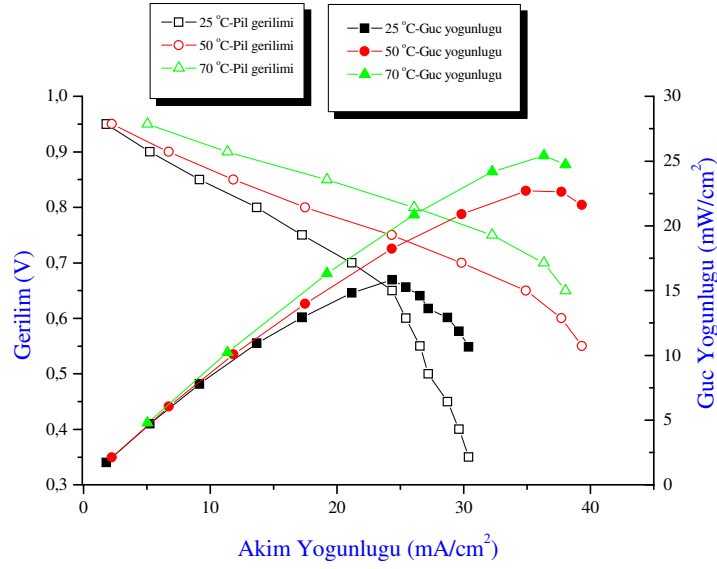
Şekil 6.3: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.3 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.3 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 90 ml/dak. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak.



Şekil 6.4: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.3 mg/cm², %10ağ Ni/C. Katot: 0.3 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 90 ml/dak. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak.

Şekil 6.1'de grafiği verilen ticari MEÜ ile aynı yükleme oranlarına sahip laboratuvar şartlarında üretilen MEÜ (Şekil 6.5) kıyaslandığında elde edilen maksimum güç yoğunlukları arasında ticari olan MEÜ lehine hemen hemen 2 kat fark olduğu görülmektedir.

25°C işletim sıcaklığında tüm MEÜ'ler karşılaştırıldığında, maksimum güç yoğunluğu değeri ticari Pt-Ru anotlu MEÜ için 0.73 V geriliminde ve 27 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmişken bu değer Pt anotlu MEÜ için 0.65 V, 1.4 mA/cm², Pd anotlu MEÜ için 0.6 V, 25 mA/cm², Ni anotlu MEÜ için 0.52 V, 21 mA/cm² ve laboratuvar şartlarında üretilen Pt-Ru anotlu MEÜ için 0.65 V, 25 mA/cm² dir.



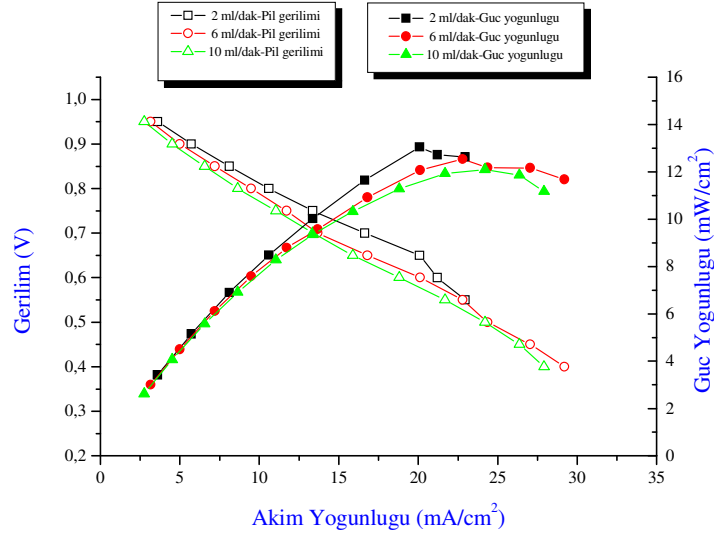
Şekil 6.5: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı sıcaklıklarda pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 90 ml/dak. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak.

6.2. Yakıt Debisinin Etkisi

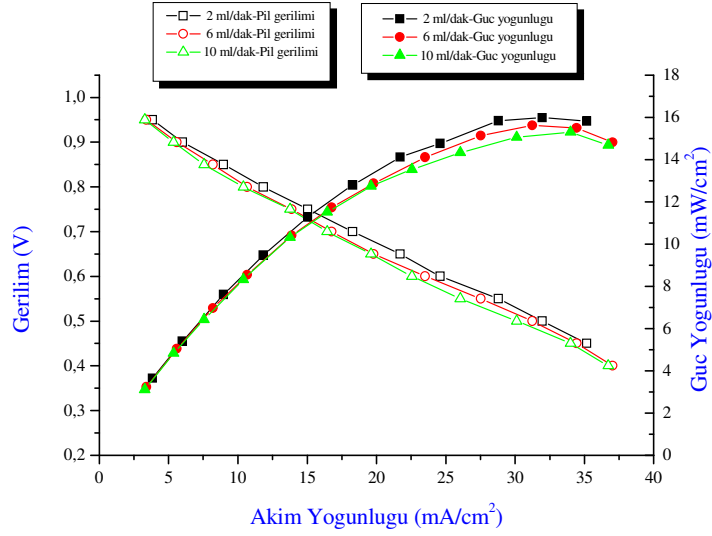
H.Cheng ve K.Scott tarafından yapılan çalışmada yakıt debisi artırıldığı zaman güç yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Artan debi neticesinde performanstaki bu artış kanallarda olması muhtemel tıkanıklıkların önüne geçilmiş olmasına ve yakıtın kütle transferinin daha iyi olması bağlanmıştır. Ayrıca mevcut şartlar altında yakıt debisinin artırılmasına oranla performanstaki artmanın daha az olması dolayısıyla debi artımından kaynaklanan maliyet ve performans artımı incelendiğinde debi artışının düşük değerlerde olması gerektiği vurgulanmıştır [27].

Yaptığımız deneylerde yakıt debisinin performans üzerinde etkisini gözlemlemek üzere 2, 6 ve 10 ml/dak olmak üzere üç farklı debideki yakıt peristaltik pompa vasıtasıyla anot bölmesine beslenmiştir. İlk önce oksitleyici olarak nemli hava (Şekil 6.6) daha sonra da nemli oksijen (Şekil 6.7) kullanılmıştır. Deneyler sonucunda, diğer şartlar sabit tutularak her iki oksitleyici kullanıldığı durumda da yakıt debisi arttıkça performansta önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Buradan şu sonuçlar çıkartılabilir: Belli miktardaki anot katalizör yüklenme durumu için oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilecek kadar yakıt debisine ihtiyaç vardır. Gerekli olan debinin üstündeki değerlerde yakıt reaksiyona katılmadan dışarıya atılır, altındaki değerlerde ise reaksiyonu tamamlayabilecek miktarda yakıt bulunamayacağı için oksidasyon reaksiyonu verimli olarak tamamlanamaz ve verilen yüklenme değeri için kullanım oranı gerektiği hassasiyette hesaplanamaz.

Kütle transferini artırmak amacıyla debiyi artırmak belli bir seviyeye kadar yararlıdır. Bu seviye, yüklenen her metal ve metalin yüklenme miktarı için farklı değerdedir. Bu seviyeden sonra debiyi artırmanın hem ekonomiklik açısından hem de verim açısından yarar getirmeyeceği açıktır.



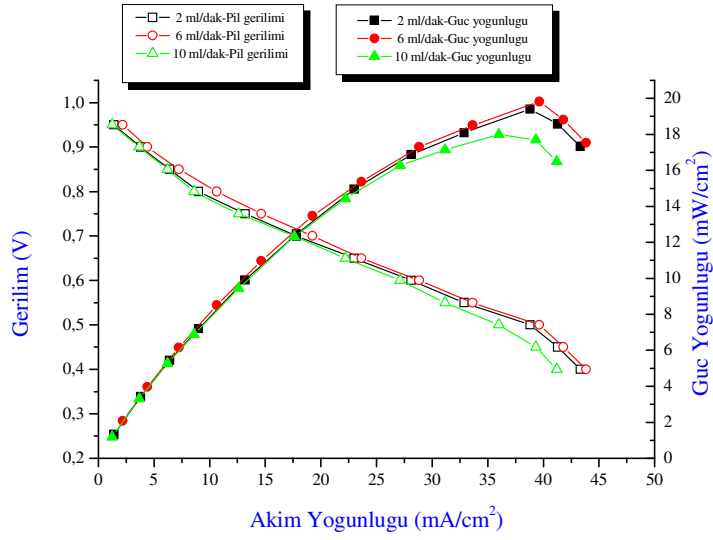
Şekil 6.6: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Nemli hava debisi: 30 ml/dak



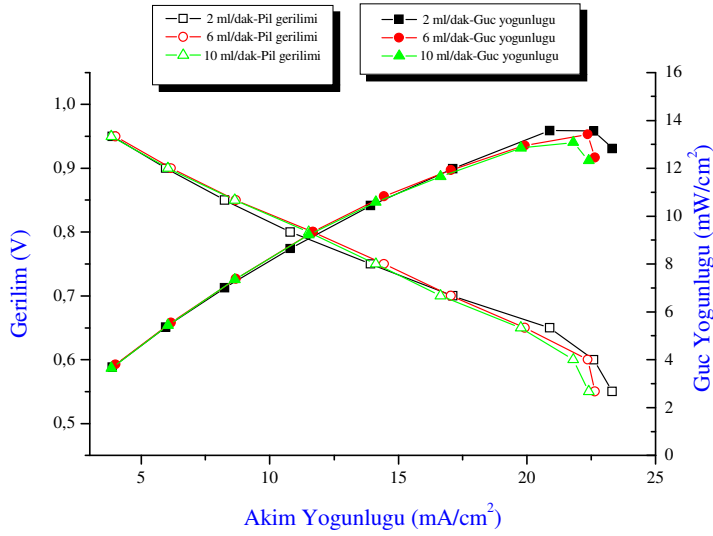
Şekil 6.7: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullandığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Nemli O₂ debisi: 30 ml/dak

Yakıt debisinin ve farklı anot katalizör yüklem oranlarının performansa etkisini incelemek üzere anot katalizör yüklem miktarı artırılmış ve buna bağlı olarak sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 6.8). Buna göre anot katalizör yüklem oranının artırılması durumunda yakıt debisinin artması ile performansta önce artış sonrada hafif bir azalma gözlenmiştir. Artan yakıt debisinin belli bir değerden sonra sodyum borhidrür oksidasyon reaksiyon mekanizmasını olumsuz bir şekilde etkilediği görülmüştür.

Diğer şartlar sabit kalmak suretiyle anot katalizör malzemesinin Ni katalizör olduğu MEÜ'de aynı deney yapıldığında Şekil 6.9 grafiği elde edilmiştir. Buradan görüleceği üzere düşük gerilimlerde debi artırımının hemen hemen ihmal edilebilecek etkisi var iken yüksek gerilimlerde debiyi artırmak avantajlı görülmemektedir.



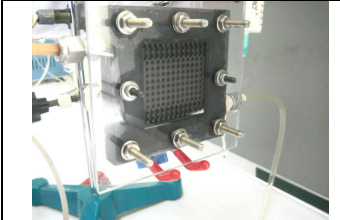
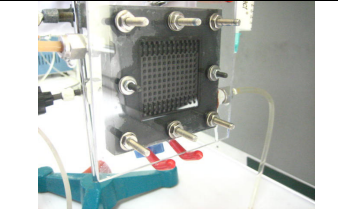
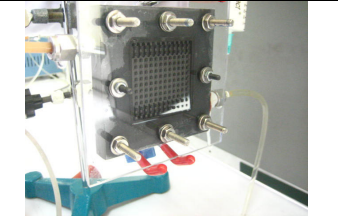
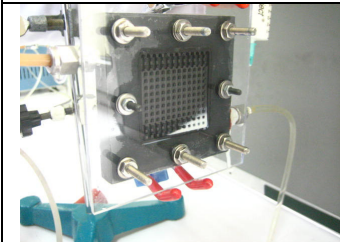
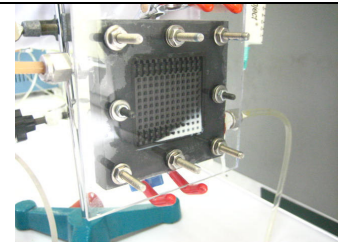
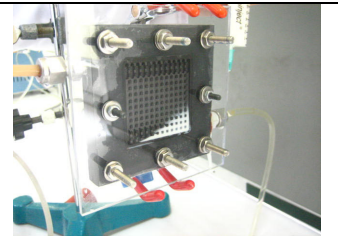
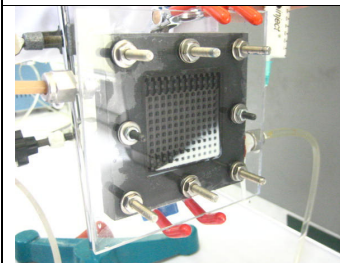
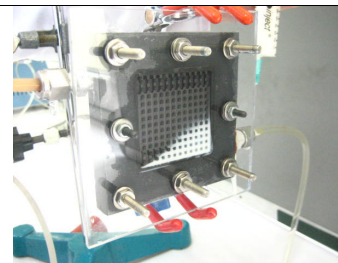
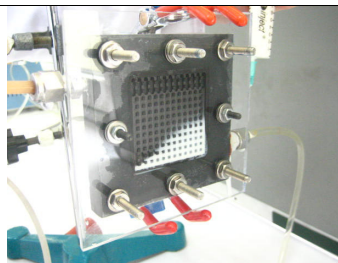
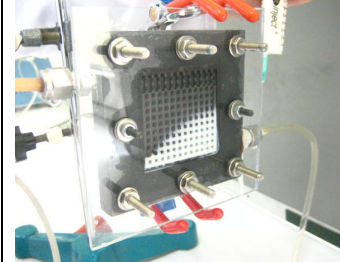
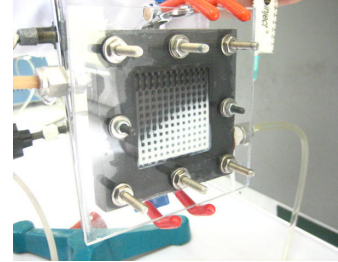
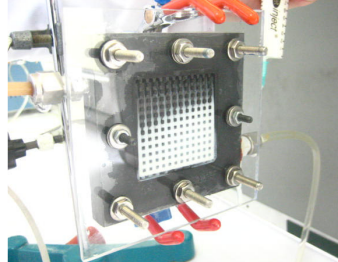
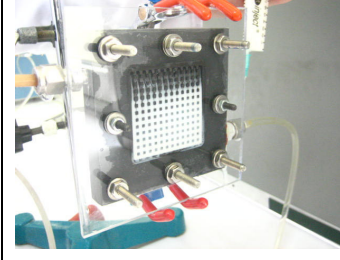
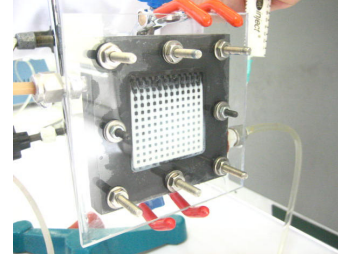
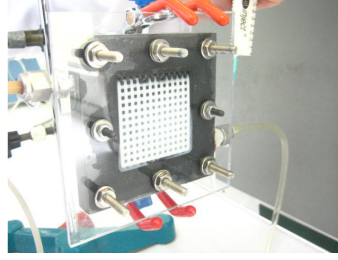
Şekil 6.8: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 1.08 mg/cm^2 , %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm^2 . Sıcaklık: 25°C . Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH_4 . Nemli hava debisi: 30 ml/dak



