

172561

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOĞRUDAN METANOLLU YAKIT PİLİ İÇİN ÇİFT KUTUPLU PLAKA GELİŞTİRİLMESİ VE
PERFORMANS İNCELENMESİ

Umut ALTINER
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Doç. Dr. Mahmut D. MAT

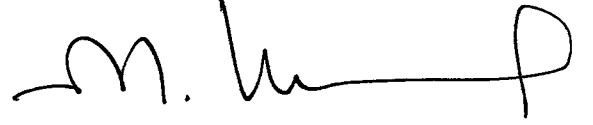
172561

Eylül 2006


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından Makine Mühendisliği ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ (Erciyes Üniversitesi)



Üye : Doc. Dr. Mahmut D. MAT (Niğde Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doc. Dr. Yüksel KAPLAN (Niğde Üniversitesi)



ONAY:

Bu tez, 30/08/2006 tarihinde, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun 12.09.2006 tarih ve 2006/16-13 sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

20.09.2006

Doç. Dr. Mevsim İBRAHİM

Enstitü Müdürü

ÖZET

DOĞRUDAN METANOLLU YAKIT PİLİ İÇİN ÇİFT KUTUPLU PLAKA GELİŞTİRİLMESİ VE PERFORMANS İNCELENMESİ

ALTINER, Umut

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

: Doç. Dr. Mahmut D. MAT

2006, 82 sayfa

Bu çalışmada metal plaka destekli doğrudan metanol yakıt pili dizayn ve imal edilmiştir. Yakıt pili membran elektrot grubu, gaz ve metanol difüzyon tabakaları, contalar ve metalik destek plakalarından oluşmaktadır. Metalik destek plakaları hem akım toplayıcı hem de üzerine açılan akış kanalları ile yakıt ve oksijen dağıtıcı olarak kullanılmıştır. Yakıt pilinin performansına etki eden parametrelerin incelenmesi için bir deneysel düzenek hazırlanmış ve geniş parametre aralıklarında performans ölçümleri yapılmıştır. Çok hücreli yakıt pili imalatı için iki farklı çift kutuplu plaka imal edilmiştir. Deneysel çalışmalar yakıt pilinin performansının artan hücre sıcaklığı ile arttığını fakat performansın artan metanol konsantrasyonu ile düştüğünü göstermiştir.

Anahtar Sözcükler : Doğrudan metanol yakıt pili, Performans ölçümleri, Çift kutuplu plaka

SUMMARY

DEVELOPMENT OF BIPOLAR PLATES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS AND PERFORMANCE INVESTIGATION

ALTINER, Umut

Niğde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor

: Doç. Dr. Mahmut D. MAT

2006, 82 pages

In this study a direct methanol fuel cell with metallic support plates is designed and manufactured, The fuel cell consist of membrane electrode group, gas and methanol diffusion layers, sealings and metallic support plates. Metallic support plates serves both as current collectors and fuel and oxygen distributors with the flow channel that machined on the plates. An experimental set-up is designed and prepared to investigate parameters affecting the performance of fuel cell. Two bipolar plates are designed and manufactured to build a fuel cell stack. Experimental studies showed that fuel cell performance increases at higher cell temperatures and decreases with increasing methanol concentration.

Key Words :Direct methanol fuel cell, Performance measurements, Bipolar plate

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ortaya çıkmasında gösterdikleri ilgi ve değerli katkılarından dolayı sayın danışmanım Doç. Dr. Mahmut D. MAT'a ve Yrd. Doç. Dr. Yüksel KAPLAN'a şükranlarımı sunarım.

Araştırmalarım ve çalışmalarım katkıda bulunan, deneysel düzeneğin kurulmasında ve deneylerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Bora TİMURKUTLUK, Burcu KURTCEPE ve Mert AKEL başta olmak üzere arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım boyunca maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xiii
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi.....	1
1.2 Literatür Özeti.....	2
BÖLÜM II. DOĞRUDAN METANOL KULLANAN YAKIT PİLLERİ.....	9
2.1 Doğrudan Metanol Teorisi.....	9
2.2 Anot Reaksiyon ve Katalizörleri.....	12
2.2.1 Doğrudan Metanol Yakıt Pili Reaksiyonu.....	12
2.2.2 Elektrolitli Doğrudan Metanol Yakıt Pillerindeki Anot Reaksiyonları.....	12
2.2.3 PEM Elektrolitli Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Anot Reaksiyonları.....	13
2.2.4 Anot Yakıt Beslemesi.....	14
2.2.5 Anot Katalizörü.....	15
2.3 Yakıt Geçişi.....	16
2.3.1 Yakıt Geçişini Azaltacak Standart Teknikler.....	17
2.3.2 Yakıt Geçiş Tekniklerindeki Gelişmeler.....	18
2.4 Katot Reaksiyonları ve Katalizörler.....	19
2.5 Metanol Üretimi, Depolanması ve Güvenliği.....	20
2.5.1 Metanol Üretimi.....	20
2.5.2 Metanolün Güvenilirliği.....	21
2.5.3 Metanolün Etanolla Karşılaştırılması.....	24

2.5.4 Metanolün Depolanması.....	24
2.6 Doğrudan Metanol Yakıt Pili Uygulamaları.....	25
2.7 Pil Kayıpları ve Sıcaklığın Etkisi.....	29
2.7.1 Pil Kayıpları.....	29
2.7.2 Sıcaklığın Etkisi.....	31
2.8 İşletme Yakıt Pili Voltajı.....	32
2.8.1 Giriş.....	32
2.8.2 Yakıt Pilinin Tersinmezliği – Voltaj Düşüş Sebepleri.....	34
2.8.3 Aktivasyon Kayıpları.....	34
2.8.3.1 Tafel Denklemi.....	34
2.8.3.2 Tafel Denklemi Sabitleri.....	36
2.8.3.3 Aktivasyon Kaybının Azaltılması.....	40
2.8.4 Yakıt Geçişi ve Dahili Akımlar.....	41
2.8.5 Ohmik Kayıplar.....	44
2.8.6 Kütle Taşınımı ve Konsantasyon Kayıpları.....	45
2.8.7 Tersinmezliklerin Birleştirilmesi.....	48
2.8.8 Farklı Tersinmezliklerin Ayrılması.....	50
BÖLÜM III. ÇİFT KUTUPLU PLAKALAR.....	54
3.1 Çift Kutuplu Plakalar ve Mekanik Özellikleri.....	54
3.2 Çift Kutuplu Plakaların Hammaddeleri.....	57
3.2.1 Boşluksuz Grafitler.....	57
3.2.2 Metaller.....	57
3.2.2.1 Kaplanmamış Metaller.....	58
3.2.2.1 Kaplanmış Metaller.....	58
3.2.3 Polimer Kompozit Tabakalar.....	60
3.2 Çift Kutuplu Plaka Tasarımları.....	61

BÖLÜM IV.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	64
4.1 Deneysel Düzenek.....	63
4.2 Deneyin Yapılışı.....	69
4.2.1 Çift Kutuplu Plaka Akışının Görüntülemesi	70
4.3 Deney Sonuçları.....	72
4.3.1 Tek Hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pili Ünitesinin Performans Ölçümleri	72
BÖLÜM V. SONUÇLAR.....	78
5.1 Sonuçlar.....	78
KAYNAKLAR.....	80