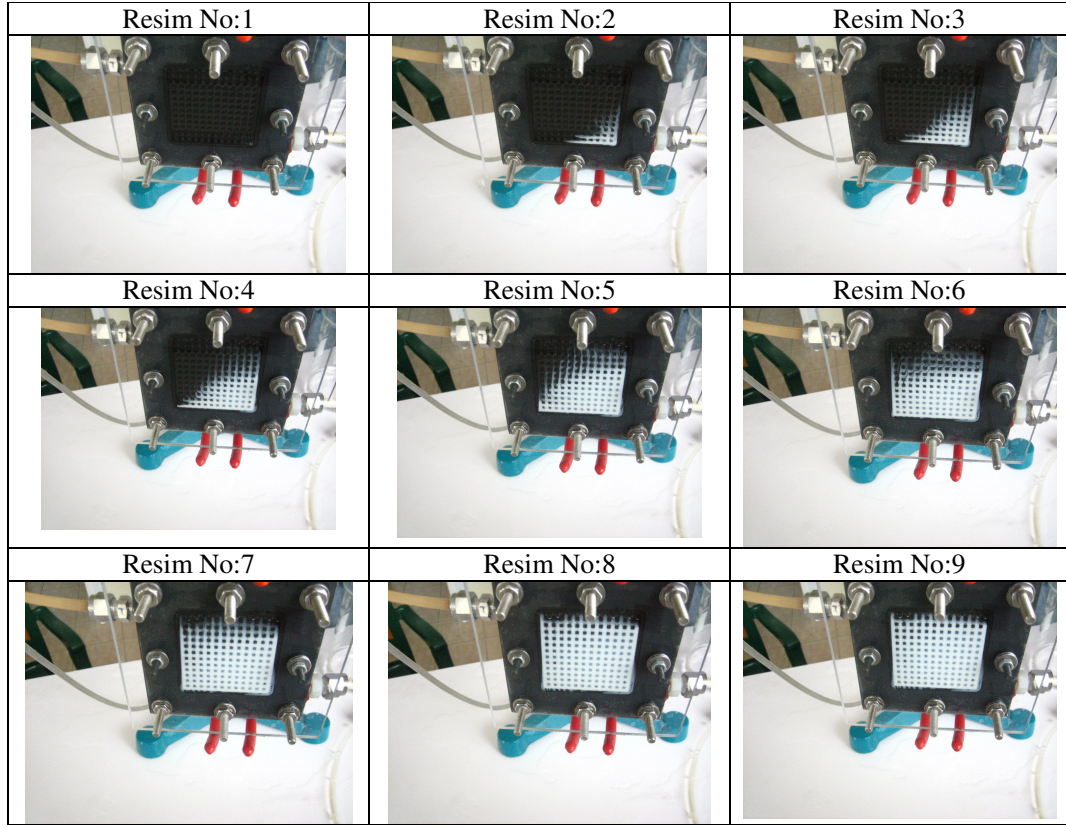
Şekil 6.9: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı yakıt debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Ni/C. Katot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm^2 . Sıcaklık: 25°C . Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH_4 . Nemli hava debisi: 30 ml/dak

Bunlara ilaveten debi artışı neticesinde sodyum borhidrür çözeltilisinin pin akış alanlı bipolar plaka üzerindeki akışını ve bu akışın performansa etkisini incelemek üzere bipolar plakanın üzerine pleksiglas bir tabla monte edilerek akışın durumu gözlenmiştir. Bu kapsamda akış kanalları içerisine DSBHYP’de kullanılan yakıtla hemen hemen aynı yoğunluk ve viskoziteye sahip olan renkli sıvı gönderilmiş ve eş zamanlı olarak akışın resimleri çekilmiştir (Tablo 6.1, 6.2, 6.3). Çalışma sonucuna göre, performans analizlerinin yapıldığı debi değerlerinde akışın homojen bir şekilde olduğu, aktif alan üzerinde akışın temas etmediği bölüm (ölü nokta) olmadığı, sıvının aktif alanın her tarafıyla kısa sürede düzenli bir şekilde temas ettiği gözlenmiştir.

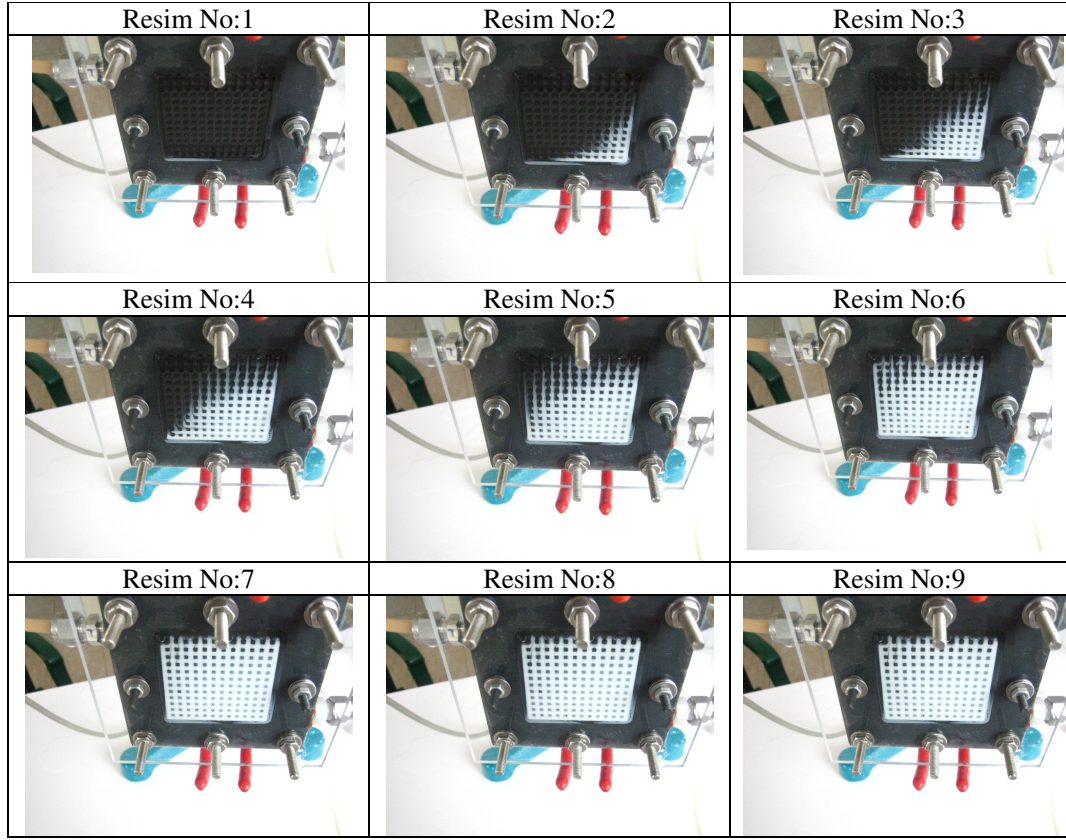
Tablo 6.1: 2 ml/dak debisindeki akışa ait resimler.

Resim No:1 	Resim No:2 	Resim No:3 
Resim No:4 	Resim No:5 	Resim No:6 
Resim No:7 	Resim No:8 	Resim No:9 
Resim No:10 	Resim No:11 	Resim No:12 
Resim No:13 	Resim No:14 	Resim No:15 

Tablo 6.2: 6ml/dak debisindeki akışa ait resimler.



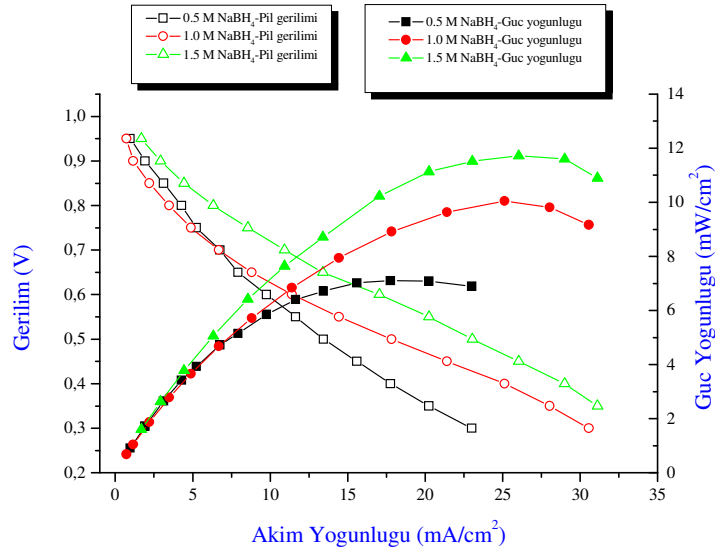
Tablo 6.3: 10ml/dak debisindeki akışa ait resimler.



6.3. NaBH₄ Derişiminin Etkisi

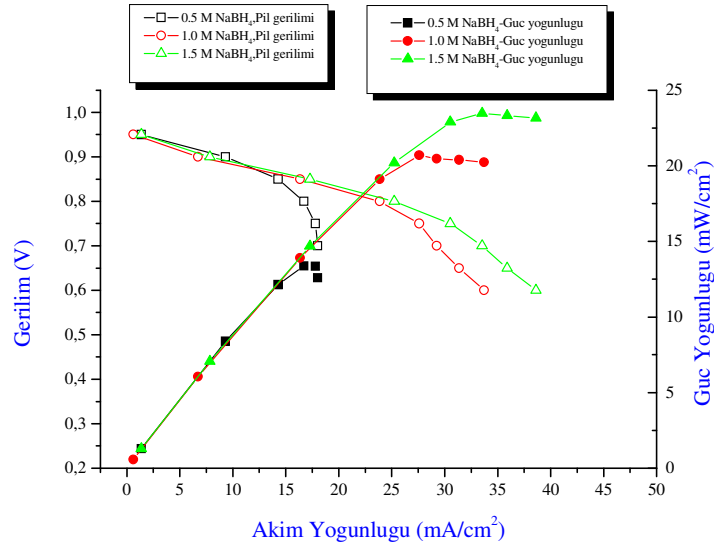
Derişimin performansa etkisini incelemek üzere sodyum hidroksit miktarı sabit kalmak (%20ağ) suretiyle 0.5, 1.0 ve 1.5 M olmak üzere üç farklı sodyum borhidrür derişiminde deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk önce sürekli akış halinde üç farklı derişim için Pd anot ve Pt katottan oluşan MEÜ kullanılmıştır (Şekil 6.10). Elde edilen grafikten sodyum borhidrür konsantrasyonunun artışıyla belli bir gerilim ve akım yoğunluğuna karşılık gelen güç yoğunluğunun bir miktar arttığı gözlenmiştir (0.5 M için 0.65 V gerilim ve 16 mA/cm² akım yoğunluğunda 7.5 mW/cm² elde edilmiş iken bu değer 1.0 M için 0.8 V, 25 mA/cm²'de 10 mW/cm² ve 1.5 M için de 0.92 V, 27 mA/cm²'de 12 mW/cm² olarak elde edilmiştir). Diğer taraftan zamana bağlı ve sürekli yakıt akışı olmadan yapılan deneyler neticesinde elde edilen eğri ve yakıt kullanım oranları incelendiğinde (Şekil 6.16) derişim belli bir değerden sonra arttıkça yakıt kullanım oranının azaldığı görülmüştür. Bunun en büyük nedeni olarak BH₄⁻ iyonunun anot tarafından katot bölmesine geçişinin artması, buna bağlı olarak katot aktivasyon polarizasyonun dolayısıyla pil polarizasyonun artışı ve yüksek borhidrür derişimlerinde hidroliz reaksiyonu artışı gösterilebilir.

Ayrıca NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça viskozitenin artmasından dolayı Na⁺'un hareketliliği azalmakta ve buna bağlı olarak pilde ohmik polarizasyon artmaktadır [7]. Özellikle taşınabilir uygulamalar için anolit hareketinin çok düşük hatta hiç olmadığı farz edilirse artan sodyum borhidrür derişimiyle beraber ohmik polarizasyondaki bu artışın performansı olumsuz yönde etkilemesinin ne kadar önemli olduğu tahmin edilebilir.

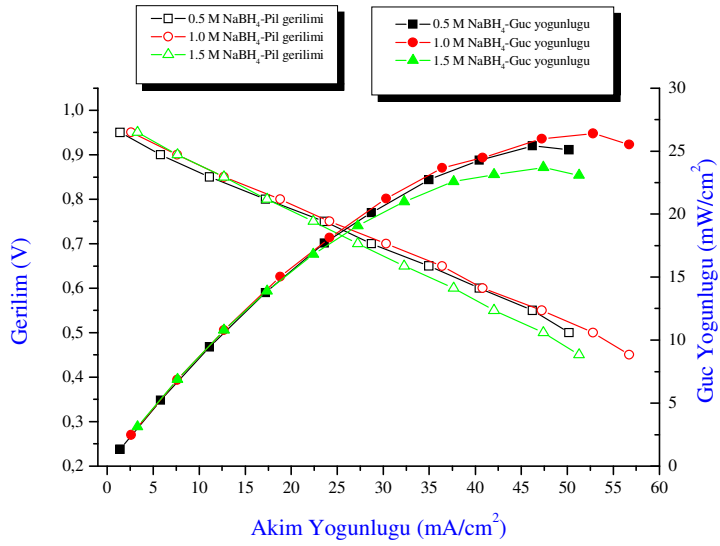


Şekil 6.10: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH₄ derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 150 ml/dak. Sıcaklık: 25°C. Yakıt debisi: 2 ml/dak.

Aynı deneyler anot elektrot olarak Pt-Ru'un kullanıldığı ticari MEÜ için tekrarlandığında 0.5 M derişim olduğu durumda pik güç yoğunluğu değeri 0.65 V ve 17 mA/cm²'de yaklaşık olarak 13 mW/cm² iken bu değer derişimin 1.5 M olduğu durumda 1.0 V ve 35 mA/cm²'de 25 mW/cm²'ye kadar atmıştır (Şekil 6.11). Buna karşılık aynı katalizör yükleme değerlerine ve metallerine sahip laboratuarda yapılan MEÜ kullanıldığı durumda ise (Şekil 6.12) derişim değerinin 0.5 M'dan 1.5M'a artması ile daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşılabilmiştir.



Şekil 6.11: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH₄ derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli O₂. Oksitleyici debisi: 10 ml/dak. Sıcaklık: 25°C. Yakıt debisi: 2 ml/dak.

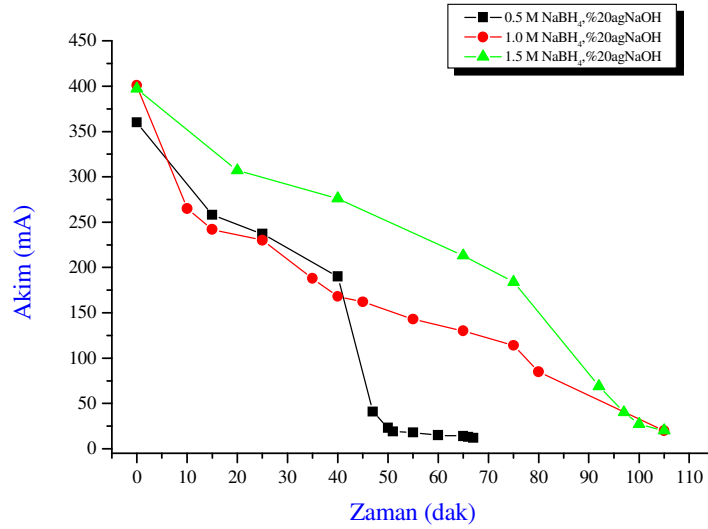


Şekil 6.12: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH₄ derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 10 ml/dak. Sıcaklık: 25°C. Yakıt debisi: 2 ml/dak.

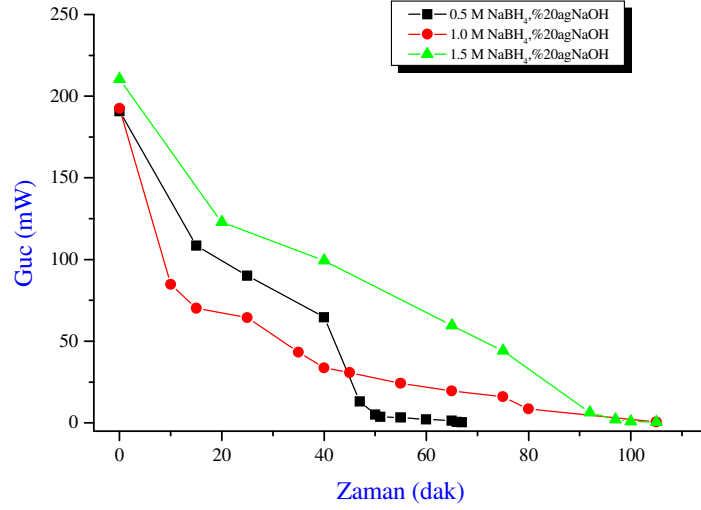
6.3.1. Yakıt kullanım oranı

0.5, 1.0 ve 1.5 M'luk NaBH_4 derişimlerinde Pd, Pt-Ru, Pt, Ni anotlu ve Pt katotlu MEÜ'lerin yer aldığı DSBHYP'de zamana bağlı olarak yapılan deneyler neticesinde deşarj kapasitesi, yakıt kullanım oranı, genel verim ve elektrik üretiminde kullanılan elektron sayıları tespit edilmiştir.

Anot olarak Pd ve katot olarak Pt'in kullanıldığı MEÜ'de çekilen elektriksel gücün maksimum olması esası baz alınarak akım-zaman ve güç-zaman grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.13 ve Şekil 6.14).



Şekil 6.13: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH_4 derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi. Direnç: 1Ω . Anot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Pd/C. Katot: %10ağ Pt/C, 0.30 mg/cm^2 . Membran: N117. Aktif alan: 25 cm^2 . Sıcaklık: 25°C .



Şekil 6.14: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişimine bağı olarak maksimum güç çekiminde gücün zamanla değişimi. Direnç: 1Ω. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Şekil 6.13 ve 6.14'den yararlanılarak farklı derişim değerleri için hesaplanan deşarj kapasiteleri Tablo 6.4'de verilmiştir.

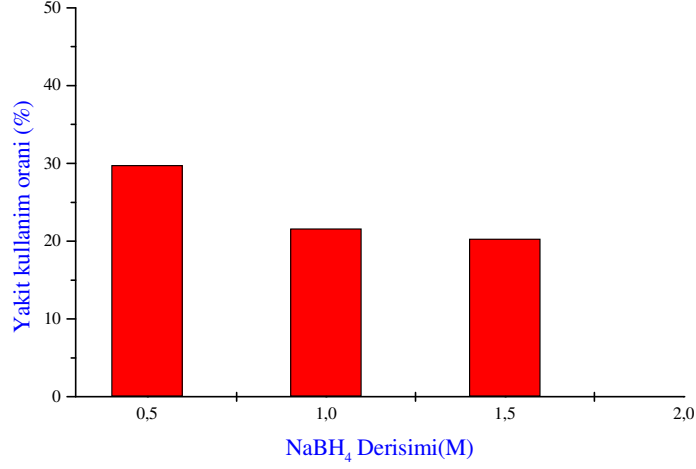
Tablo 6.4: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH₄ derişim değerlerindeki deşarj kapasiteleri.

Derişim (M)	Akım-Zaman (mAh)	Güç-Zaman (mWh)
0.5	191.55	78.935
1.0	278.042	69.703
1.5	393.475	141.94

NaBH₄ için teorik özgül enerji 9293 Wh/kg, teorik özgül şarj kapasitesi 5667 Ah/kg [26] kabul edilip, deneyler sonucunda elde edilen amper-saat kapasitesi (akım x zaman) ile teorik amper-saat kapasitesi kıyaslanarak yakıt kullanım oranı hesaplanmıştır (Eşitlik 6.1).

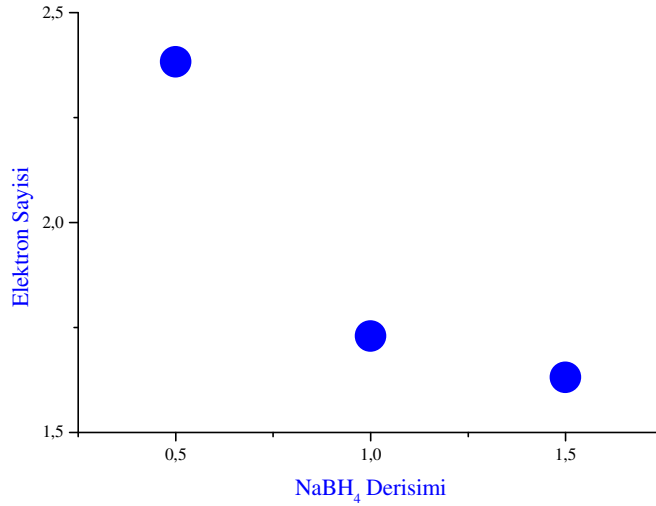
$$Yakit\ Kullanim\ Orani(\%) = \frac{Deneyisel\ olarak\ elde\ edilen\ Amper - Saat(Ah)}{Teorik\ olarak\ hesaplanan\ Amper - Saat(Ah)} \times 100\% \quad (6.1)$$

Eşitlik 6.1'e göre yapılan hesaplar neticesinde elde edilen değerler grafik şeklinde Şekil 6.15'deki gibi gösterilmiştir.



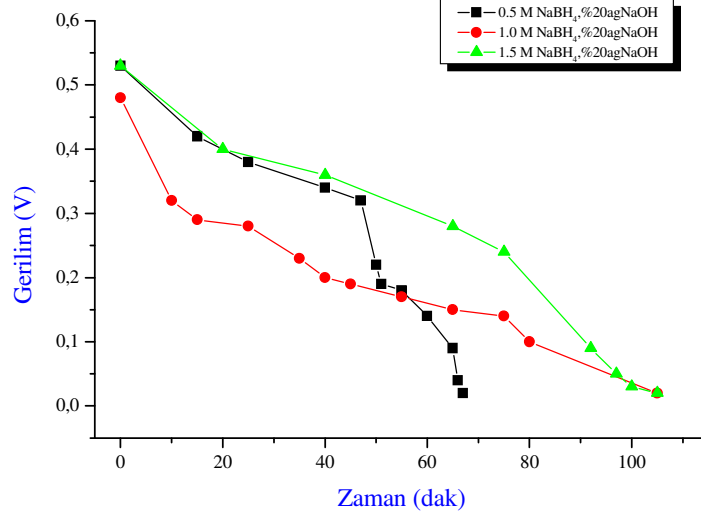
Şekil 6.15: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin yakıt kullanım oranına etkisi. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Hesaplanan yakıt kullanım oranlarından yararlanılarak bulunan her bir derişim değeri için elektrokimyasal reaksiyonda elektrik üretiminde kullanılan yararlı elektron sayısı Şekil 6.16'da gösterilmiştir.



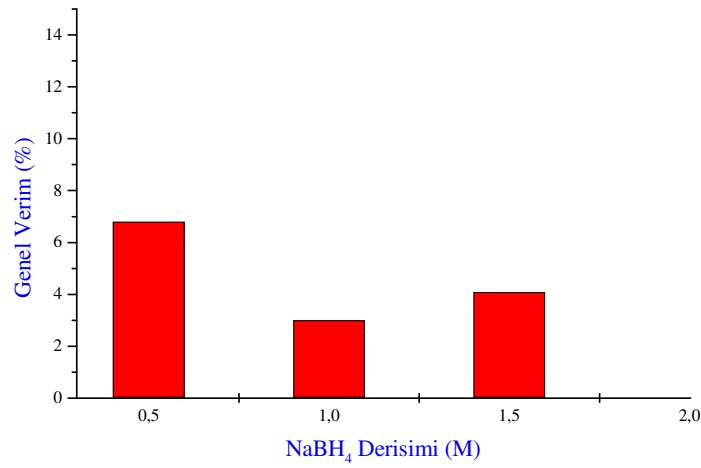
Şekil 6.16: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Şekil 6.17’de Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için farklı derişim değerlerinde pil çalışma geriliminin zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 6.17: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde gerilimin zamanla değişimi. Direnç: 1Ω. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran:N117. Aktif alan: 25 cm².Sıcaklık: 25°C.

Son olarak Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün yer aldığı DSBHYP’nin genel verimi farklı derişimler için Eşitlik 4.24’ten yararlanılarak hesaplanmıştır (Şekil 6.18).



Şekil 6.18: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin genel verime etkisi. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Buna göre anot olarak Pd/C elektrodun kullanıldığı durumdaki DSBHYP’de en yüksek genel verim değeri 0.5 M’lık NaBH₄ derişiminde yakalanmıştır.

Gerek BH₄⁻ ün hidrolizi gerekse oksidasyonu neticesinde açığa çıkan hidrojen gazı pilde kullanılan elektron sayısını sınırlar ve yakıtın verimli olarak kullanılmasını engeller. Reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen gazı ölçülürse, bu gaz hacminden ve kulon sayısından yararlı elektrokimyasal iş için elde edilebilecek etkili elektron sayısı bulunabilir. Bu şekilde yakıt kullanım oranının hesaplanabilmesi için aşağıda belirtilen eşitlik kullanılabilir.

$$\text{Yakit Kullanım Oranı}(\%) = \frac{E_{\text{elektrik}}}{E_{\text{elektrik}} + E_{\text{Hidrojen}} + E_{\text{crossover}}} \times 100\% \quad (6.2)$$

Burada, E_{elektrik} çekilen elektriksel enerjiyi, E_{Hidrojen} üretilen hidrojen enerjisini, E_{crossover} oksidasyon reaksiyonuna katılmadan katot tarafına geçen yakıtın enerjisini göstermektedir.

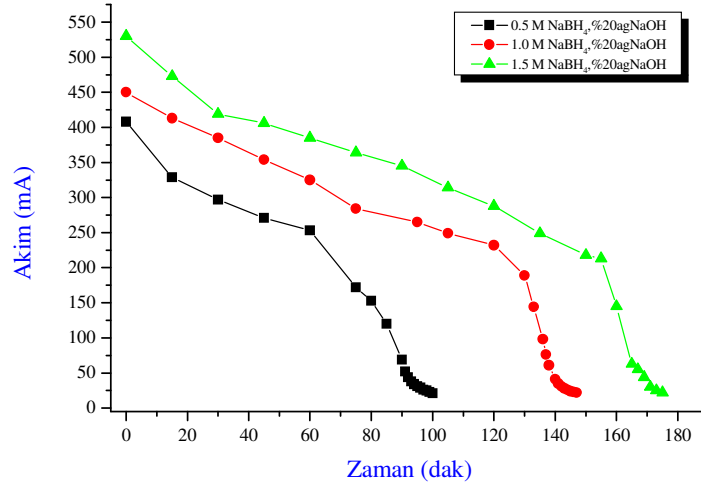
Sürekli akışlı bir sistemde derişimler kıyaslandığında derişim arttıkça pil performansının arttığı görülmesine karşın kesikli sistemde derişimin artması Şekil 6.15’den görüleceği üzere yakıt kullanım oranını azalttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni artan derişimle yakıt geçişinin artması (E_{crossover}’ın artımı) ve zamanla yakıtın hidrolizi neticesinde hidrojen gazı çıkışının artmasıdır (E_{Hidrojen} artımı). Hidrojen gazı oluşmasıyla sadece yakıt verimsiz olarak kullanılmakla kalmaz aynı zamanda güvenlik sorunları da açığa çıkar. Hidroliz reaksiyonunun azaltılması, yakıt derişimi ve işletim sıcaklığının optimize edilmesiyle mümkündür.

Ayrıca anotta, elektrotla membran arasında kolayca biriken hidrojen baloncukları, yakıtın elektrotla temas alanını azaltarak borhidrürün oksidasyon verimini düşürdüğünden ve buna ilaveten membrandan iyon transferine engel olduğundan dolayı ohmik direncin artmasına neden olur. Bununla beraber derişim arttığı zaman viskozite artacağından taşıyıcı iyonlar (Na⁺)’ın hareketlilikleri azalacaktır. Bu azalma yakıtın sürekli olarak pompalandığı sistemlerde (zorlanmış akışlı), dışarıdan iyonlara kazandırılan enerji ile telafi edildiği için bu sistemlerde derişim arttığı zaman

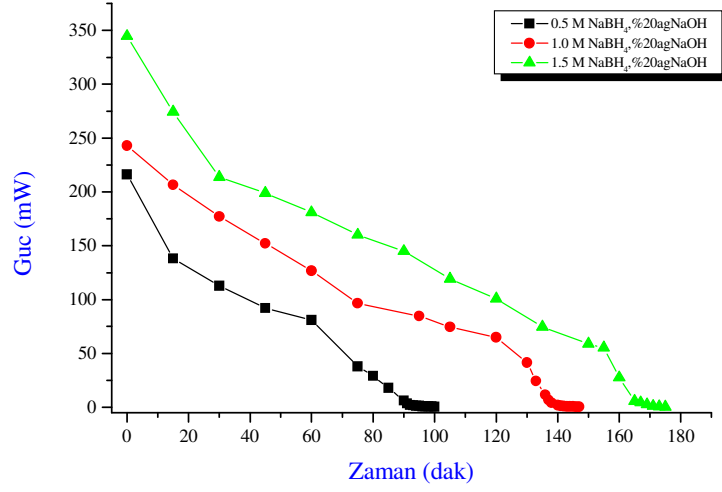
performans artar. Buna karşın kesikli sistemlerde ise derişimin artmasının neden olduğu iyonların hareketliliğinin azalması performans azalmasına yol açmakta ve yakıtın kullanım oranını düşürmektedir.

Derişimin artması daha fazla akım elde edilmesini sağlar. Akım davranışı genel olarak kütle transferinin sınırlanmasına bağlanır. Artan derişimi karşılayabilecek kadar anot katalizör malzemesi yüklenmişse performans artar. Aksi takdirde derişimi artırmak performansı artırmayacağı gibi daha önce açıklanan nedenlerden ötürü yakıt kullanım oranını da düşürür.

Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ’de zamana bağlı olarak elde edilen akım-zaman ve güç-zaman grafikleri Şekil 6.19 ve 6.20’de gösterilmiştir.



Şekil 6.19: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değışimi. Direnç: 1Ω.
Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C.
Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

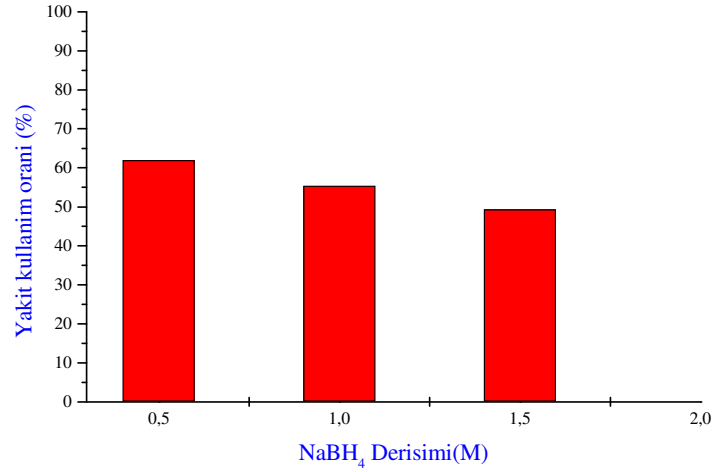


Şekil 6.20: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde gücün zamanla değişimi. Direnç: 1Ω.
 Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C.
 Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Şekil 6.19 ve 6.20'den yararlanılarak hesaplanan deşarj kapasiteleri Tablo 6.5'de, Eşitlik 6.1'den yararlanılarak bulunan yakıt kullanım oranları da Şekil 6.21'de gösterilmiştir.