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Metanol ve en önemli hidrojen depolama teknolojileri için enerji yoğunluğu	10
Çizelge2.2 Değişik durumlarda metanolün insan vücuduna etkileri.....	22
Çizelge 2.3 Amerikan Zehir Kontrol Merkezi Derneğinden, Metanol ile Tehlikeli olayların bilgilerini içeren tablo.....	23
Çizelge 2.4 Asit elektrolitli bir hidrojen elektrotunun, çeşitli metaller için i_0 değerleri	39
Çizelge2.5 Düşük akım yoğunluklarındaki pil voltajları	42
Çizelge 2.6 Denklem 2.32 için örnek sabitler.....	49
Çizelge3.1 Çift kutuplu plakaların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	55
Çizelge3.2 PEM yakıt pillerinde kullanılan çift kutuplu plakaların Hammaddelerin sınıflandırılması.....	56
Çizelge3.3 Metalik çift kutuplu plakaların kaplama malzemeleri.....	59
Çizelge3.4 Çift kutuplu plakalarda kullanılan karbon bazlı hammaddeler.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Ortam şartları altındaki bir doğrudan metanol yakıt pili için voltaj/akım yoğunluğu grafiği.....	11
Şekil 2.2 Doğrudan Metanol Yakıt Pili anodunda gerçekleşen metanolün Oksidasyonu basamakları.....	13
Şekil 2.3 Doğrudan Metanol kullanan Yakıt pilinin ana elemanları.....	15
Şekil 2.4 Katotta geçiş yapan metanolün akım yoğunluğu ile birlikte anottaki yakıt konsantrasyonunun nasıl değiştiğini gösteren grafik.....	18
Şekil 2.5 Li-iyon batarya ve iki adet varsayımlı doğrudan metanol yakıt pili için değişik enerji depolama değerlerindeki, hacim artışını gösteren grafik.....	28
Şekil 2.6 Metanol konsantrasyonunun, doğrudan metanol yakıt pili performansına etkisi.....	30
Şekil 2.7 Çalışma sıcaklığının , doğrudan metanol yakıt pili performansına etkisi.....	31
Şekil 2.8 Düşük sıcaklık ve hava basıncında çalışan bir yakıt pilinin Voltaj grafiği.....	33
Şekil 2.9 Yüksek sıcaklık (yaklaşık 800 °C) ve hava basıncında çalışan bir yakıt pilinin voltaj grafiği.....	33
Şekil 2.10 Yavaş ve hızlı elektrokimyasal reaksiyonlar için Tafel Çizimleri.....	35
Şekil 2.11 Akım yoğunluğuna karşı pil voltaj grafiği.....	38
Şekil 2.12 Sadece aktivasyon ve yakıt geçiş/ dahili akım kayıpları	

kullanılarak çizilen yakıt pili voltaj grafiği.....	44
Şekil 2.13 Yakıt pili için, akım kesildikten sonra; voltajın zaman göre grafiği.....	50
Şekil 2.14 Akım kesme testi için basit bir yakıt pili devresi.....	51
Şekil 2.15 Düşük sıcaklıklı, çevre basıncında çalışan hidrojen yakıt pili için akım kesme testi.....	51
Şekil 2.16 Doğrudan metanol yakıt pili için akım kesme testi.....	52
Şekil 2.17 700 °C’de çalışan katı oksit yakıt pili için akım kesme testi.....	52
Şekil 3.1 Doğrudan yakıt pili stak ve hücresi	54
Şekil 3.2 İlk Tasarımın Alt Parçası.....	61
Şekil 3.3 İlk Tasarımın Üst Parçası.....	61
Şekil 3.4 İkinci Tasarımın Alt Parçası.....	62
Şekil 3.5 İkinci Tasarımın Üst Parçası.....	62
Şekil 4.1 Deney düzeneğinin şematik resmi.....	64
Şekil 4.2 Grafik ve deney datalarının alındığı bilgisayarın fotoğrafı.....	66
Şekil 4.3 Deney Düzeneğinin fotoğrafları.....	67
Şekil 4.4 Akış görüntüleme sonuçları	69
Şekil 4.5 Oksijen debisinin Doğrudan Metanol Yakıt Pili performansına etkisi	71

Şekil 4.6 Metanol sıcaklığının pil performansına etkisi.....	72
Şekil 4.7 Metanol debisinin pil performansına etkileri	73
Şekil 4.8 Metanol konsantrasyonunun pil performansına etkileri	74



SİMGE VE KISALTMALAR

SİMGE/ KISALTIMA

A	Tafel Eğrisinin eğimi
E	Teorik Açık Devre Pil voltajı
E_{oc}	Açık Devre Pil voltajı
E_r	Pil polarizasyonu
i_c	Metanol kaybı geçiş yapan akım
i	Metanolla elde edilen akım
i_0	Değişken Akım yoğunluğu
i_n	İç akım Oranı
m	Kütle Tranfer over voltajı sabiti
n	Kütle Tranfer over voltajı sabiti
n	Yakıt kullanım oranı
r	Alan özel direnci
P_1	Akım yoğunluğu sıfır iken basınç
P_2	Herhangi bir akım yoğunluğundaki basınç
Vol_{DMFC}	Doğrudan Metanol Yakıt pilinin hacmi
Vol_{Li}	Lityum –İyon Pilinin Hacmi
η_f	Yakıt kullanma katsayısı
η_{pill}	Pil Verimi
α	Şarj transfer Katsayısı
η_a	Anodik Polarizasyon
η_{IR}	Elektrot içindeki ohmik kayıp
η_C	Katot polarizasyonu
η_{X-OVER}	Metanol geçişinin sebep olduğu polarizasyon
ϵ_v	Voltaj Verimliliği

ΔV_{act}

Over voltaj

ΔV_{trans}

Kütle Tranfer over voltajı



BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Günümüzde dünyada petrol, doğalgaz gibi sıvı gaz yakıtların yanı sıra kömür, linyit gibi katı içerikli yakıtlar enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Dünya petrol rezervlerindeki azalma ve dünya ülkelerindeki iç çatışma, siyasal değişiklikler petrol fiyatlarını bugüne dek hiç olmadığı kadar yüksek seviyelere çekmiştir ve bu fiyatların daha da yükselmesi beklenmektedir. En küçük bir değişikliğin bile büyük bir yansıması olan petrol piyasaları enerji istikrarını ve dünya enerji politikasını olumsuz etkilemektedir. Bu durumdan en karlı çıkan petrol şirketleri, en zararlı çıkan ise tüketicilerdir.

Dünya enerji piyasalarındaki bu olumsuz durum, bilimi alternatif enerji üzerindeki araştırmalarını artırma yoluna itmektedir. Özellikle otomotiv firmaları öncelikle şu anda kullanılan yakıtları daha az kullanan motorları geliştirme yoluna gitmekte aynı zamanda alternatif enerji araştırmalarına artan bir süratte destek vermektedirler. Alternatif enerji kaynakları arasında özellikle otomotiv firmalarının en çok dikkatini çeken kaynak hidrojen enerjisidir.

Yakıt pili sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ile elektro kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır.

Yakıt pilleri, prensip olarak standart pil gibi çalışmaktadırlar. Fakat pillerden farklı olarak, bir yakıt pilinin tekrar şarj edilmesine gerek yoktur. Elektrik ve ısı üretimini, yakıt sağlandığı sürece devam etmektedir.

Geleceğin enerji taşıyıcısı hidrojeni elektriğe mükemmel dönüştürme kapasitesi ile yakıt pilleri, hidrojen teknolojisinde çok önemli yer edinmiştir. Başlangıçta maliyetin ikinci planda olduğu sınırlı uygulamaları olan bu tip piller, artık ısı ve elektrik üretiminde kullanılan düzenekler olmaya başlamışlardır. Bunun da ötesinde elektrik araçlarına güç sağlamada parlak bir gelecek vaat etmektedirler.

Hidrojen doğadaki en hafif elementtir. Atmosferik koşullar altında 1 gr hidrojen 11 litre hacim işgal etmektedir. Bu nedenle hidrojenin pratik olarak otomotiv uygulamalarında ve taşınabilir elektronik uygulamalarında kullanılabilmesi için depolama problemlerinin çözülmesi gerekmektedir. Metanol ise atmosferik koşullar altında sıvı formda ve çok yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Kimyasal yapısındaki hidrojen bir katalizör yardımıyla kolayca alınıp yakıt pillerinde kullanılabilir. Doğrudan metanollü yakıt pilleri metanolden hidrojen ayrıştırmayı, ekstra harici bir ayrıştırıcıya gerek duymadan direkt olarak anot elektrotlarında gerçekleşmektedir. Depolama probleminin olmaması ve yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle doğrudan metanollü yakıt pilleri taşınabilir elektronik cihazlara güç sağlayıcı olarak mevcut şarjlı pillere çok önemli alternatif olmuştur. Yakın bir gelecekte cep telefonların, avuç içi ve diz üstü bilgisayarların şarj problemi ortadan kalkacak ve bu cihazlar yoğun enerji isteyen daha fazla özelliklerle donanacaklardır.

Bu çalışmada doğrudan metanollü yakıt pilleri için iki kutuplu plaka geliştirilmiş, imal edilmiş ve performans testleri yapılmıştır.

1.2 Literatür Özeti

Yakıt Pilleri istenilen güç ölçüsünde tek hücreli olarak imal edilebilmekte fakat tek hücreden alınabilecek maksimum voltaj 1.2 Voltu geçmemektedir. Bu voltaj çalışma sırasında 0.3-0.5 volta kadar düşmektedir. Taşınabilir elektronik cihazların büyük bir çoğunluğunun (özellikle laptop ve palmtoplar) 12-20 Volt arasında çalışması nedeniyle voltajın arttırılması gerekmektedir. Bu nedenle Doğrudan yakıt pilini tek hücre yapmak yerine birbirine seri olarak bağlanmış bir çok hücreden imal etmek hem voltaj dönüşümleri sırasında meydana gelen elektrik kayıplarını minimize etmekte hemde sistme boyutlarını önemli ölçüde düşürmektedir.

Yakıt pili hücrelerini birbirine seri bağlamak için iki kutuplu plaka kullanılmaktadır. İki kutuplu plakanın bir yüzü hücrenin anot tarafına temas ederken diğer yüzüde diğer hücrenin katot tarafına temas etmektedir. Dolayısı ile iki kutuplu plakalar sadece hücreleri seri bağlamakla kalmayıp aynı zamanda anot ve katota yakıt ve oksijen sağlayıcı olarakta kullanılabilir. İki kutuplu plakaların görevleri nedeniyle çok iyi elektrik iletken, korozyona dayanıklı, oksitleyici ve indirgeyici atmosferde yapısal ve kimyasal kararlılığa sahip

olması gerekmektedir.Literatürde PEM yakıt pilleri ve doğrudan metanollu yakıt pilleri konusunda bir çok çalışma vardır.

Hermann ve ark.[1]; çift kutuplu plakaların proton değişmeli membranlı (PEM) yakıt hücreleri için önemini ifade etmişlerdir. Çift kutuplu plakaların yakıtı ve havayı eşit miktarda dağıttığını, elektrik akımın hücreden hücreye ilettiklerini, ısıyı aktif alandan uzaklaştırdıklarını, gazların ve soğutucunun kaçak yapmasını önlediklerini belirtilmektedir. Çift kutuplu plaka imalatı için kullanılan malzemeleri özetlemişlerdir.

Middelmann ve ark.[2] çift kutuplu plakaların PEM yakıt hücrelerinin ağırlık ve hacim olarak ana kısmını ve önemli bir maliyet oluşturduğunu vurgulanmıştır. Gücü artırmak ve maliyetleri düşürmek için çift kutuplu plakaların kilit parçalar olduğu ifade edilmiştir. Middelmann ve ark. [2] tek kutuplu ve çift kutuplu plakalar için ısı ve elektrik özellikleri standart plakalara göre daha yüksek kompozit malzeme ve kalıp geliştirmişler ve çift kutuplu plaka üretim sürecini 10 saniyenin altına düşürmüşlerdir. Malzeme verimini artırmak için soğutma kanallarını çift kutuplu plaka üzerine açmışlardır. Çift kutuplu plakalar, için toplam kalınlığın 3 mm olduğunu ve yakın gelecekte 2 mm'ye kadar indirilebileceğini ifade etmişlerdir. Yeni geliştirilen plakalarla yakıt pili güç yoğunluğunu 2 kW/l ve 2kW/kg'a artırmanın mümkün olduğunu göstermişlerdir.

Heinzel ve ark. [3] PEM yakıt hücrelerinin maliyetinin büyük bir çoğunluğunu oluşturan çift kutuplu plakaların gelişiminin PEM yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesi ve büyük miktarlarda üretimi için önemli olduğunu vurgulamıştır. Geçtiğimiz yıllarda üretilen 1.6 g/cm³ lük yoğunluğunda ve iletkenliği 5 ila 150 S/cm olan Karbon/Polimer kompozitlerinin maliyetlerinin 2 ila 10 €/kg arasına değiştiği belirtilmiştir. Standart kompozit plakalarında termoplastik ve karbon bileşiği karışımı ve iletkenliği artırmak için katkı maddesi kullanmışlardır. Geliştirdikleri kompozitleri sülfürik asitli ortam ve saf oksijen bulunan ortamda uzun süre beklettikten sonra malzemelerin herhangi bir korozyona uğramadığını tesbit etmişlerdir.

Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH(ZBT) PEM ve Doğrudan metanol kullanan yakıt pillerinde kullanılmak üzere çift kutuplu plaka geliştirmiş ve bu plakaların enjeksiyon kalıpla üretiminin 30-60 s. olduğunu göstermiştir. Küçük seriler halinde binlerce plakanın üretiminin enjeksiyon kalıplama sayesinde çift kutuplu plaka üretiminin rekabetçi bir yapıya

kavuştuğu belirtilmiştir. 2.5-4.0 mm kalınlığında üretilen çift kutuplu plakalar 200 W güç üreten PEM yakıt hücresinde denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

SGL Technologies firmasının (Müller ve ark.[4]) grafit kompozit çift kutuplu plaka imalatı için değişik kalıplama teknolojileri geliştirmekte ve temel malzeme olarak polipropilen ve fenolik bağlı grafit bileşiklerini kullanmaktadırlar. Polipropilen bağlı ©Sigracet PPG86 bileşiği kullanarak en kompleks akış geometrilerinin bile tek bir aşamada kalıp teknolojisi ile tek bir aşamada imal edilebileceğini göstermişlerdir. Firmanın geliştirmiş olduğu Fenolik bağlı ©Sigracet BBP4 bileşiği PPG86 bileşiğine göre daha yüksek elektriksel iletkenlik ve ısı kararlılığı göstermiştir. Firmanın geliştirdiği teknikle sadece pres metoduyla şekil verilebilen BBP4 malzemesi seri üretime yönelik olarak artık enjeksiyon makinesiyle de dökülebilmektedir. Firma enjeksiyonla dökülmüş ürünün, presle elde edilen ürünle aynı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Kompleks prosesleme ve uzun üretim zamanı nedeniyle enjeksiyonla üretilmiş BBP4 hala PPG86 'ya göre daha pahalı olduğu ifade edilmiştir. İki malzeme ve üretim prosesi detaylı olarak karşılaştırılmıştır.

Shibasaki ve ark.[5] elektrotların zikzak şeklinde yerleştirildiği doğrudan metanollü yakıt pili geliştirmişlerdir. Bu dizaynda zikzak şeklinde üretilmiş elektrotların arasına membran yerleştirilmiştir. Bu dizaynda ayrıca çift kutuplu plakaya akış kanalları açma zorunluluğu ortadan kalkmış ardışık iki hücre akım toplamak ve seri bağlamak için ince metalik bir film tabakası ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Yeni dizaynın diğer üstün tarafı ise metanol ve havanın elektrotlara dağıtımı için ekstra pompa ve fana ihtiyaç duymamasıdır. Böylece toplam yakıt pili verimi artmaktadır. Katalizörlere metanol beslemesini artırmak için anaot tarafına gözneki kağıt yerleştirmişlerdir. Yapılan testlerde bu dizayn ile 2 M 'lik metanol konsantrasyonuyla ortam sıcaklığında 3 mW/cm² lik güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Lu ve ark. [6] yüksek güç isteyen portatif uygulamalar için 1.625 cm² aktif alanlı bir mikro doğrudan metanol yakıt hücresi geliştirilmiş ve elektro-kimyasal karakterizasyonunu yapmışlardır. Hücre imalatında yarı iletken silikon teknolojisinden faydalanılmıştır. Silikon plakaların kırılabilirliği sızdırmazlığı ve kontak direncinin düşürülmesi için gerekli sıkıştırma zorlaştırmaktadır. Bu nedenle çift kutuplu plaka imalatı için silikon levhalar yerine çok ince paslanmaz levhalar kullanılmıştır. Çift kutuplu levha üzerine akış kanalları foto kimyasal dağlama metodu ile işlenmiştir. Anot ve katot akış alanları için açılan kanalların genişliği 750

μm ve derinliği $500 \mu\text{m}$ dir. Korozyona karşı korumak için paslanmaz elik levhalar altınla kaplanmıştır. Bu çalışmada gaz ve sıvı difüzyon tabakaları için kompakt mikro-gözenekli tabaka ve kendi geliştirdikleri geri beslemeli anot yapılı ileri membran elektrot grubu kullanılmıştır. Mikro Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinin maksimum güç yoğunluğu atmosferik basınç ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ de 62.5 mW/cm^2 ve $60 \text{ }^\circ\text{C}$ de 100 mW/cm^2 olarak ölçölmüştür. Bu değerler standart direkt metanol yakıt hücrelerinin güç yoğunluğunun iki katıdır.