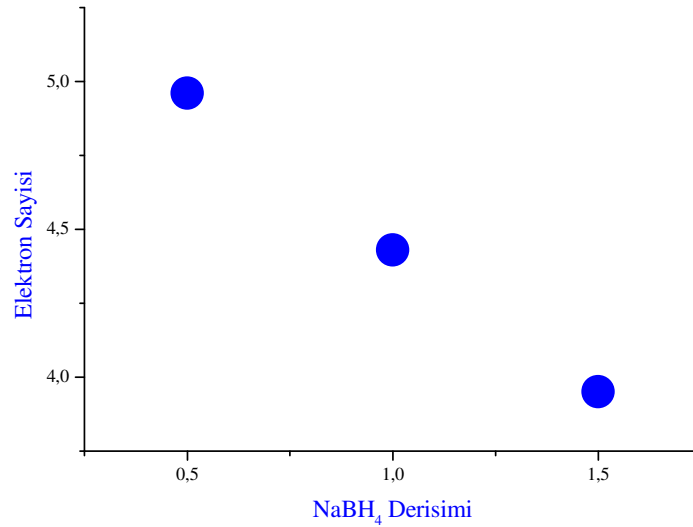
Tablo 6.5: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH₄ derişim değerlerindeki deşarj kapasiteleri.

Derişim (M)	Akım-Zaman (mAh)	Güç-Zaman (mWh)
0.5	398.58	143.83
1.0	712.52	280.96
1.5	952.34	427.37



Şekil 6.21: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin akım verimine etkisi. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

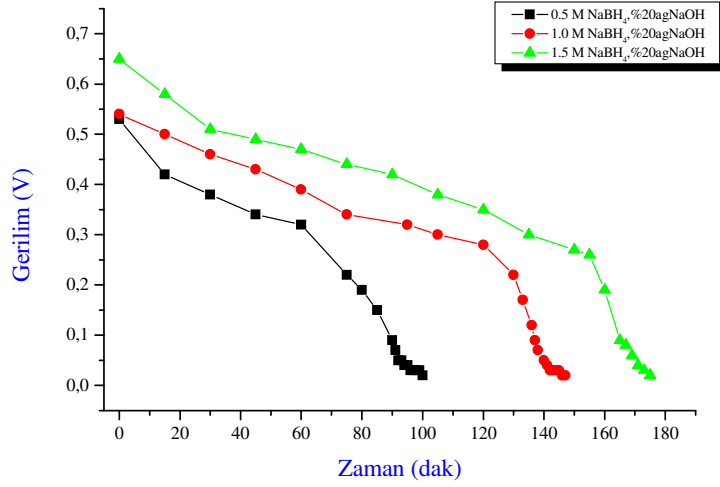
DSBHYP'de teorik olarak elektrik üretiminde kullanılabilecek maksimum elektron sayısının 8 olarak kabul edilip Şekil 6.21'de verilen yakıt kullanım oranlarından istifade edilerek farklı sodyum borhidrür derişimlerinde kullanılan yararlı elektron sayıları hesaplanmıştır (Şekil 6.22).



Şekil 6.22: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

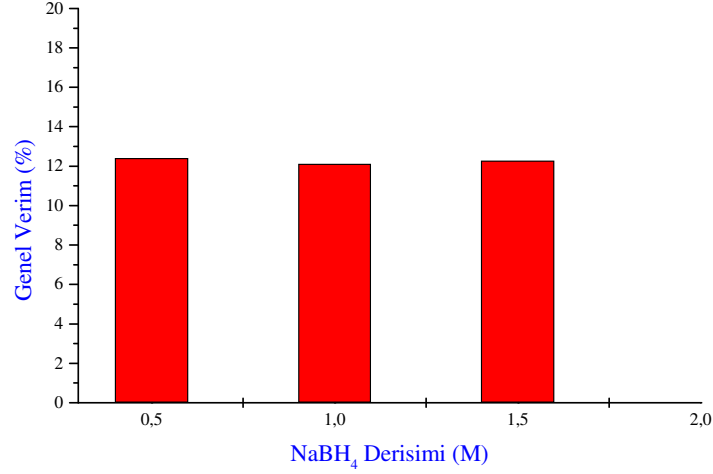
Yukarıdaki şekilden görüleceği üzere anot olarak Pt-Ru elektrotlu ticari MEÜ'nün kullanılması durumunda kullanılan elektron sayısı yaklaşık olarak 5'e kadar çıkmıştır.

Zamana bağlı olarak pil çalışma geriliminin değişimi Şekil 6.23'de verilmiştir.



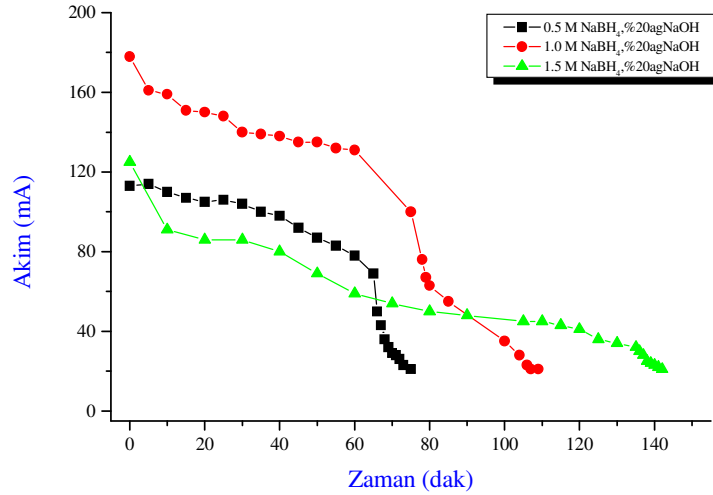
Şekil 6.23: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişimine bağlı olarak maksimum güç çekiminde gerilimin zamanla değişimi. Direnç: 1Ω.
Anot: 1,0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1,0 mg/cm², %20ağ Pt/C.
Membran:N1135. Aktif alan:25 cm². Sıcaklık:25°C.

Farklı derişimler için Eşitlik 4.24'ten yararlanılarak hesaplanan DSBHYP genel verim değerleri 0,5 M için %12,41, 1,0 M için %12,12 ve 1,5 M için %12,29 olarak görülmektedir (Şekil 6.24).



Şekil 6.24: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin genel verime etkisi. 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Derişime bağılı olarak performans değişimini görmek üzere Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için de aynı deneyler yapılmış, elde edilen sonuçlar neticesinde çizilen grafikler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir (Şekil 6.25).

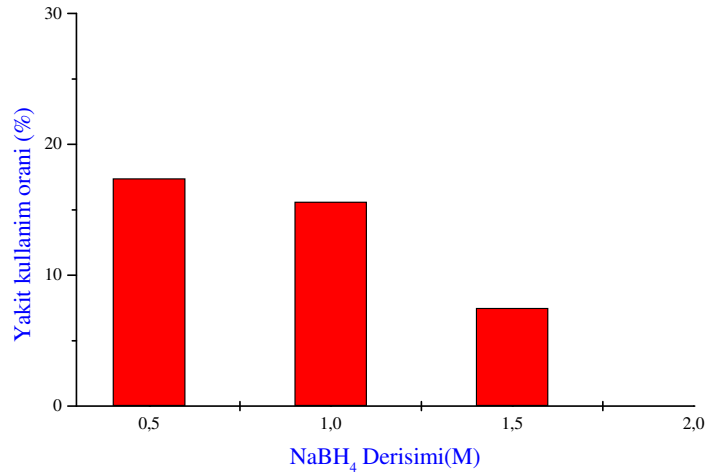


Şekil 6.25: Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişimine bağılı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi. Direnç: 1Ω. Anot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Katot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N115. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

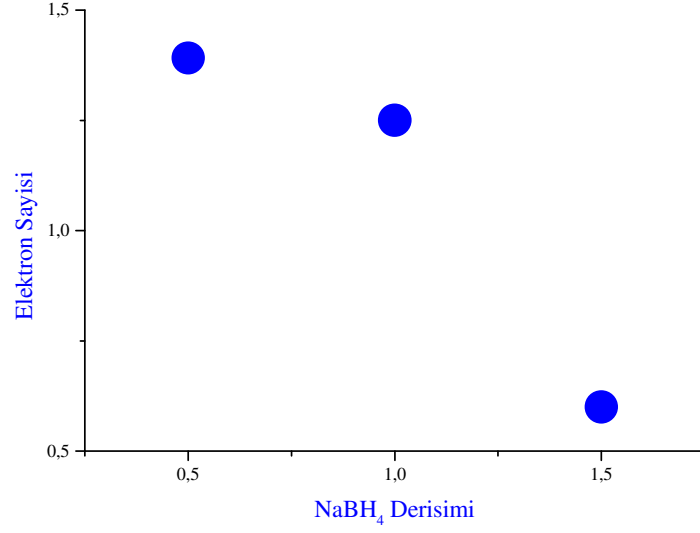
Hem anot hem de katotta Pt'in kullanıldığı MEÜ'nün yer aldığı DSBHYP'de yakıt derişimine bağlı olarak değarj kapasiteleri Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6: Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH₄ derişim değerlerindeki değarj kapasiteleri.

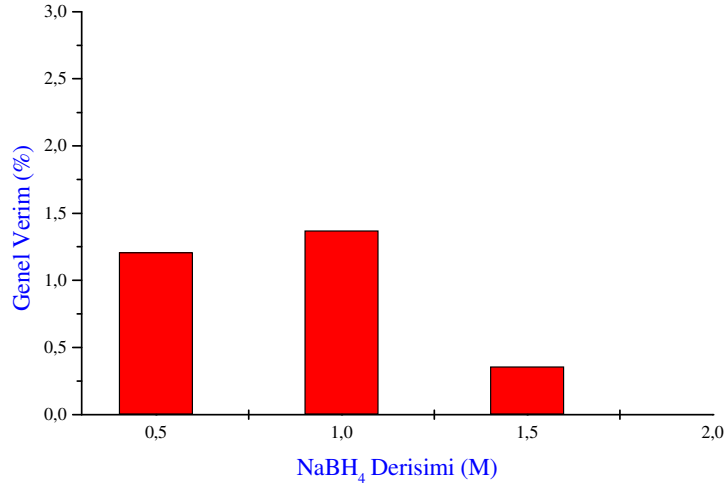
Derişim (M)	Akım-Zaman (mAh)	Güç-Zaman (mWh)
0.5	14.03	111.82
1.0	31.87	200.94
1.5	12.71	144.64



Şekil 6.26: Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin akım verimine etkisi. Anot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Katot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N115. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.



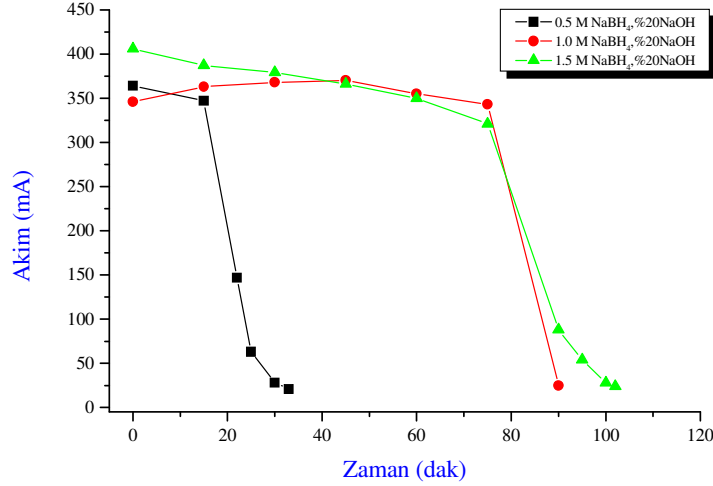
Şekil 6.27: Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi. Anot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Katot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N115. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.



Şekil 6.28: Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin genel verime etkisi. Anot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Katot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N115. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Pt anotlu MEÜ'de derişim arttığı vakit performansta gözle görülür bir düşüş yaşanması, nafyon 115 (N115) membranın N117'ye göre daha düşük borhidür geçiş direnci göstermesine ve Pt/C anot elektrodun anot bölmesinde yakıtla teması neticesinde hidroliz olayını ve buna bağlı olarak hidrojen çıkışını artırmasına ve yakıtın verimsiz olarak kullanılmasına neden olmasına bağlanabilir.

Ni anotlu ve Pt katotlu MEÜ'nün yer aldığı DSBHYP'de diğer parametreler sabit kalarak aynı deneyler tekrarlandığında aşağıda verilen grafikler elde edilmiştir.



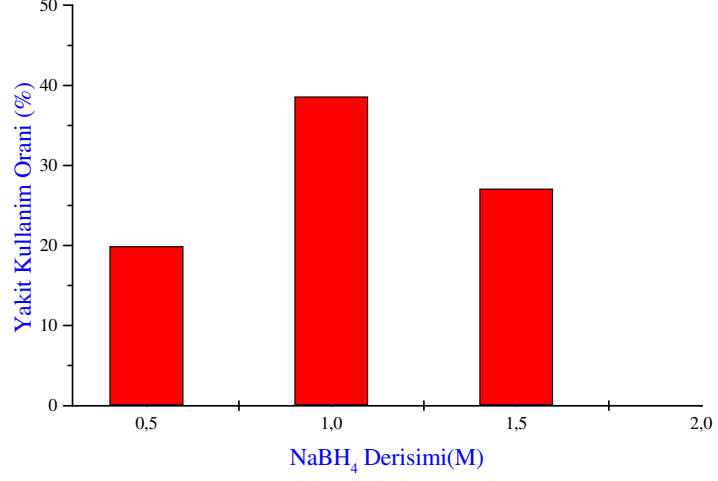
Şekil 6.29: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişimine bağılı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi. Direnç: 1Ω. Anot: 0.3 mg/cm², %10ağ Ni/C. Katot: 0.3 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Bu pil için deşarj kapasiteleri Tablo 6.7'de gösterilmiştir.

Tablo 6.7: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaBH₄ derişim değerlerindeki deşarj kapasiteleri.

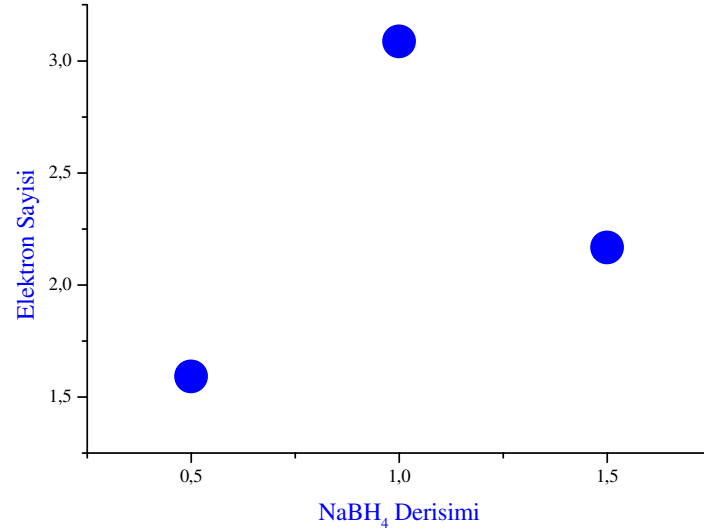
Derişim (M)	Akım-Zaman (mAh)	Güç-Zaman (mWh)
0.5	50.893	127.96
1.0	163.712	496.125
1.5	141.94	522.70

Yakıt kullanım oranları sırasıyla 0.5 M için %19.9, 1.0 M için %38.6 ve 1.5 M için %27.1 olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.30).