Guo ve ark. [7] hava soluyan düzlemsel direkt metanol yakıt hücresi stağı (yığını) geliştirmiştir. Bu çalışmada çift kutuplu plaka imalatında pencere kafes birleştirme tekniği kullanılmıştır. Bu sayede daha verimli kütle transferine imkan sağlayan geniş bir alan yaratılmıştır. Ayrıca, dizaynın modöler olması nedeniyle parçaların ayrı ayrı üretimlerinin yapılması mümkün hale gelmiştir. Difüzyon tabakası membran elektrot grubuna sıcak presle monte edilmiş böylece membran elektrot grubunun kontak direnci önemli ölçüde düşürölmüştür. 18 ve 36 cm^2 'lik aktif alanlı iki adet dörtlü hücre yığını seri bağlama yöntemiyle üretilmiştir. Bu dörtlü hücre yığınlarının portatif pasif güç kaynağı uygulamaları için uygun olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada 18 cm^2 ve 36 cm^2 'lik aktif alanlı yığınlarda sırasıyla 519.0 ve 870.0 mW maksimum güç ıktıları elde edilmiştir. Metanol konsantrasyonu ve yakıt hücresi öz-ısıısının yakıt hücresi performansına etkisi incelenmiştir.

Yang ve ark. [8] kendi geliştirdikleri direkt metanol yakıt hücresinin anot bölgesinde oluşan CO_2 gaz kabarcıklarının davranışlarını gözlemlemişlerdir. Yakıt hücresi $4.0 \times 4.0 \text{ cm}^2$ 'lik aktif alana sahip membran elektrot grubu, çift kutuplu levha ve şeffaf destek levhalarından oluşmaktadır. Düşük akım yoğunluğunda kesikli küçük gaz kabarcıklarının oluştuğu görölrken, orta akım yoğunluklarında, küçük kesikli baloncukların yanısıra bir miktarda gaz boşluğu oluştuğu gözlenmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında, akış alanının tamamen gaz boşluğu ile kaplandığı görölmüştür. alışmalar akış alanının geometrisi ve yerleştirme durumunda performansı önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. En iyi performans , hücrelerin dikey olarak yerleştirildiğinde elde edilmiştir. Metanol hızının artması gaz kabarcıklarının daha hızlı bir şekilde akış bölgesinden uzaklaştırılmasına ve performansın artmasına neden olduğu bulunmuştur. Metanol debisinin etkisi özellikle düşük sıcaklıklarda daha etkin olduğu gözlemlenmiştir.

Hauer ve ark. [9] yakıt hücrelerindeki akım yoğunluğu dağılımı ölçümü ve analizi için Magnetotomografi olarak ifade ettikleri yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem yakıt

hücresinin etrafında içindeki akımdan kaynaklanan manyetik akının ölçülmesine dayanmaktadır. Magnetotomografi metodu yakıt pili içine herhangi bir ölçüm elemanı yerleştirilmesini gerektirmediği için yakıt pillerinde akım yoğunluğu ölçen diğer geleneksel yöntemlere kıyasla daha sorunsuz olduğu ifade edilmektedir. Hauer ve ark. [9] araştırma sonunda elde ettikleri bilgilerle yeni tek hücre ve stak prototipleri geliştirmişlerdir.

Cleghorn ve ark. [10] Los Alamos Laboratuvarlarında yakıt pillerinin durağan ve otomotiv uygulamaları konusunda yürütülen yeni çalışmaları özetlemişlerdir. Çalışmalarında çok az miktarda platin yüklenmiş elektrotlar ve ucuz malzemelerden yapılmış fakat üzerinde gelişmiş akış kanalları bulunan çift kutuplu plakalardan imal ettikleri yakıt pilleri ile çok yüksek performanslar elde edildiği vurgulanmıştır. Geliştirdikleri metanol kartuş ve besleme sisteminin yakıt pilinin hacimsel enerji yoğunluğunu önemli ölçüde artırdığını ifade etmişlerdir.

Jung ve ark. [11] doğrudan metanollü bir yakıt pili geliştirerek kullanılan polimer membran, elektrot malzemesi ve proses koşullarının yakıt pili performansı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. yakıt hücresinin anot ve katotunun da sırasıyla Pt-Ru/C (60 wt %) ve Pt/C (60 wt %) metanol yükseltgenmesi ve oksijen indirgenmesinde kullanılmıştır. Katalizörün morfolojisi XRD ve SEM ile incelenmiş ve morfolojinin yakıt pili performansına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca sistemde değişik polimer elektrolitler denemiştir. Tekli hücrelerin performansının hücre sıcaklığının artışıyla yükseldiği tespit edilmiştir. En yüksek verim 2.5 M metanol konsantrasyonu ile elde edilmiştir. 2.5 M metanol ve Nafion 112 diyaframı kullanılarak oluşturulan hücrede 230 mA/cm^2 ve 0.55 V elde edilmiştir. Pt-Ru/C katalizörüne yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemin tane toplanmasına ve kristal büyümesine neden olduğu için hücre performansını olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Chen ve ark. [12] portatif elektronik güç uygulamaları için bir doğrudan metanol yakıt hücresi geliştirmiş ve sistemin performansına etki eden parametreleri incelemişlerdir. Yapılan deneyler havanın sistemdeki akış hızının performansı metanol konsantrasyonundan daha fazla etkilediğini göstermiştir. Çift kutuplu plakalardaki akış kanallarının derinliği 1.0 mm den 0.6 mm 'ye düşürülmesine rağmen hücre ve stak performansında ciddi bir değişme olmamıştır. Yaptıkları modifikasyonlarla 10 hücreli stakta $\sim 60 \text{ W/l}$, 18 hücrelik staktada $\sim 100 \text{ W/l}$ 'ye hacimsel güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. 18 hücrelik stağın çıkış gücü 70°C 'de 33 W olarak ölçülmüştür. Geliştirilen 18 hücreli Doğrudan metanol kullanan yakıt pili stağının dış ölçüleri

80mm X 80 mm X 51 mm boyutlarına kadar düşürülmüştür. Bu boyut 10-20 W güç gereksinimi olan elektronik cihazlar için şarjlı pillerle mukayese edilebilir bir boyut olduğu ifade edilmiştir.

Padhy ve ark. [13] doğrudan metanol yakıt hücrelerinin çift kutuplu plaka/son plakaları ucuz fakat DOE' nin standartlarına uyabilecek malzemeleri araştırmışlardır. Yapılan araştırmalar 316 paslanmaz çeliğin hem maliyet hem de iletkenlik ve korozyona dayanıklılık özelliklerini çift kutuplu plakalar için uygun olduğunu göstermiştir. Padhy ve ark. [13] Paslanmaz çelikten üzerinde serpantin, paralel ve diğer geometrilerde akış kanalları işledikleri çift kutuplu plakaları yakıt hücresinde test etmişlerdir. İmal edilen yakıt pili 100 saatin üzerinde performans ve yakıt kirlilik testine tabi tutulmuştur. Ölçüm sonuçları yakıt pilinin veriminin %51 olduğunu göstermiştir. Az geçirgen 316 K paslanmaz çeliği akış alanındaki basınç düşmesini artırmakta ve bu da yakıt hücresinin performansını artırmaktadır. Sonuç olarak 316 K paslanmaz çeliğin yakıt pillerinde kullanılması durumunda maliyetlerin ve yakıt pili hacminin önemli ölçüde düşebileceği gösterilmiştir.