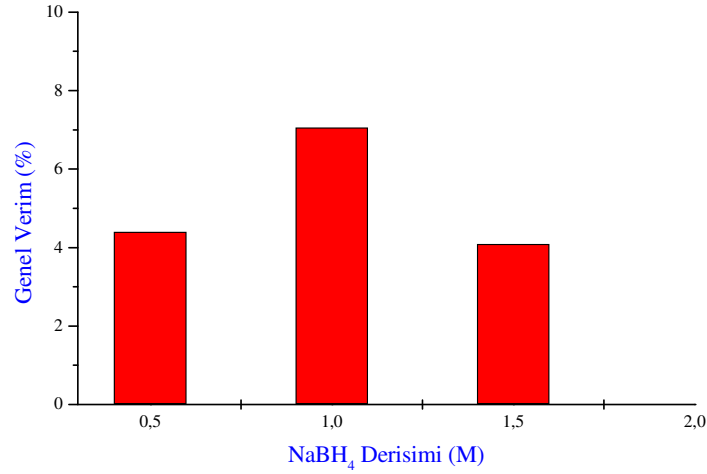


Şekil 6.30: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin yakıt kullanım oranına etkisi. Anot: 0.3 mg/cm², %10ağ Ni/C. Katot: 0.3 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Yararlı olarak kullanılabilen maksimum elektron sayısı 1.0 M NaBH₄ derişimi için 3.1 değerinde hesaplanmıştır (Şekil 6.31).



Şekil 6.31: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin kullanılan elektron sayısına etkisi. Anot: 0.3 mg/cm², %10ağ Ni/C. Katot: 0.3 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.



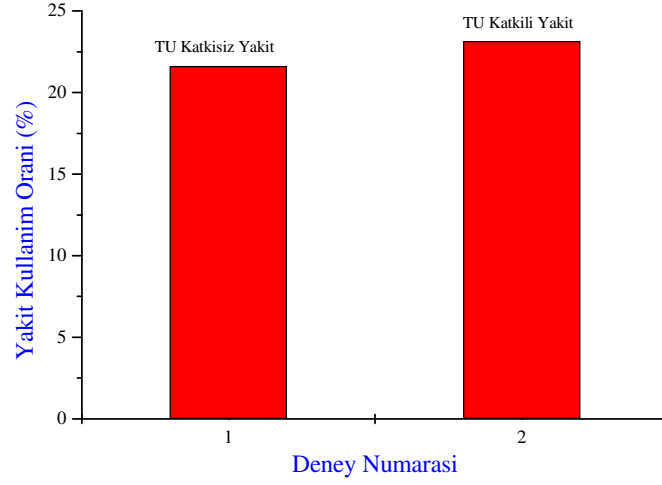
Şekil 6.32: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için NaBH₄ derişiminin genel verime etkisi. Anot: 0.3 mg/cm², %10ağ Ni/C. Katot: 0.3 mg/cm², %10ağ Pt/C.Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Ni anotlu ve Pt katotlu MEÜ kullanılması durumunda en iyi genel verim değerine Şekil 6.32'den görüleceği üzere 1.0 M'lık derişimde ulaşılmıştır.

6.4. Katkılı Yakıt Kullanımının Etkisi

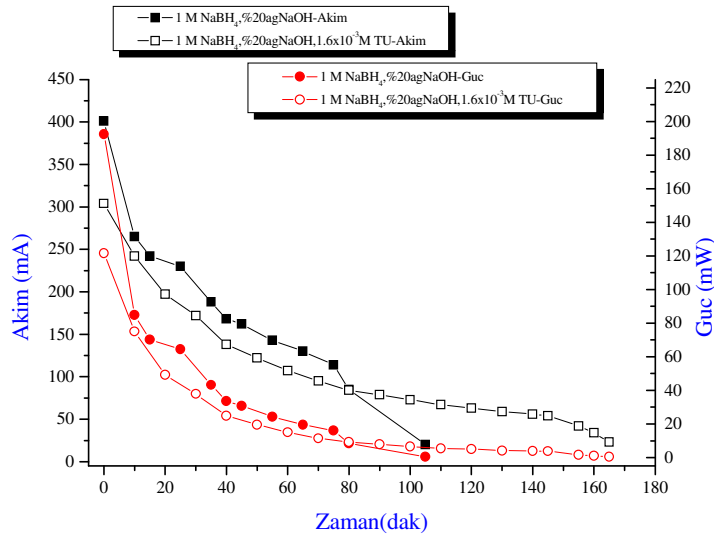
TU (tiyoüre, (NH₂)₂CS) ve TEAH (tetraetil amonyum hidroksit, (C₂H₅)₄NOH) H₂ oluşum reaksiyonu üzerindeki yavaşlatıcı etkilerinden dolayı katkı maddesi olarak seçilmiştir. TU borhidrür yakıt pilinin akım verimini potansiyel olarak artırabilecek olan hidrojen oluşumunu azaltıcı yönde etki edici madde olarak literatürde yer almaktadır [23]. Maoka ve Enyo, Pd üzerindeki katodik H₂ oluşumu için TEAH'ın Volmer reaksiyonu (alkalin ortamda, H_{ad} + OH⁻ ↔ H₂O + e⁻) hızını azaltırken TU'nun Tafel prosesi (2H_{ad} ↔ H₂)' ni geciktirdiğini göstermiştir [15].

Eşitlik 6.2'den görüleceği üzere paydadaki E_{Hidrojen} terimini azaltmak, yakıt kullanım oranını artırmaktadır. Bunu gerçekleştirmek üzere Pd anotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP'de sodyum borhidrür çözeltilisine 1.6x10⁻³M TU koyarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarından kullanım oranının Şekil 6.33'deki gibi %1.3 oranında artış göstererek %21.62'den %23.15'e çıktığı görülmüştür.



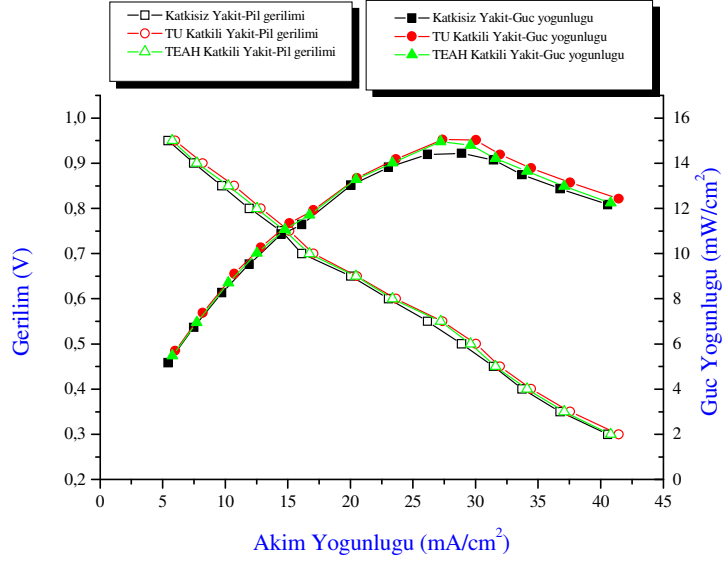
Şekil 6.33: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkı maddesi olarak kullanılan TU'nun yakıt kullanım oranına etkisi. 1-TU ilave edilmemiş yakıt, 2-TU katkılı yakıt. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

TU katkılı sodyum borhidrür çözeltisinin kullanıldığı ve kullanılmadığı durumda pilde, akımın, çekilen elektriksel gücün ve gerilimin zamanla nasıl değiştiği Şekil 6.34'de görülmektedir.



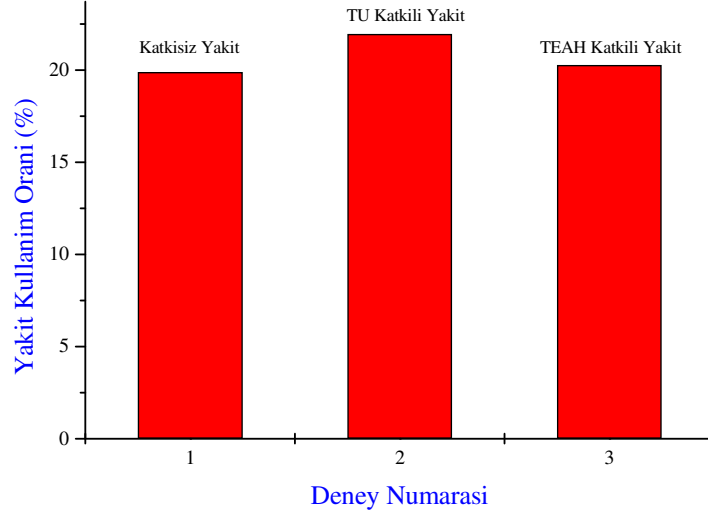
Şekil 6.34: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için TU katkılı ve katkisiz yakıt kullanımına bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın ve çekilen elektriksel gücün zamanla değişimi. Direnç: 1Ω. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C.

Aynı MEÜ kullanılmak şartıyla sürekli akışlı sistemde katkısız, TU ve TEAH katkılı olmak üzere üç farklı özellikte yakıt, pile gönderilmiştir. Elde edilen verilerden yola çıkarak çizilen grafikten görüleceği üzere (Şekil 6.35) TU ve TEAH kullanımının performans üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.



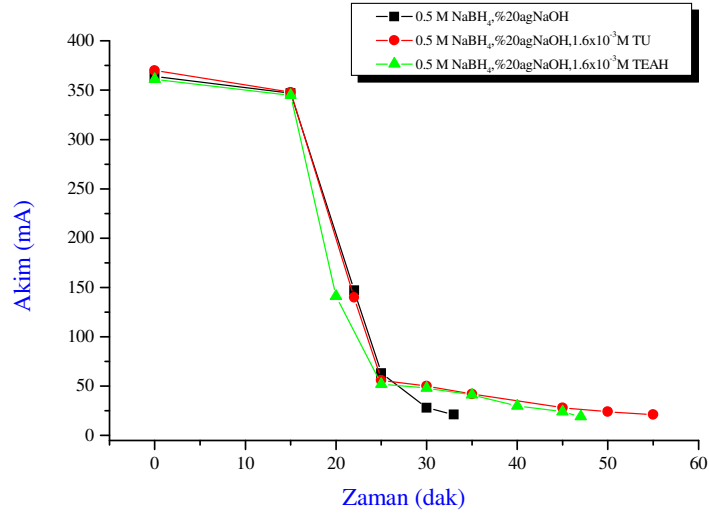
Şekil 6.35: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkılı ve katkısız yakıt kullanımında pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C.Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C.Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 150 ml/dak. Sıcaklık: 50°C. Yakıt debisi: 2 ml/dak.

Anot olarak Ni, katot olarak Pt ve membran olarak da Nafyon 117'nin kullanıldığı kesikli DSBHYP sisteminde yakıt özellikleri değiştirilerek yapılan deneyler neticesinde en yüksek yakıt kullanım oranının TU kullanıldığı durumda elde edildiği görülmüştür (Şekil 6.36). TU kullanılmasıyla yakıt kullanım oranındaki artış Pd anotlu MEÜ'de %1.53 oranında iken Ni anotlu MEÜ'de %2.07 oranında elde edilmiştir.



Şekil 6.36: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkı maddesi olarak kullanılan TU ve TEAH'ın yakıt kullanım oranına etkisi. 1-Katkısız yakıt, 2-TU katkılı yakıt, 3-TEAH katkılı yakıt. Anot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Ni/C.Katot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Pt/C.Membran: N117.Aktif alan: 25 cm^2 . Sıcaklık: 25°C .

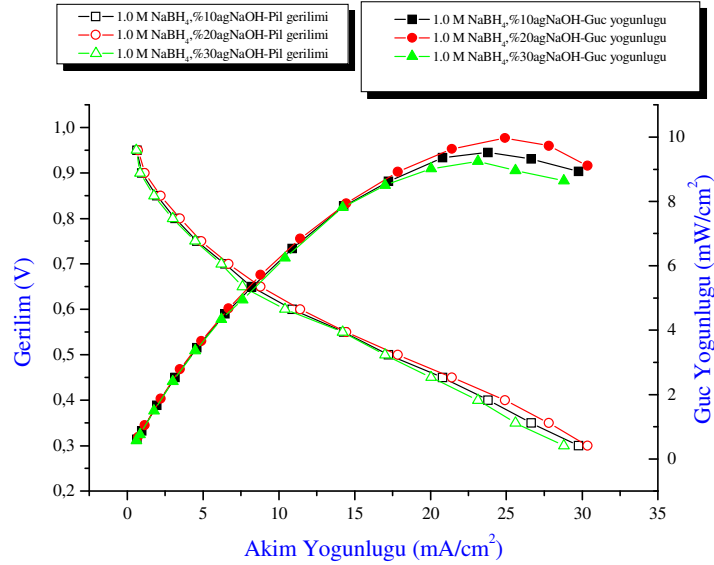
Bu sisteme ait zamana bağlı olarak akımın değişimi Şekil 6.37'de görülmektedir.



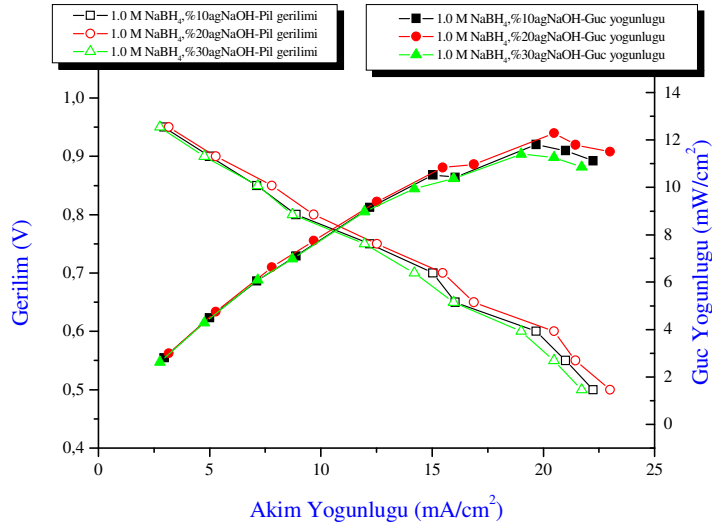
Şekil 6.37: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için katkılı ve katkısız yakıt kullanımına bağlı olarak maksimum güç çekiminde akımın zamanla değişimi. Direnç: 1Ω . Anot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Ni/C.Katot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm^2 . Sıcaklık: 25°C

6.5. NaOH Derişiminin Etkisi

NaOH derişiminin etkisi ağırlıkça %10, %20 ve %30'luk NaOH çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6.38 ve 6.39'dan görüleceği üzere NaOH derişimini belli bir değere kadar arttırmak çözeltinin iletkenliği arttırdığı için pil performansını önce artırmıştır. Derişimin %30'a artmasıyla ise performansta azalma görülmüştür. Artan NaOH derişimi ile birlikte viskozitenin artması sonucu Na^+ iyonlarının hareket kabiliyetinin azaldığı ve ohmik direncin artmasından dolayı pil performansının azaldığı düşünülmektedir.



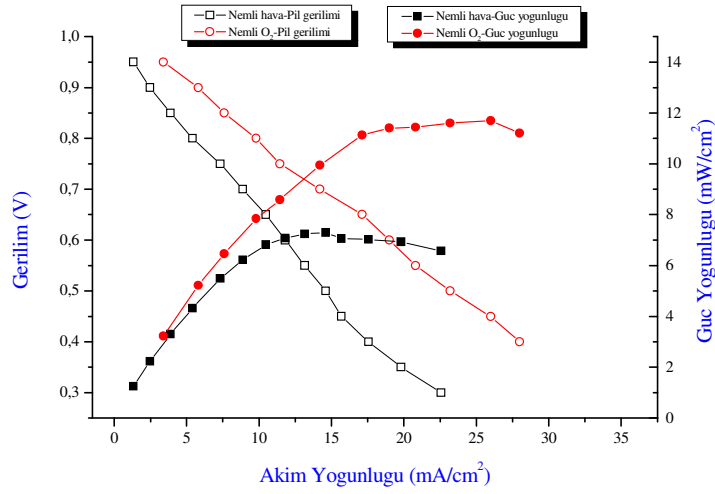
Şekil 6.38: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaOH derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 150 ml/dak. Sıcaklık: 25°C. Yakıt debisi: 2 ml/dak.



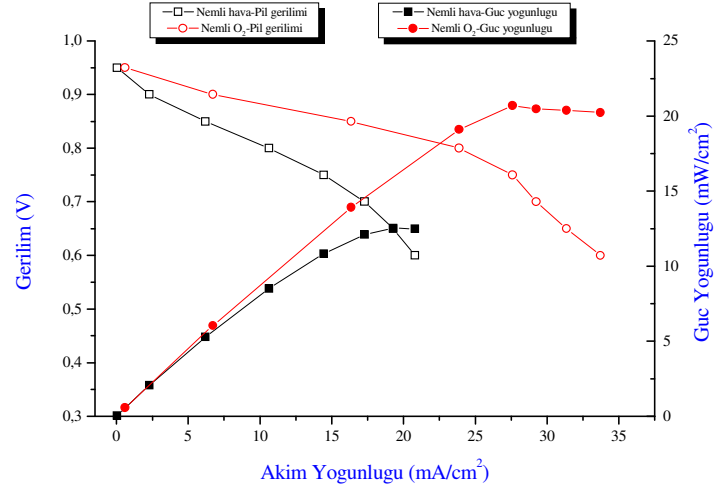
Şekil 6.39: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı NaOH derişimlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici: Nemli hava. Oksitleyici debisi: 90 ml/dak. Sıcaklık: 25°C. Yakıt debisi: 2 ml/dak.

6.6. Oksitleyici Çeşidinin Etkisi

Pt-Ru, Pt, Pd, Ni anotlu ve Pt katotlu MEÜ'lerin yer aldığı DSBHYP'de oksitleyici olarak hava ve oksijen kullanılmıştır. Her iki farklı oksitleyici için yapılan deneyler neticesinde aynı şartlar için hava yerine oksijen kullanıldığında daha yüksek güç yoğunluğu değerlerine ulaşıldığı görülmüştür (Şekil 6.40, 6.41). Pd anotlu MEÜ'nün bulunduğu DSBHYP'de oksitleyici olarak hava kullanıldığı zaman maksimum güç yoğunluğu değeri, 0.62 V ve 15 mA/cm²'de 8 mW/cm² iken; oksijen kullanılması durumunda bu değer %50 bir artışla, 0.85 V gerilim ve 24 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde yaklaşık 12 mW/cm² olarak elde edilmektedir. Ni anotlu MEÜ'nün bulunduğu DSBHYP sisteminde oksitleyici olarak hava kullanıldığı zaman maksimum güç yoğunluğu değeri 12 mW/cm² olarak elde edilirken bu değer oksijen kullanılması durumunda %83 artarak 22 mW/cm²'ye kadar çıkmıştır. Performanstaki artışın oksijen kullanıldığı durumda bariz bir şekilde fazla olması, katot kinetiğinin ve kütle aktarımının iyileşmesi ve bunlara bağlı olarak katot polarizasyonun azalmasının sonucudur.



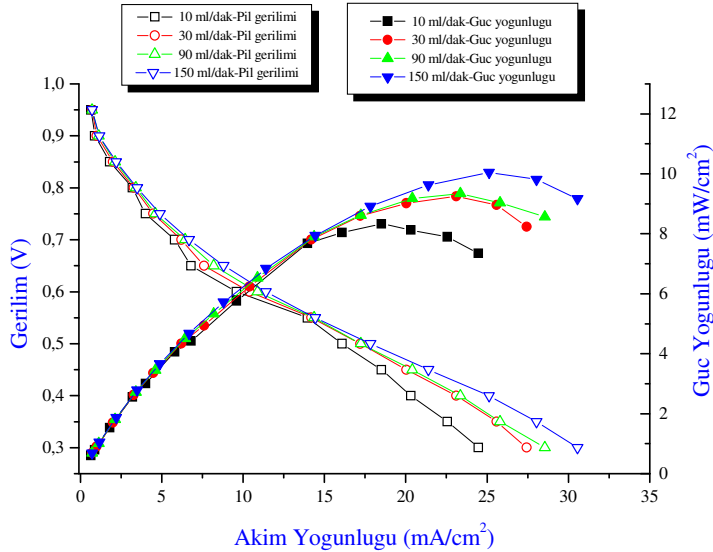
Şekil 6.40: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici çeşitlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici debisi: 90 ml/dak. Yakıt: %20_{ağ} NaOH'de 0.5 M NaBH₄ Yakıt debisi: 2 ml/dak. Sıcaklık: 25°C



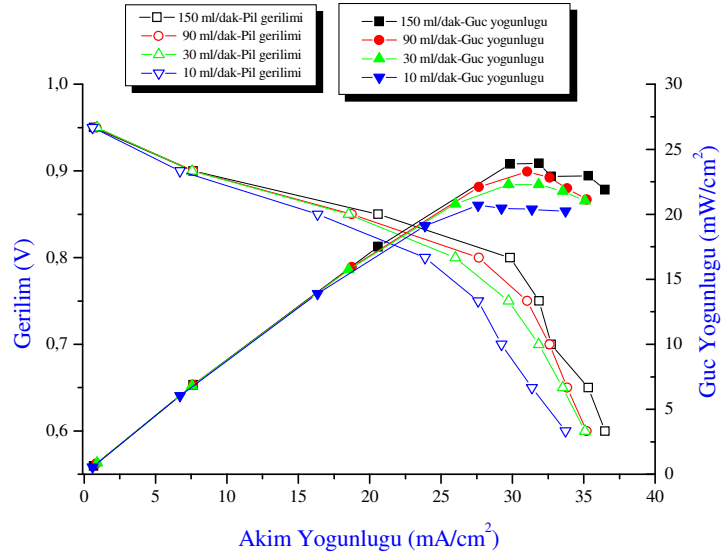
Şekil 6.41: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici çeşitlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Oksitleyici debisi: 10 ml/dak. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak. Sıcaklık: 25°C

6.7. Oksitleyici Debisinin Etkisi

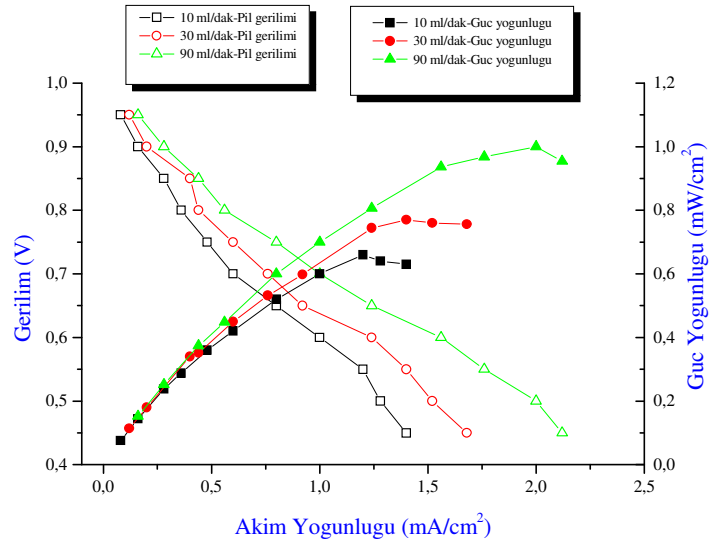
Pt-Ru, Pt, Pd, Ni anotlu ve Pt katotlu MEÜ'lerin yer aldığı DSBHYP'de 10, 30, 90 ve 150 ml/dak oksitleyici debilerindeki polarizasyon durumları incelenmiştir (Şekil 6.42, 6.43, 6.44, 6.45 ve 6.46). Pd anotlu MEÜ kullanıldığı durumda, sisteme 10 ml/dak debisinde oksitleyici gönderildiği zaman maksimum güç yoğunluğu değeri 8.5 mW/cm^2 olarak 0.72 V pil geriliminde ve 17 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Diğer parametreler sabit tutulup oksitleyici debisinin 150 ml/dak olması durumunda maksimum güç yoğunluğu %19 oranında artarak 0.83 V ve 25 mA/cm^2 'de 10.1 mW/cm^2 değerine ulaşılmıştır. Bu değerler Pt-Ru anotlu MEÜ kullanıldığı zaman 10 ml/dak için 0.85 V ve 26 mA/cm^2 'de 22 mW/cm^2 iken 150 ml/dak için 0.9 V ve 32 mA/cm^2 'de 24 mW/cm^2 ve Ni anotlu MEÜ kullanıldığı zaman ise 10 ml/dak için 0.86 V ve 20 mA/cm^2 'de 11.5 mW/cm^2 iken 150 ml/dak için 0.9 V ve 23 mA/cm^2 'de 13.5 mW/cm^2 olarak elde edilmiştir. Maksimum güç yoğunluğundaki artış oranı ise Pt-Ru anotlu MEÜ'de %14.2 iken Ni anotlu MEÜ'de %17.4'tür. Yapılan tüm deneylerin sonucunda oksitleyici debisi arttıkça bununla paralel bir şekilde performans değerleri de artmıştır. Performanstaki artışa neden olarak katotta indirgenme kinetiğinin iyileşmesi sonucu kütle aktarım hızının artması gösterilebilir.



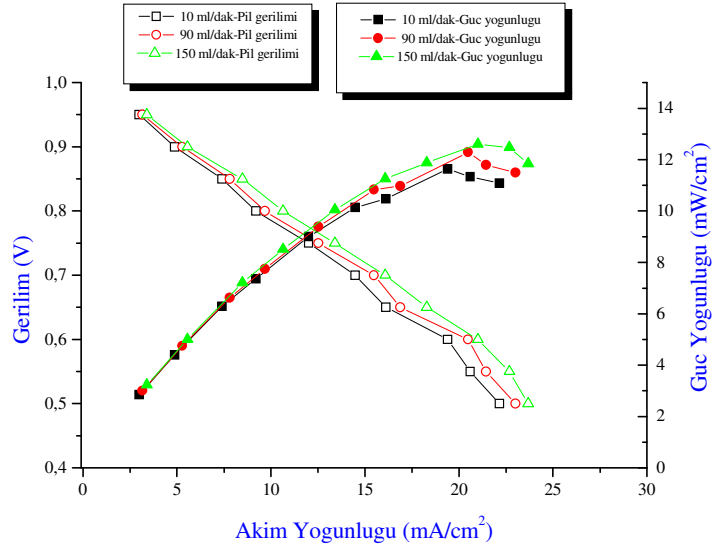
Şekil 6.42: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm^2 , %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm^2 . Sıcaklık: 25°C . Yakıt: 1.0 M NaBH_4 , %20ağ NaOH. Yakıt debisi: 2 ml/dak . Oksitleyici: Nemli hava



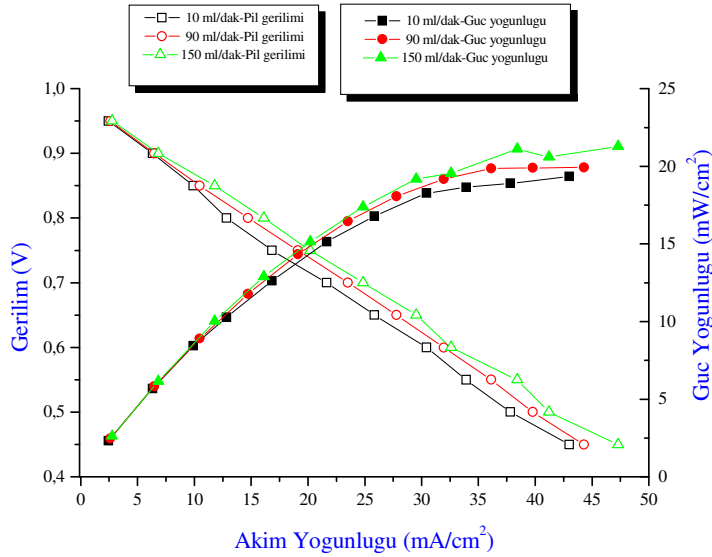
Şekil 6.43: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullandığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri . Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄ Yakıt debisi: 2 ml/dak. Oksitleyici: Nemli hava



Şekil 6.44: Pt anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullandığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Katot: 0.3 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N115. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 0.5 M NaBH₄ Yakıt debisi: 2 ml/dak. Oksitleyici: Nemli hava



Şekil 6.45: Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Ni/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak. Oksitleyici: Nemli hava

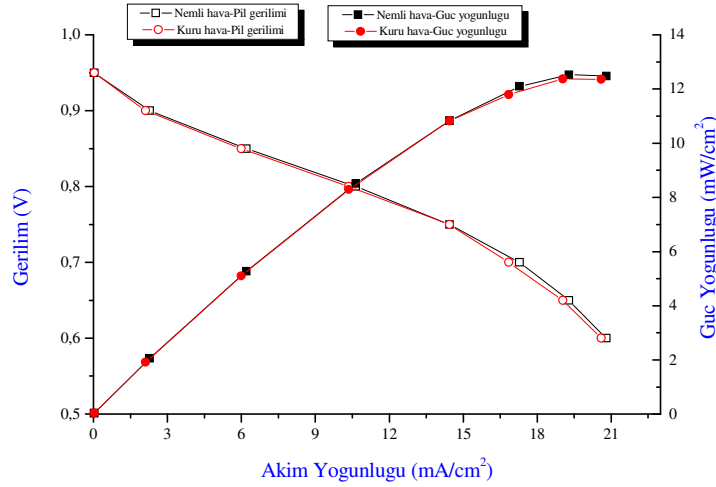


Şekil 6.46: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici debilerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.5 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak. Oksitleyici: Nemli hava

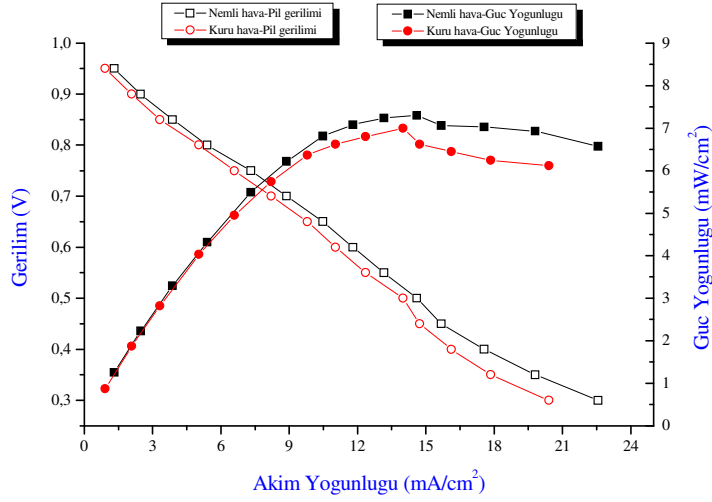
6.8.Oksitleyici Neminin Etkisi

Yakıt pillerinin performansı membranların iletkenliğinden, iletkenlik de membranın hidrasyon durumundan etkilenmektedir. Membran çok kuru olması durumunda iletkenliğinin azalması sonucunda pil performansı düşer [36]. Bu nedenle oksitleyici nemi etkisi incelenmiştir.