Amphlett ve ark. [14] akış geometrisi ve akışın performans üzerinde etkilerini incelemek için grafit plakalara işledikleri üç ayrı akış kanal geometrisini geliştirdikleri yakıt pilinde test etmişlerdir. Sistemde E-TEK firmasından temin ettikleri standart membran elektrot grubu kullanılmıştır. Bütün deneylerde yakıt olarak 1.0 M metanol çözeltisi ile oksidan olarak saf oksijen kullanılmıştır. Polarizasyon eğrileri ve AC empedans eğrileri, değişen sıcaklığa ve kanal derinliğine göre elde edilmiştir. Oksijen indirgenme reaksiyonlarının aşırı voltaja katkısını anot ve diyaframın katkısından ayırmak için referans hidrojen elektrotu kullanılmıştır. Oksijen katot polarizasyon kayıplarının % 40-50 si yüksek gerilime neden olduğu görülmüştür.

Hücrenin performansının metanol/su karışımının akışına, sıcaklığa bağlı olduğu ifade edilmiştir. Polarizasyon ölçümleri orta derinlikteki akış kanallarının sığ ve derin akış kanallara göre daha iyi performans verdiğini göstermiştir. Bu sonuç CO₂ üretim hızı ile akış hızı arasında daha kompleks bir ilişki olduğu ve AC empedans ölçümlerinin de polarizasyon sonuçlarını desteklediği anlatılmıştır.

Jiang ve ark. [15] anot ve katot akış kanallarının metal köpükten imal etmiş ve bu elemanları geliştirdikleri yakıt pilinde kullanmışlardır. Bu sistem için ayrıca bir yakıt sağlama metodu

geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri yakıt hücresiyle yaptıkları deneylerde ; hücre sıcaklığını 20°C 'den 40°C 'ye çıkartıldığında yakıt pilinin çıkış gücünün önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. Bu hücrenin ürettiği ortalama gücün 40°C de 26 mW/cm² olduğu bulunmuştur. Hücre kümesinin enerji çıktısı sabit akımda veya sabit voltajda anodu besleyecek kadar yakıt kullanmak suretiyle incelenmiştir. Sabit akımda artan sıcaklıkla birlikte yakıt pilinin performansının da arttığı bulunmuştur. Sabit voltajda ve 30°C 'de Faradic verimin % 86 ve enerji veriminin % 17 olduğu belirtilmiştir.

Argyropoulos ve ark. [16] doğrudan metanol yakıt hücresinde iki fazlı akışı ve kütle transferini içeren bir matematiksel model geliştirmiştir. Model anot ve katottaki basınç düşmelerine neden olan işletme parametrelerini (sıcaklık değişimi, akım yoğunluğu, akış alanı tasarımı, yakıt ve oksidan akış hızları ve basınç) kapsamaktadır. Model Doğrudan metanol kullanan yakıt pili hücresi için optimum akış geometrisini tasarlamak için kullanılmıştır. Akış alanı üç bölge halinde incelenmiş ve her bölgede etkin olan basınç düşüş mekanizmaları modele eklenmiştir.

BÖLÜM II

DOĞRUDAN METANOL KULLANILAN YAKIT PİLLERİ

2.1 Doğrudan Metanol Teorisi

Kendilerine has özellikleriyle farklı uygulama alanlarına sahip yakıt pillerinin her birinin birçok avantajı olduğu gibi dezavantajları da vardır. Bunlardan önemlileri; hidrojen depolama işlemleri ve pahalı olmalarıdır. Ayrıca yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbon yakıtlardan (gazolin ve dizel gibi) ya da alkollerden hidrojen elde etme işlemi yüksek işlem sıcaklıkları, gaz arındırma basamakları ve ek prosesler gerektirmektedir. Bu adımlar da sistemi kompleksleştirirken bir yandan da sistemin verimini düşürür.

Yakıt pillerinde direkt olarak hidrojen kullanımı durumunda verim çok yüksek olmaktadır. Buna rağmen hidrojen gazının hacimsel enerji yoğunluğunun çok düşük olması bu gazın küçük elektronik cihazlarda kullanımını zorlaştırmaktadır.

Hidrojen yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir yakıt olsa da bu enerjiyi kontrol etmek güçtür. Metanol ise *Tablo2.1*'de gösterildiği gibi en iyi hidrojen taşıyıcısıdır. Fakat bizim için daha da önemlisi metanolün direkt yakıt olarak kullanılabilmesidir. Çünkü metanolün direkt yakıt olarak kullanılması demek; hidrojen elde etme ve hidrojen depolama metotlarına ihtiyaç duyulmaması demektir

Metanol kolaylıkla ulaşılabilen, düşük maliyetli sıvı bir yakıt olup benzine çok yakın bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Eğer bu yakıt, yakıt pillerinde kullanılırsa ortaya çıkan yakıt pili sisteminin ağırlığı oldukça azalacaktır. *Tablo2.1*'de metanolün diğer ana hidrojen depolama teknolojileriyle karşılaştırılması görülmektedir.

Metanolün net enerji yoğunluğu *Tablo2.1*'de belirtilen diğer seçeneklerden daha yüksektir, ve özellikle hidrojen depolama zorunluluğu olan ilk iki seçenekten daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da doğrudan metanol yakıt pillerinin en büyük avantajıdır. Bunların dışında kullanım kolaylığı ve sisteme çok hızlı bir şekilde tekrar kazandırılması da önemli avantajlarındandır.

Çizelge 2.1 Metanol ve en önemli hidrojen depolama teknolojileri için enerji yoğunluğu

S.NO	DEPOLAMA YÖNTEMI	YAKITIN ENERJİ YOĞUNLUĞU	DEPOLAMA VERİMİ (%)	NET ENERJİ YOĞUNLUĞU
1	300 Bar basınçta kompozit silindirlerdeki H ₂	119.9 MJ/kg	0.6	0.72 MJ/kg
		33.3 kWh/kg		0.20 kWh/kg
2	Metal hidrür silindirler içindeki H ₂	119.9 MJ/kg	0.65	0.78 MJ/kg
		33.3 kWh/kg		0.22 kWh/kg
3	Metanoldan H ₂ - direkt olmayan metanol	119.9 MJ/kg	6.9	8.27 MJ/kg
		33.3 kWh/kg		2.3 kWh/kg
4	Direkt yakıt olarak kullanılan kalın plastik tanklar içindeki metanol	19.9 MJ/kg	95	18.9 MJ/kg
		5.54 kWh/kg		5.26 kWh/kg

Hidrojene kıyasla metanolün en önemli problemi güvenilirliğidir. Doğrudan metanol yakıt pillerine kıyasla en önemli problem, yakıt anot reaksiyonlarının daha yavaş gerçekleşmesidir. Çünkü hidrojen oksidasyonuna göre metanol oksidasyonu çok daha karmaşık bir reaksiyondur ve dolayısıyla yavaş ilerler. Bu da yakıt pilinde çok daha düşük bir güçle sonuçlanır.

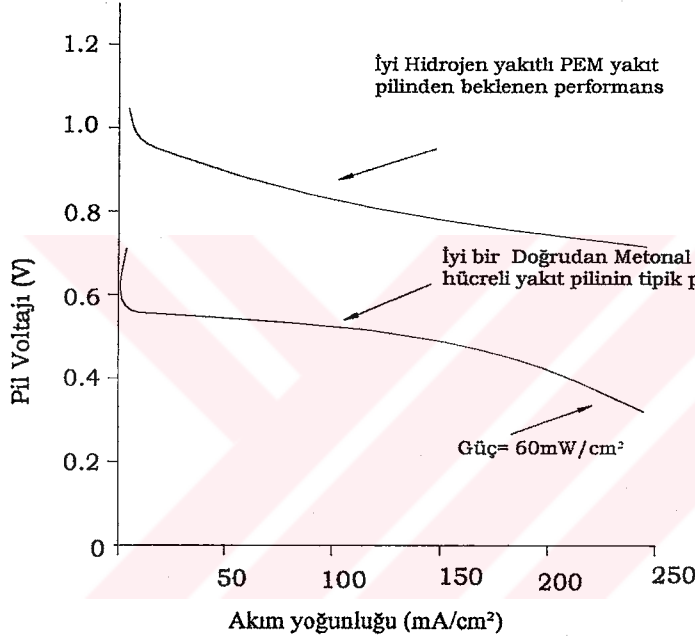
Doğrudan metanol yakıt pillerinin hidrojenli yakıt pilleriyle kıyaslandığında göz önünde olan ikinci problemi yakıt geçişidir. Doğrudan metanol yakıt pillerinde en uygun elektrolit tipi olan PEM elektrolit kullanılmakta ve su ile çok kolay karışabilen metanol, metanolü kolaylıkla emilebilen PEM elektrolit aracılığıyla kolaylıkla ulaşmaktadır. Bu durum da açık devre voltajını düşürür ve yakıt pili performansını olumsuz etkiler.

Bütün bu sorunlar hidrojen yakıtlı PEM yakıt pillerine kıyasla doğrudan metanol yakıt pilleri üzerinde çok daha etkilidir. Şekil 2.1'de doğrudan metanol yakıt pillerini V/I grafiğinin hidrojen yakıtlı PEM yakıt pilleriyle karşılaştırılması görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere şekil olarak oldukça birbirine benzemekte fakat doğrudan metanol yakıt pillerinin voltaj ve akım yoğunluğunun daha düşük olduğu görülmektedir.

Bahsedilen bütün bu problemler çözüldüğünde doğrudan metanol yakıt pilleri motorlu araçlar gibi yüksek güç uygulamaları içeren mobil yakıt tipi uygulamalarında bile kullanılabilir. Buna rağmen bu gelişmenin uygulamaya geçmesinin uzun zaman alacağı düşünülmektedir.

Doğrudan metanol yakıt pili uygulamalarının ilki yüksek enerji yoğunluğu gerektiren fakat elbette çok daha az bir gücün yeterli olduğu uygulamalar olacaktır. Bunlara en iyi örnekler mobil telefonlar, yüksek özellikli dijital sistemler ya da dijital kameralardır.

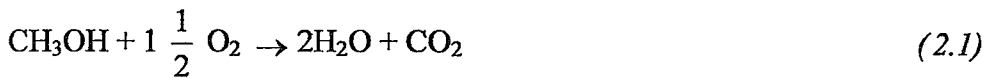
Doğrudan metanol yakıt pilleri elektronik donanımlarda evrensel olarak kullanılan şarj edilebilen lityum-iyon pillerine en iyi alternatiftir. Kolay bir şekilde, biraz metanol akıtılmasıyla çok hızlı bir şekilde şarj edilebilecek olan doğrudan metanol yakıt pilleri; aslında lityum-iyon pillerinin en iyi rakibidir. Buna rağmen güvenilirlik, enerji yoğunluğu ve fiyat konusunda günümüzde rekabet edebilecek duruma gelmemiştir.



Şekil 2.1 Ortam şartları altındaki bir doğrudan metanol yakıt pili için voltaj/akım yoğunluğu grafiği

2.2 Anot Reaksiyon ve Katalizörleri

2.2.1 Doğrudan Metanol Yakıt Pili Reaksiyonu



Bu reaksiyon için Gibbs enerjisindeki değişim 698,2 kJ/mol 'dür.

Her metanol molü için 6e transfer edildiğinden dolayı tersinir kayıpsız pil voltajı;

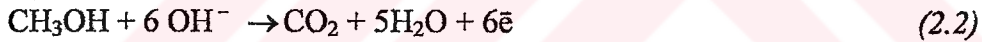
$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F} = \frac{6,982}{6} = 1,21V$$

Şekil 2.1'den de görüldüğü gibi teorik voltaj değeri bu değerden az olup, kayıplar diğer yakıt pillerinden daha fazladır. Maalesef doğrudan metanol yakıt pillerini, diğer yakıt pillerinden ayıran en büyük özellik; bütün yakıt pillerindeki katot kayıplarına ilaveten anotta gerçekleşen büyük voltaj kaybıdır.

2.2.2 Alkalın Elektrolitli Doğrudan Metanol Yakıt Pillerindeki Anot Reaksiyonları

Anot ve katot reaksiyonları kullanılan elektrolit tipine bağlıdır ve metanol herhangi bir elektrolit kullanılan bir çeşit yakıt pilinde çalışabilir. Fakat metanolün çalışması için en uygun düşük sıcaklık elektrolit tipleri içinde alkalın ve PEM elektrolitler tercih edilirler.

Ancak alkalın elektrolitli yakıt pillerinde metanolün yakıt olarak kullanılması sonucu ürün olarak CO₂ oluşmakta ve bu da çözülemez bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Alkalın doğrudan metanol yakıt pillerindeki anot reaksiyonu;



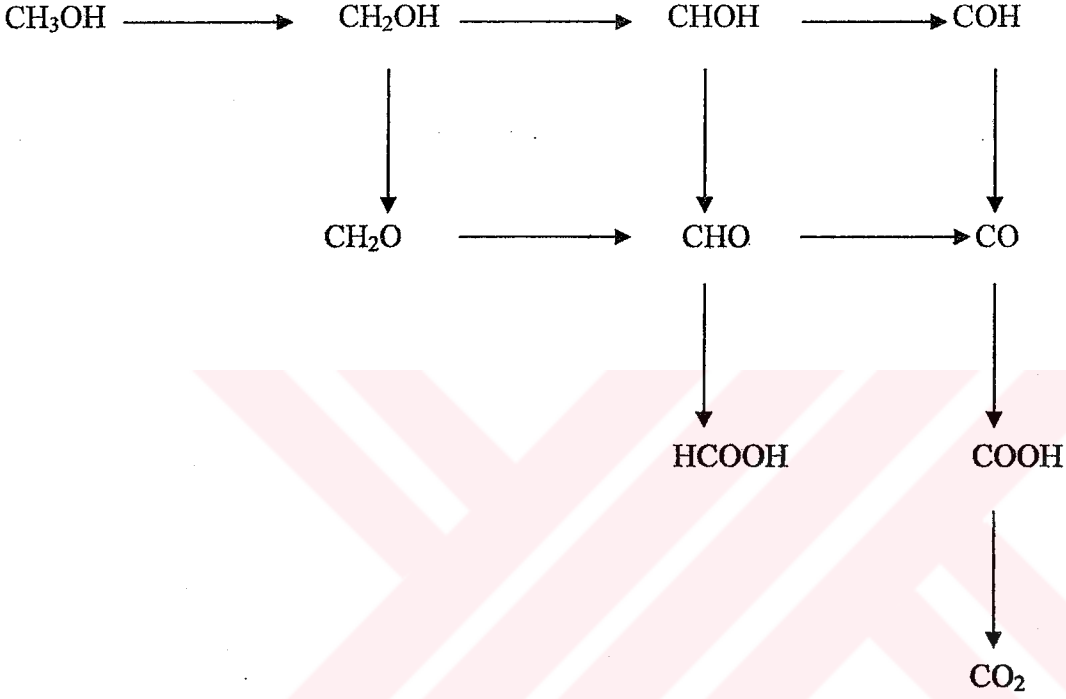
Bu reaksiyonda görüldüğü gibi her metanol molü için 6e⁻ üretilmekte ve bu reaksiyondaki CO₂'in alkalın elektrolit yüzeyinde hidroksit ile reaksiyona girmesi ve karbonat oluşması kaçınılmazdır.



Denklemden de görüldüğü gibi karbonat (CO₃²⁻) oluşumu ile elektrolit bir süre sonra aktivitesini kaybedecek ve ömrü oldukça kısalmaktadır. Bu olumsuzluklar anlaşıldığından beri PEM kullanılan doğrudan metanol yakıt pilleriyle karşılaştırıldığında performans ve fiyat hususunda birçok avantajı olmasına rağmen alkalın elektrolit, doğrudan metanol yakıt pilleri için tercih edilememektedirler.

2.2.3 PEM Elektrolitli Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Anot Reaksiyonları

Doğrudan Metanol Yakıt Pili araştırma ve geliştirme çalışmaları PEM elektrolit merkezli olup anot reaksiyonu;



Şekil 2.2 Doğrudan Metanol Yakıt Pili anodunda gerçekleşen metanolün oksidasyonu basamakları

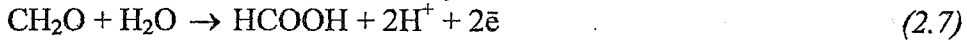
H^+ iyonları elektrolite doğru geç ederken elektronlar da dış devreye doğru hareket ederler. Anotta gereken su çok hızlı bir şekilde kattota gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon ile üretilir. Katot reaksiyonu;



Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi öncelikle metanol formaldehit ile oksitlenir.



Daha sonra formaldehit, metanoik (formik) aside dönüşür.