Oksitleyici kuru ve nemli olarak yakıt piline gönderilmiştir. Az da olsa güç yoğunluğu yüksek olan Pt-Ru anotlu MEÜ'de oksitleyici neminin performans üzerine bir etkisi olmadığı, buna karşın güç yoğunluğu düşük olan Pd anotlu MEÜ'nün yer aldığı DSBHYP'de nemli oksitleyici kullanılması durumunda performansın biraz arttığı görülmüştür (Şekil 6.47, 6.48). Katotta yan ürün olarak su oluştuğu için performansta önemli bir değişim gözlenmemiştir.



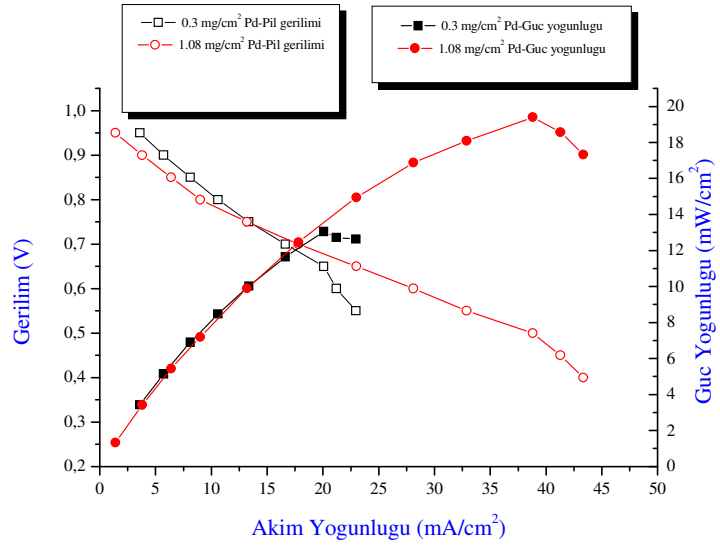
Şekil 6.47: Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullandığı DSBHYP için farklı oksitleyici nemlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt-Ru/C. Katot: 1.0 mg/cm², %20ağ Pt/C. Membran: N1135. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: % 20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak, Hava debisi: 10 ml/dak.



Şekil 6.48: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı oksitleyici nemlerinde pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Anot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pd/C. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25°C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 0.5 M NaBH₄ Yakıt debisi: 2 ml/dak, Hava debisi: 90 ml/dak.

6.9. Katalizör Yükleme Oranının Etkisi

Diğer parametreler aynı kalmak şartıyla Pd anot katalizör yükleme oranları 0.3 mg/cm² ve 1.08 mg/cm² olan farklı MEÜ'ler kullanılarak yapılan testler sonunda yükleme oranının artırılması neticesinde elde edilen maksimum güç yoğunluğu değerinin yaklaşık olarak 13 mW/cm²'den 20 mW/cm²'ye arttığı görülmüştür. Düşük yükleme oranlı katalizörün kullanılması durumunda 0.71 V geriliminde ve 20 mA/cm² akım yoğunluğunda maksimum güç yoğunluğu elde edilirken yüksek yükleme oranlı katalizörün kullanılması durumunda ise 0.98 V gerilim ve 40 mA/cm² akım yoğunluğuna karşılık gelen değerde maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir (Şekil 6.49).



Şekil 6.49: Pd anot ve Pt katotlu MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP için farklı katalizör yükleme oranlarında pil polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri. Katot: 0.30 mg/cm², %10ağ Pt/C. Membran: N117. Aktif alan: 25 cm². Sıcaklık: 25 °C. Yakıt: %20ağ NaOH'de 1.0 M NaBH₄. Yakıt debisi: 2 ml/dak, Nemli hava debisi: 30 ml/dak.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Doğrudan sodyum borhidrürü yakıt pilinde işletim parametrelerinin etkisini gözlemlemek üzere yapılmış çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu eksikliği bir nebze olsun gidermek amacıyla bu çalışmada farklı anot ve katot malzemelerinden oluşan MEÜ kullanılarak hazırlanmış 25 cm²'lik doğrudan sodyum borhidrür laboratuvar pilinin performansı üzerine farklı işletim şartları (işletim sıcaklığı, NaBH₄ ve NaOH konsantrasyonu, katkılı (TU, TEAH) yakıt kullanımı, yakıt debisi, oksitleyici debisi, oksitleyici tipi, oksitleyici nemi, katalizör yükleme oranı)'nın etkileri ve farklı yakıt derişimleri için deşarj kapasiteleri incelenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1-) Pil işletim sıcaklığının 25 °C'den 70°C'ye kademeli olarak artırılması neticesinde DSBHYP'de performansının arttığı görülmüştür. Ticari Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nin kullanıldığı DSBHYP'de 25°C'de maksimum güç yoğunluğu değeri yaklaşık 23 mW/cm² iken 70°C'de bu değer %130 artarak 53 mW/cm²'ye çıkmıştır. Hem anot hem de katot olarak Pt'in yer aldığı MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP'de sıcaklığın 25°C'den 60°C'ye çıkması neticesinde performanstaki artış oranı %112 dir. Pd anotlu ve Pt katotlu MEÜ için 25 °C'de maksimum güç yoğunluğu değeri yaklaşık 11 mW/cm² iken, 60°C'de bu değer %127'lik bir artışla 25 mW/cm² olarak elde edilmiştir. Aynı sıcaklık değerleri arasında laboratuvar yapımı olan Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ'nün yer aldığı DSBHYP'de performanstaki bu artış %63 olarak gözlenmiştir. Sıcaklık artışının performansa etkisinin en fazla olduğu DSBHYP sistemi, anot olarak Ni ve katot olarak Pt'in yer aldığı MEÜ'nün kullanıldığı sistemdir. Bu sistemde işletim sıcaklığının 35°C artırılması neticesinde performansta yaklaşık olarak %162'lik artış meydana gelmiştir.

Buna karşılık H. Cheng ve diğ. tarafından yapılan çalışmada Au anot, Pt katot ve N117 membrandan oluşan MEÜ'nün kullanıldığı DSBHYP'de sıcaklıklar sırasıyla 25, 50, 70 ve 85°C olarak incelenmiş ve 25°C'de maksimum güç yoğunluğu değeri

yaklaşık 20 mW/cm^2 iken 85°C 'de bu değer 75 mW/cm^2 'ye çıktığı gösterilmiştir [27]. Sıcaklığın etkisi Z.P.Li ve diğ. tarafından yapılan çalışmada anot olarak Zr-Ni alaşımı, katot olarak Pt ve Nafyon membran kullanılarak hazırlanmış DSBHYP'de pil işletim sıcaklığı 50, 70, 85°C olarak sabitlenerek incelenmiş ve bu şartlarda elde edilen maksimum güç yoğunluğu değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 0.10, 0.15, 0.20 mW/cm^2 olarak elde edilmiştir [5]. Görüldüğü gibi elde edilen sonuçlar literatürle bir uyum içerisindedir.

2-) Yakıt debisinin performansa etkisini gözlemlemek üzere yakıt, 2, 6 ve 10 ml/dak olmak üzere üç farklı debide peristaltik pompa vasıtasıyla düşük ve yüksek katalizör yükleme oranına sahip anot bölgesine beslenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde diğer değişkenler aynı kalmak şartıyla düşük katalizör yükleme oranına sahip MEÜ kullanıldığında debi artırıldığı vakit performansta belirgin bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir (sırasıyla yaklaşık olarak $13.5, 13, 12 \text{ mW/cm}^2$). Buna mukabil yüksek katalizör yükleme oranına sahip MEÜ'de ise yakıt debisi 2 ml/dak'dan 6 ml/dak'ya çıktığında güç yoğunluğu 19 mW/cm^2 'den 20 mW/cm^2 'ye artarken, debi 10 ml/dak'ya ayarlandığında maksimum güç yoğunluğu değeri 18 mW/cm^2 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, beslenen yakıt miktarıyla anot katalizör yükleme miktarı arasındaki orana bağlı olarak güç yoğunluğu değerlerinin değiştiği tespit edilmiştir.

Bununla beraber, literatürde yakıt debisinin DSBHYP performansına etkisini incelemek üzere yapılmış olan sadece bir çalışma dışında başka herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. H.Cheng ve K.Scott tarafından yapılan çalışmada, yakıt debisi 5ml/dak'dan 10 ml/dak'ya artırıldığı zaman güç yoğunluğunun %5 arttığı, debinin 100 ml/dak olduğu zaman ise güç yoğunluğundaki bu artışın %3.5 oranına gerilediği görülmüş ve mevcut şartlar altında yakıt debisinin artırılmasına oranla performanstaki artımın daha az olması dolayısıyla debi artımından kaynaklanan maliyet ve performans artımı incelendiğinde debi artışının düşük değerlerde olması gerektiği vurgulanmıştır [27]. Dikkat edilirse H.Cheng ve K.Scott'un çalışmasında da yakıt debisi miktarı artırıldığında maksimum güç yoğunluğundaki artım azalmaktadır.

3-) NaBH_4 derişiminin pil performansı üzerine etkisi, sürekli akışlı ve kesikli olarak alışan DSBHYP’de ayrı ayrı denenmiştir. Sürekli akışlı sistemde tüm MEÜ’lerde artan sodyum borhidrür derişimiyle pil performansı farklı oranlarda artmasına rağmen diğer şartlar sabit tutulup tek fark olarak kesikli sisteme geçildiğinde her MEÜ için artan sodyum borhidrür derişiminin aynı etkiyi göstermediği görülmüştür. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP’de NaBH_4 derişimi 0.5 M’den 1.0 M’a, yani %100 artırıldığı zaman güç yoğunluğu 7.5 mW/cm²’den 10 mW/cm²’ye yaklaşık %33 oranında artmıştır. Sodyum borhidrür derişimi %50 daha artırılıp derişim değer 1.0 M’den 1.5 M’a çıkartıldığında performanstaki artış %20 olarak gözlenmiştir. Pt-Ru anot ve Pt katotlu ticari MEÜ’nün kullanılması durumunda derişimin 0.5 M’den 1.0 M’a artması performansta yaklaşık %62’lik bir artış meydana getirirken derişim değerinin 1.0 M’den 1.5 M’a yükseltilmesi neticesindeki performans artışı %14’lere kadar gerilemiştir. Aynı deneyler Pt-Ru anot ve Pt katotlu MEÜ’nün yer aldığı DSBHYP’de tekrarlandığında sodyum borhidrür derişimindeki değişimin performansa diğer MEÜ’ler gibi belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4-) 0.5 M, 1.0 M ve 1.5 M’lık NaBH_4 derişimlerinde Pd, Pt-Ru, Pt, Ni anotlu ve Pt katotlu MEÜ’lerin yer aldığı DSBHYP’de zamana bağlı olarak deneyler yapılmış ve buna bağlı olarak her bir MEÜ için DSBHYP’nin deşarj kapasitesi, yakıt kullanım oranı ve elektrik üretiminde kullanılan elektron sayısı tespit edilmiştir. Buna göre Pt anotlu MEÜ için 0.5 M derişimde yaklaşık 1.4 e⁻ sayısına, Pd anotlu MEÜ için 0.5 M derişimde yaklaşık 2.4 e⁻ sayısına, Ni anotlu MEÜ için 1.0 M derişimde yaklaşık 1.4 e⁻ sayısına ulaşılırken, Pt-Ru anotlu MEÜ kullanıldığı durumda ise 0.5 M derişimde yaklaşık 5 e⁻ sayısına ulaşılmıştır.

5-) Yakıtta katkı maddesi olarak milimolar seviyelerde TU ve TEAH katılarak performans değerleri tespit edilmiş ve katkılı yakıt kullanıldığında yakıt kullanım oranının arttığı gözlenmiştir. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP’de diğer değişkenler sabit kalmak şartıyla yakıtta katkı maddesi olarak TU ilave edildiğinde yakıt kullanım oranının %1.53 artış göstererek %21.62’den %23.15’e çıktığı görülmüştür. Aynı deneyler Ni anot ve Pt katotlu MEÜ için

yapıldığı zaman yakıt kullanım oranı katkısız yakıt kullanılması durumunda %19.89, TU katkılı yakıt kullanımında %2.07 artarak %21.96 ve TEAH katkılı yakıt kullanımında ise %20.21 olarak elde edilmiştir. Görüleceği üzere TU kullanımının performansa etkisi Pd anotlu MEÜ’de %1.53 iken Ni anotlu MEÜ’de %2.07 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar yakıtta ilave edilen katkı maddelerinin farklı katalizörler üzerinde farklı etki ortaya çıkardığını göstermektedir.

6-) NaOH derişiminin performansa etkisini gözlemek üzere diğer şartlar sabit kalmak kaydıyla %10ağ, %20ağ ve %30ağ sodyum hidroksit içeren yakıt kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP’de en iyi performansa %20’lik NaOH oranında ulaşıldığı görülmüştür.

Buna karşılık yapılan literatür araştırmasında H.Cheng ve diğ. tarafından yapılan ağırlıkça %5, %10 ve %20’lik NaOH konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği çalışmada NaOH en iyi performans değeri ağırlıkça %10’luk NaOH derişimi kullanıldığında elde edilmiştir [27].

7-) Pil performansına oksitleyici çeşidinin etkisini incelemek üzere oksitleyici olarak hava ve oksijen DSBHYP’nin katot bölmesine gönderilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP’de oksitleyici olarak nemli hava kullanıldığı durumda maksimum güç yoğunluğu değeri 8 mW/cm^2 iken, bu değer nemli oksijen kullanıldığında %50 oranında bir artımla 12 mW/cm^2 olarak elde edilmiştir. Yapılan deneyler hava yerine oksijen kullanılmasından kaynaklanan performanstaki bu artışın Ni anot ve Pt katotlu MEÜ’nün yer aldığı DSBHYP’de %83’lere kadar vardığını göstermiştir.

8-) Oksitleyici debisinin performansa etkisini gözlemek üzere sisteme 10, 30, 90 ve 150 ml/dak debi değerlerinde oksitleyici gönderilmiştir. Pd anot ve Pt katotlu MEÜ’nün kullanıldığı DSBHYP’de nemli havanın debisi 10 ml/dak olduğu durumda maksimum güç yoğunluğu değeri 8.5 mW/cm^2 iken debinin 150 ml/dak olması durumunda bu değer yaklaşık %19 artışla 10.1 mW/cm^2 olarak elde edilmiştir. Aynı aralıkta, performanstaki artış ticari Pt-Ru anotlu ve Pt katotlu MEÜ kullanılması durumunda %14.2, hem anot hem de katotta Pt katalizörün yer aldığı MEÜ’nün

bulunduğu DSBHYP'de %47, Ni anot ve Pt katotlu MEÜ'de %17.4 olarak elde edilmiştir.

9-) Oksitleyici neminin etkisini gözlemek üzere deneyler yapılmış ve nemli oksitleyici kullanıldığı durumdaki performans değeri ile oksitleyicinin nemlendirilmeden katot bölgesine gönderildiği durumdaki performans değeri arasında belirgin bir fark olmadığı gözlenmiştir.

10-) Son olarak anot katalizör yükleme oranının etkisini incelemek üzere çalışmalar yapılmıştır. Buna göre diğer değişkenler sabit kalmak üzere, anot katalizör olarak kullanılan Pd'un 0.3 mg/cm^2 ve 1.08 mg/cm^2 olmak üzere iki farklı yükleme değeri için MEÜ'lerin performans testleri yapılmıştır. Yapılan testler neticesinde yükleme oranının artırılmasına paralel olarak DSBHYP'de güç yoğunluğu değerinin 13 mW/cm^2 'den %54 artarak 20 mW/cm^2 değerine yükseldiği görülmüştür.