Son olarak da formik asit, karbondioksiti oluşturur.

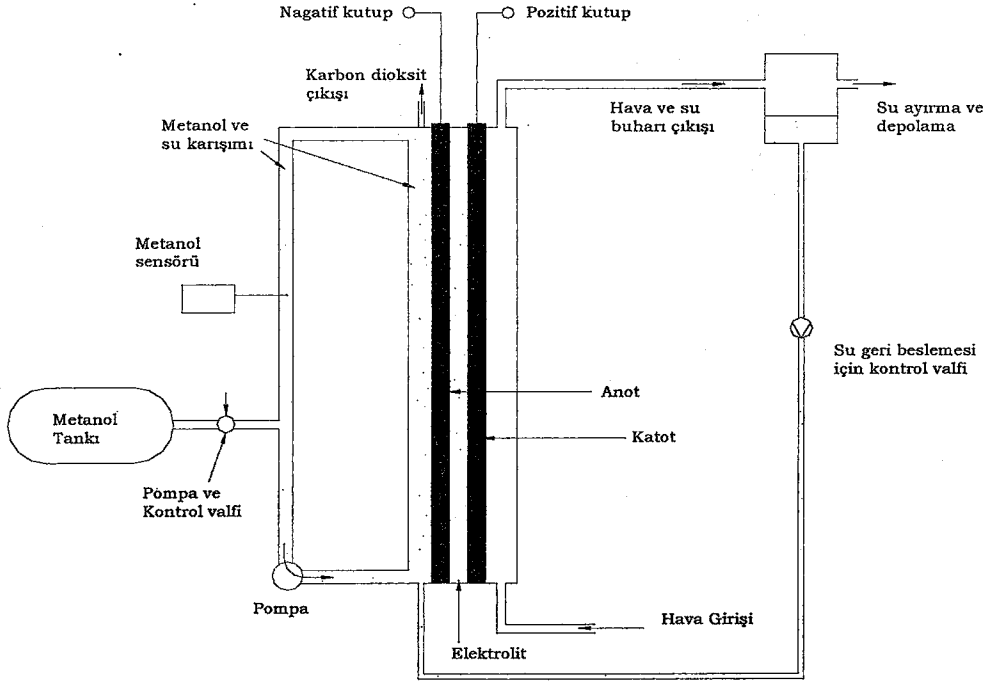


2.2.4 Anot Yakıt Beslemesi

2.4 ve 2.7 denklemleri ile metanol oksidasyonu için suyun gerekliliği görülmektedir. Bu konu anot beslemesi için çok önemlidir. Sürekli bir yakıt beslemesi olabilmesi için orijinal yakıt olan saf metanolün yanında yakıt pili sistemi içinde su da bulunmalıdır. Ve *şekil 2.3*'de görüldüğü gibi metanol suya eklenmelidir.

Metanol ve suyun karışması gerekliliği sistemi biraz kompleksleştirirse de anottaki bazı problemleri de azaltmaktadır. Öncelikle azalan metanol konsantrasyonu ile yakıt geçiş problemi iyileştirilmiş olur. İkincisi de PEM ürünleri su ile çok kolay ve iyi bir bileşik oluşturmaktadır.

Denklem 2.1'deki direkt metanol yakıt pili reaksiyonu yakıt pilinde suyun üretildiğini göstermektedir. Hava katot üzerinden geçerken, oluşan su da buharlaşmaktadır. Su buharı oranının üretilen sudan fazla olması durumunda anodun ihtiyacı olduğu kadar su buharını toplayabilmesi için hava çıkışına bir kondansör (su ayırıcı) konulmaktadır.



Şekil 2.3 Doğrudan Metanol kullanan Yakıt pilinin ana elemanları.

Bütün elemanlar her zaman var olmayabilir. Buna rağmen daha geniş sistemlerde ilave elemanlar olabilir. Örneğin, soğutma için ısı eşanjörleri, hava pompaları, karbon di oksit çıkış borusunda metanol yoğuşturucuları gibi.

2.2.5 Anot Katalizörü

Doğrudan metanol yakıt pillerinde katotta olduğu kadar anotta da aktivasyon kayıpları yüzünden metanol oksidasyon reaksiyonları tam olarak ilerleyememektedir. Bu durum da düşük performansla sonuçlanmaktadır.

Bugüne kadar doğrudan metanol yakıt pillerine en uygun katalizöre ulaşabilmek için birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Öncelikle platin kullanılmıştır. Fakat uzun zamandır çift metal katalizörlerinin daha iyi bir performans verdiği bilinmektedir [17]. Şimdilerde ise eşit oranlarda platin ve rutenyum karışımı kullanılmaktadır. Diğer çift metal katalizörleri de denenmiş fakat % 50 : 50 Pt/Ru kombinasyonunun daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [18,19].

Çift metal katalizörünün kullanılmasıyla her bir katalizörün farklı tipte reaksiyon oluşturacağı düşünülürse, metanol oksidasyon reaksiyonunun iki farklı adımdan oluşacağı kaçınılmazdır. Bunun yanında ise elbette artıları daha fazladır. Bunlar;

- Aktivasyon kayıplarını makul seviyeye indirebilmek için yüksek katalizör yüklemesi gereklidir.
- Yüksek fiyatına çözüm bulunduğunda diğer yakıt pillerine en iyi rakip olmasını sağlayacaktır.
- Aktif bir anot katalizörü yakıt geçiş problemini azaltacaktır.

2.3 Yakıt Geçişi

Alkalın elektrotların doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılmasıyla karbonat oluştuğu görüldüğünden beri doğrudan metanol yakıt pilleri için en uygun elektrolitin PEM elektrolit olduğu ortadadır.

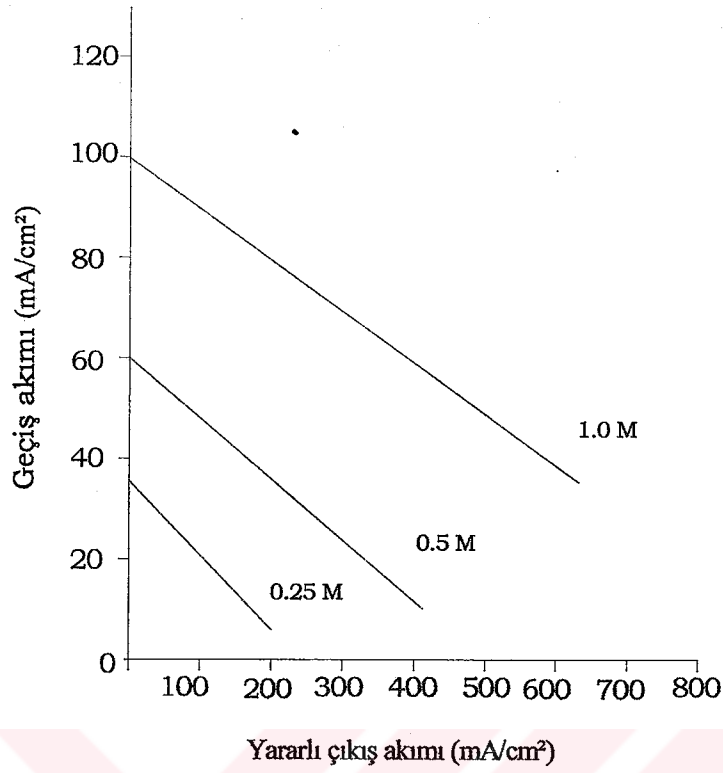
PEM elektrolitlerin doğrudan metanol kullanan yakıt pillerinde kullanımdaki en büyük problemlerinden biri yakıt geçiştir. Metanolün, su ile çok kolay bir şekilde karışması ve su içinde çok kolay dağılması nedeniyle yakıt geçişini tamamen mümkün değildir. Böylece su ile beraber metanol katoda rahatlıkla ulaşır. Katoda geçen metanol Pt/Ru anot katalizörü üzerinde kolaylıkla oksitlenmezken aynı durum Pt katalizörü üzerinde kolaylıkla gerçekleşir. Metanolün katoda geçişiyle sadece yakıt kirliliği ortaya çıkmaz aynı zamanda pil voltajı da düşer. Bu olay da 'karma potansiyel' olarak adlandırılır.