8. ÖNERİLER

Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilinde işletim parametrelerinin verim üzerine etkisini incelemek üzere yapılmış çalışmalar oldukça sınırlı ve kapsamı da yetersizdir. Literatürdeki bu eksiklik yapılan bu tezle bir miktar giderilmeye çalışılmışsa da incelenen konunun oldukça geniş kapsamlı olması nedeniyle tam olarak giderilememiştir. Daha sonraki çalışmalara ışık tutması ve eksiklikleri giderip performansı daha yüksek DSBHYP yapılabilmesi için aşağıda maddeler halinde verilen çalışmaların yapılmasının yararlı olabileceği düşünülmektedir.

1-) Yakın gelecekte DSBHYP'nin taşınabilir uygulamalarda ve stratejik amaçlarla kullanılması hedeflenmektedir. Özellikle askeri uygulamalarda (insansız hava araçları, telsiz, telefon, bireysel olarak askerin ısıtılması v.b.) kullanılacak DSBHYP'nin performansının kullanıldığı iklim şartlarına uygun olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, özellikle 25°C'nin altındaki sıcaklıklarda pil performansının sıcaklıkla nasıl değiştiği, 0°C'nin altındaki sıcaklıklarda pilde yakıt olarak kullanılan sodyum borhidrür çözeltilisinin fiziksel özelliklerinin ve bu özelliklerinin performans etkisinin nasıl olduğu incelenmelidir.

2-) Anot bölmesindeki yakıtın amacına uygun bir şekilde pilde enerji üretmeksizin katot bölgesine geçişi yakıt sarfiyatı ve pil ömrünün azalması gibi istenmeyen sonuçlar doğurur. Bu dezavantajı azaltmak amacıyla yakıtın membrandan geçişini gözlemlemek üzere farklı işletim şartlarında değişik membranların yakıt geçişine gösterdikleri direnç yakıt geçirgenlik hücresinde incelenmelidir.

3-) Bipolar plaka üzerindeki farklı akış tasarımlarının yakıt ve oksitleyici akışına ve dolayısıyla pil performansına etkisi deneysel ve teorik olarak incelenmelidir.

4-) Bu çalışmada saf grafit malzemeler bipolar plaka olarak kullanılmıştır. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda ortama uygun, hafif, elektriksel iletkenliği ve

mukavemeti yüksek alternatif bipolar plaka tasarımı ve üretimi konuları incelenmelidir.

5-) Membran elektrot ünitesi üretim yöntemi optimizasyonu yapılmalıdır.

6-) Yakıtta ilave edilen katkı maddelerinin etkisi pil performansı açısından tezin içerisinde de belirtildiği üzere önemlidir. Yapılan çalışmada TEAH ve TU isimli iki katkı maddesi denenmiştir. Bununla beraber bundan sonra yapılacak çalışmalarda farklı katkı maddelerinin pil performansına etkisi incelemeli ve katkı maddelerinin pilin komponentleri üzerindeki yapısal etkisi araştırılmalıdır.

7-) Anot elektrot olarak seçilecek malzeme bir yandan gerçek oksidasyon reaksiyonunu ideal oksidasyon reaksiyonuna yaklaştırmalı, bir yandan da hidroliz reaksiyonunu olabildiğince azaltmalıdır. Bir başka ifade ile seçilmesi düşünülen elektrokatalizör malzemesi oksidasyon reaksiyonu için fazlaca aktif olmalı, hidroliz reaksiyonu için ise aktif olmamalıdır. Tüm tedbirlere rağmen anotta hidrojen gazı çıkışı önlenemiyorsa seçilecek anot katalizör hidrojeni depolayan malzeme olmalıdır. Bu kapsamda DSBHYP'de kullanılacak farklı anot ve katot katalizör malzemelerinin cinsi, alaşım oranı, katalizör malzemesi ile karıştırılan bağlayıcı çeşidi ve miktarı, kaplanacağı yüzeyin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kaplama yöntemi gibi parametreler konusunda iyi bir optimizasyon yapılmalıdır.

8-) Pilin çalışmasıyla artık ürün olarak elde edilen sodyum metaborat (NaBO_2)'ın sodyum borhidrür'e dönüşümü detaylı olarak incelenmelidir.

9-) Bin Hong Liu ve diğ. [2]'nin çalışmasında da belirttikleri üzere farklı elektrot malzemelerinin borhidrür iyonlarının elektrokimyasal ve hidroliz reaksiyonu, bor içeriği ve atomik hidrojen yönünden farklı katalitik yeteneklere sahip olmalarından ötürü reaksiyon mekanizmaları da farklıdır. Dolayısıyla bu çalışmadaki MEÜ için incelenen değişik işletim şartlarının farklı elektrot malzemelerinden oluşan MEÜ'ler içinde çalışılması gerekmektedir.

10-) Hidroliz reaksiyonu, anot bölmesindeki bir miktar yakıtın (NaBH_4) hidrojen ve sodyum metaborat oluşturmak üzere su ile reaksiyona girmesi şeklinde oluşur. Özellikle çözeltilerin pH değeri belli sınırlar altına inince ve pil performansının artırılması için yükseltilecek çözelti sıcaklıklarında hidroliz olayı görülür. DSBHYP’de anot bölmesindeki hidroliz reaksiyonu neticesinde hidrojen gazı açığa çıkmakta, bu ise hem kullanım verimini azaltmakta hem de güvenlik açısından tehlikeli bir durum arz etmektedir. Pil işletim sıcaklığının artırılması neticesinde bir yandan güç yoğunluğu ve dolayısıyla pil performansını artarken diğer yandan da yukarıda belirtilen nedenlerden ötürü hidroliz reaksiyonu artacaktır. O halde sıcaklık artımının hangi dereceye kadar verimli bir şekilde olması konusunda da optimizasyon yapılmalıdır.

11-) Sodyum borhidrürün ticari olarak yapılan üretimleri incelendiğinde, bir mol sodyum borhidrür için dört mol sodyuma ihtiyaç olduğu görülmektedir. Kimyasal reaksiyonun ana metallerinden olan metalik sodyumun fiyatı, maliyeti oldukça artırmaktadır. Bu nedenle sodyum borhidrür eldesinde farklı üretim yöntemleri denenmiştir. Ancak Schlesinger Prosesi ve Alman Bayer tarafından geliştirilen yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedir [10]. Çalışmamızda yakıt olarak kullanılan sodyum borhidrürün fiyatı yaklaşık olarak 55 \$/kg dır [9]. Eğer elimizdeki mevcut bor rezervlerinden daha düşük bir maliyetle NaBH_4 üretimini sağlayabilirsek DSBHYP kullanımında o oranda yaygınlaşabileceğini düşünmekteyiz. Dolayısıyla bu kapsamda çalışmalar yapılması gerekmektedir.

12-) Literatürde yapılan bir takım döngüsel voltametri çalışmalarında bazı potansiyel aralıklarındaki hidroliz reaksiyonu ile oksidasyon reaksiyonu arasındaki dengenin oksidasyon reaksiyonu yönüne kaydığı görülmüştür. O halde seçtiğimiz diğer bileşenleri de hesaba katarak hangi potansiyel aralıklarda çalışmanın kullanım verimi için avantajlı olacağı döngüsel voltametri çalışmalarıyla tespit edilmelidir.

13-) Sodyum borhidrür derişiminin artması, oksidasyon verimi açısından iyi olmakla beraber derişimin artmasına BH_4^- geçişi artışına da eşlik etmektedir. Ayrıca derişimin değişmesi yakıt çözeltisi erime sıcaklığını değiştirdiğinden pilin kullanılacağı yerin

iklim ve arazi şartları dikkate alınarak derişimin belirlenmesi gerekir. Son olarak derişimi etkileyen bir diğer husus da sodyum borhidrürün oksidasyon ürünü olan sodyum metaboratın durumudur. Sodyum metaboratın çözünürlüğü belli sıcaklıkta ve belli sodyum borhidrür miktarında sabittir; dolayısıyla sıcaklığı artırmadan olması gereken miktardan fazlaca sodyum borhidrür derişimini artırmak ürün sodyum metaboratın çözünmeden kristal bir şekilde sistemde kalmasına ve sistemden uzaklaştırılamaması gibi bir takım istenmeyen durumlara yol açacaktır. Sodyum metaboratın çözünürlüğünü artırmanın yolu olan sıcaklık artımı ise bir başka sınırlama (hidroliz reaksiyonu) ile karşı karşıyadır. Bütün bunlardan dolayı NaBH_4 derişiminin iyi bir şekilde optimizasyonu yapılması gerekir.

KAYNAKLAR

- [1] Boyacı San, F. G., Özdemir, S. S., Örs, N., Kalafatoğlu, E., Bahar, T., “ Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği”, *TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi. Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, KM 367*, 1-3, (2001).
- [2] Liu, B. H., Li, Z. P., Arai, K., Suda, S., “Performance Improvement of A Micro Borohydride Fuel Cell Operating At Ambient Conditions”, *Electrochimica Acta*, 50, 3719-3725, (2005).
- [3] Liu, B. H., Li, Z. P., Suda, S., “Anodic oxidation of alkali borohydrides catalyzed by nickel”, *Journal of Electrochemical Society*, 150(3), A398-A402, (2003).
- [4] Kim, J. H., Kim, H. S., Kang, O. M., Song, M. S., “Carbon-Supported and Unsupported Pt Anodes for Direct Borohydride Liquid Fuel Cells”, *Journal of Electrochemical Society*, 151(7), A1039-A1043, (2004).
- [5] Li, Z. P., Liu, B.H., Suda,S., “A fuel cell development for using borohydrides as the fuel ”, *Journal of Electrochemical Society*, 150(7), A868-A872, (2003).
- [6] Liu, B. H., Li, Z. P., Suda, S., “Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides ”, *Journal of Electrochimica Acta*, 49,3097-3105, (2004).
- [7] Li, Z. P., Liu, B. H., Arai, K., Asaba, K., Suda, S., “ Evaluation of alkaline borohydride solution as the fuel for fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 126, 28-33, (2003).
- [8] Leon, C., P., Walsh, F., C., Pletcher, D., Browning, D., J., Lakeman, J., B., “Direct borohydride fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 155, 172-181, (2006).
- [9] Wee, J., “A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton Exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 155, 329-339, (2006).
- [10] Palantöken, A., “Sodyum Boratlardan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 54-55, (2004).
- [11] Ceviz, Y., “Polimer Elektrolitli Yakıt Pillerinde Karbon-Platin-Rutenyum Kompozit Elektrotun Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4-6, (2004).
- [12] Li, Z. P., Liu, B. H., Arai, K., Suda, S., “ Development of the direct borohydride fuel cell ”, *Journal of Alloy And Compounds*, 404-406, 648-652 (2005).

- [13] Tanaka, S., Higashitani, A., Sugie, K., Esashi, M., (2003), "Hydrogen Supply Using Borohydride and Prototyping of a Miniature Fuel Cell by Sand Blasting", <http://www.iee.or.jp/hanbu/back-number/journal/index-back-number/2003/2003-09e-02-pdf> (Ziyaret tarihi: 25 Mart 2005).
- [14] <http://www.hydrogen.co.jp>, (Ziyaret tarihi: 19 Şubat 2005)
- [15] Gyenge, E. L., "Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells ", *Electrochimica Acta*, 49, 965-978, (2003).
- [16] Wang, L., Ma, C., Sun, Y., Suda, S., "AB₅-Type Hydrogen Storage Alloy Used As Anodic Materials in Borohydride Fuel Cell", *Journal of Alloy And Compounds*, 391, 318-322, (2004).
- [17] Raman, R. K., Choudhury, N. A., Shukla, A. K., "A High Output Voltage Direct Borohydride Fuel Cell", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (12), A488-A491, (2004).
- [18] Verna, A., Jha, A. K., Basu, S., "Manganese Dioxide As a Cathode Catalyst For a Direct Alcohol or Sodium Borohydride", *Journal of Power Sources*, 141, 30-34, (2004).
- [19] Choudhury, N. A., Raman, R. K., Sampath, S., Shukla, A. K., "An Alkaline Direct Borohydride Fuel Cell with Hydrogen Peroxide as Oxidant", *Journal of Power Sources*, 143, 1-8, (2004).
- [20] Feng, R. X., Dong, H., Wang, Y. D., Ai, X. P., Cao, Y. L., Yang, H. X., "A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO₂ – catalyzed cathode", *Journal of Electrochemistry Communications*, 7, 449-452, (2005).
- [21] Wang, L., Ma, C., Mao, X., Sheng, J., Bai, F., Tang, F., " Rare earth hydrogen storage alloy used in borohydride fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 7, 1477-1481, (2005).
- [22] Wang, L., Ma, C. A., Mao, X., "L_mNi_{4.78}Mn_{0.22} alloy modified with Si used as anodic materials in borohydride fuel cells", *Journal of Alloy And Compounds*, 397, 313-316, (2005).
- [23] Atwan, M. H., Northwood, D. O., Gyenge, E. L., "Evaluation of colloidal Os and Os-Alloys (Os-Sn, Os-Mo and Os-V) for electrocatalysis of methanol and borohydride oxidation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1323-1331, (2005).
- [24] Atwan, M. H., Macdonald, C. L. B., Northwood, D. O., Gyenge, E. L., "Colloidal Au and Au-alloy catalyst for direct borohydride fuel cells: Electrocatalysis and fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 158, 36-44, (2005).

- [25] Gyenge, E. L., Atwan, M. H., Northwood, D., “Electrocatalysis of Borohydride Oxidation on Colloidal Pt and Pt-Alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and Application for Direct Borohydride Fuel Cell Anodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (1), A150-A158, (2006).
- [26] Lakeman, J. B., Rose, A., Pointon, K. D., Browning, D. J., Lovell, K. V., Waring, S. C., Horsfall, J. A., “The direct borohydride fuel cell for UUV propulsion power”, *Journal of Power Sources*, (2005).
- [27] Cheng, H., Scott, K., “Influence of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance”, *Journal of Power Sources*, 160, 407-412, (2006).
- [28] Deshmukh, K., Santhanam, K. S. V., “New borohydride fuel cell with multiwalled carbon nanotubes as anode: A step towards increasing the power output”, *Journal of Power Sources*, 159, 1084-1088, (2006).
- [29] Chatenet, M., Micoud, F., Roche, I., Chainet, E., “Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte. Part I. BH_4^- electro-oxidation on Au and Ag catalysts”, *Electrochimica Acta*, 51, 5459-5467, (2006).
- [30] Chatenet, M., Micoud, F., Roche, I., Chainet, E., Vondrak, J., “Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte. Part II. BH_4^- O_2 reduction”, *Electrochimica Acta*, 51, 5452-5458, (2006).
- [31] Amendola, S.C., Onnerud, P., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Sharp Goldman, S.L., Binder, M., “A Novel High Power Density Borohydride-Air Cell ”, *Journal of Power Sources*, 84, 130-133, (1999).
- [32] Verma, A., Basu, “Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell ”, *Journal of Power Sources*, 145, 282-285, (2005).
- [33] Büyüktür, A. R., “Termodinamik , Uygulama Esasları ”, Cilt 2, 3.Baskı, *Birsen Yayınevi*, 145-157, (1995)
- [34] Sarı, Z., “Alkali Yakıt Pili Bileşen-Başarım İlişkisi ”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze, 19-117, (2002)
- [35] Çorbacıoğlu, B. D., “Yakıt Pillerinde Elektot Performansının Matematiksel Modellenmesi ”, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 17-23, (2001).
- [36] Zawodzinski, T. A., Davey, J., Valerio, J., Gottesfeld, S., “The Water Content Dependence of Electro-Osmotic Drag In Proton-Conducting Polymer Electrolytes”, *Electrochimica Acta*, 40 (3), 297-302, (1995).

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1995 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü'nden 1999 yılında Makina Mühendisi olarak mezun oldu. 1999-2002 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü Termodinamik ve Isı Tekniği Ana Bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevine devam etmektedir.