Metanol kaybı geçiş yapan akım olarak düşünülürse bu akım i_c , anot üzerinde uygun bir şekilde reaksiyona giren metanolla elde edilen akım i , yakıt kullanma katsayısı η_f olarak simgelenirse, bu yakıt oranı bize anot üzerinde reaksiyona giren yararlı yakıt oranını verirken farkı da katoda geçişle kaybolan yakıt miktarını gösterir.

$$\eta_f = \frac{i}{i + i_c} \quad (2.9)$$

2.3.1 Yakıt Geçişini Azaltacak Standart Teknikler

- Anot katalizörünün makul fiyat sınırları içinde mümkün olduğunca aktif olması, bu durumda anotta reaksiyona giren metanol miktarı artacağı için ve elektrolitten katoda difüzyon ile geçen metanol miktarı azalacaktır.
- Yakıt beslemesinin anotta kontrol altına alınmasıyla, metanol fazlasının düşük akımla sonuçlanması önlenmektedir. Açıkça; anottaki konsantrasyon düşünce elektrolitte ve katot da düşecektir, (Şekil 2.4 'de görüldüğü gibi). Metanol konsantrasyonunun, Doğrudan Metanol Yakıt Pili performansı üzerindeki etkisi Scott ve ark. [20] ve Dohle ve ark. [21] tarafından incelenmiştir. Dohle ve ark. [22] tarafından da bir matematiksel model de geliştirilmiştir. Sonuç olarak bütün şartlar altındaki her tip yakıt pili için metanol konsantrasyonunun yaklaşık 1M olması gerektiği kanıtlanmıştır. Çünkü bu metanol seviyesinde metanolün katoda geçişinin minimum seviyeye indiği görülmüştür.
- Daha kalın elektrolitlerin kullanılmasıyla yakıt geçişinin azalacağı bilindiğinden; yapılan çalışmalar sonucu bir hidrojen PEM yakıt pilinde membran kalınlığı 0,05 mm ile 0,10 mm arasında iken Doğrudan Metanol Yakıt Pili için geliştirilen membranların kalınlığının 0,15 mm ile 0,20 mm arasında olması gerektiği anlaşılmıştır.
- PEM kalınlığına ek olarak bileşimi de önemlidir. Ren ve ark. [32] yaptığı çalışma 1100 EW Nafion'un difüzyon ve su geçişinin 1200 EW Nafiona göre yarı yarıya daha az olduğunu tespit edilmiştir.



Şekil2.4 Katotta geçiş yapan metanolün akım yoğunluğu ile birlikte anottaki yakıt konsantrasyonunun nasıl değiştiğini gösteren grafik.

2.3.2 Yakıt Geçiş Tekniklerindeki Gelişmeler

Yukarıda anlatılanlara ek olarak birçok deneysel çalışma sonucunda şu sonuçlar ortaya çıkmıştır.

- Katotta platin olmayan katalizör kullanımı ile katot üzerinde yakıtın reaksiyona girmesi durdurularak, voltaj düşüşünden dolayı 'karma potansiyeli' olamayacaktır. Buna rağmen bu durumu birçok problem takip eder. Öncelikle bütün katalizörler yakıt oksidasyonunun hızlı bir şekilde ilerlemesini desteklemez, H^+ iyonları ile birlikte oksidasyon reaksiyonu yavaş gerçekleşeceğinden katottaki aktivasyon kayıpları normalden daha fazla olacaktır. Dolayısıyla performansta bir artış olmayacaktır. Bu nedenle uygun katalizörün seçimi önemlidir.

Bir başka problem ise karma potansiyel problemi çözüleceği halde yakıt katoda geçiş yapmaya devam edecektir ve katotta reaksiyona girmek yerine buharlaşacaktır. Sonuçta yine bir yakıt kirliliği oluşacaktır. Bu yüzden gelecekte yakıt geçiş problemi

için seçici katot katalizörleri geliştirmek mümkün olsa bile tamamen çözüm olmayacaktır.

- Protonların geçişini destekleyen fakat metanolün geçişine izin vermeyen gözenekli bir malzeme bulunursa, problem çözülmüş olacaktır. Nafion membran yüzeyi ince bir palladyum tabakası ile örtülerek [23,24] ve iki tabakadan oluşan bir membran kullanılarak [25] metanolün katoda daha az miktarda geçtiği görülmüştür. Fakat PEM üzerinde yapılan bu tip değişikliklerin metanol geçişini azaltırken aynı zamanda da proton iletkenliğini düşürmüştür. Trivoli ve ark. [26] seryum iyonları kullanarak metanol geçişinin azaldığını tespit etmiştir.
- Oldukça iletken PEM'lerin geliştirilmesi kalın membran kullanımına izin verecek ve katotta yakıt geçişini azaltacaktır. Bu yaklaşım dünya üzerinde birçok araştırma grubunu harekete geçirmiştir. Bazıları standart Nafion tip malzemelerden farklı polimerler kullanmakta [27] ; bazılarında normal sülfonik PTFE malzemelerine katkı malzemeleri ekleyerek deneysel çalışmalarına devam etmektedirler [28].

2.4 Katot Reaksiyonları ve Katalizörler

Doğrudan Metanol Yakıt Piliindeki katot reaksiyonu asit elektrolit kullanılan hidrojen yakıt pili ile aynıdır.



Reaksiyonların aynı olması, aynı katalizörleri kullanabilmesi anlamına gelmektedir. Asit üzerinde çok pahalı Pt/Ru katalizörü kullanmanın hiçbir manası yoktur. Aslında PEM elektrolitli Doğrudan Metanol Yakıt Pili ve PEM elektrolitli hidrojen yakıt pilinin katot işleyişi arasında çok küçük bir fark vardır. *Şekil 2.3* de görüldüğü gibi katottaki havanın nemlendirmeye ihtiyaç duymayışı dışında genel yapısı benzerdir.

Şimdiden bunlardan söz etmek erken olsa da bazı deneyler platin dışında başka katot katalizörlerle yapılmaktadır. Bu katot katalizörlerinin kullanılmasındaki amaç ise katoda

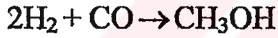
metanol geçişinin olamayışı ve böylece karma potansiyel probleminin çözülmesidir. Bu konu üzerindeki çalışma hala ilk aşamada olup yoğun bir şekilde sürmektedir.

2.5 Metanol Üretimi, Depolanması ve Güvenliği

2.5.1 Metanol Üretimi

Metanol dünyada yılda 20 milyon tondan daha fazla üretilmektedir. Geniş kullanım alanına sahip olsa da yaklaşık %40'ı formaldehit yapımı için, %20 'si de yakıt üretimi için kullanılmaktadır. Büyük oranlarda temizleyicilerde kullanılmaktadır. Örneğin araçların ön camlarında kullanılan temizleyiciler metanol içermekte ve bunun için yılda 250 milyon US galon (yaklaşık 750000 ton) metanol kullanılmaktadır. Metanolün %2 'lik çok küçük bir kısmı ise doğrudan yakıt olarak kullanılmaktadır.

Metanol herhangi bir hidrokarbon bir yakıttan üretilir. Basit ve iyi tasarlanmış bir yöntemle sıcaklık, basınç ve gerekli olan yakıt besleme oranına bağlı olarak hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit belirli oranlarda birleştirilerek; metanol oluşturmak için şu reaksiyonlar gerçekleştirilir.



veya



Bu reaksiyonlar sonucunda mol cinsinden fazla bir ürün elde edilmektedir. Bunun için yüksek basınç gereklidir. Çok aşırı olmamak şartıyla, örneğin 50 bar civarında uygun bir katalizör üzerinde bu reaksiyonlar kolayca gerçekleştirilebilir.

Endüstriyel amaçlar için çok fazla metanol gerektiğinden, metanol üretiminin oldukça fazla verimli olabilmesi için çok fazla gayret çalışmalar yapılmaktadır. Santraller bir kg metanol üretmek için ortalama 29 Kj/Kg 'lık yakıt kullanırlar. Bu değer, yakıtın düşük ısı değeridir. Metanol için bu değer 19,93 Kj/Kg olup, buda %70'lik bir verime eşdeğerdir.

Metanol büyük oranlarda doğal gaz ve diğer fosil yakıtlardan da üretildiği gibi yenilenebilir biyolojik kütlelerden de üretilir [29]. Bu işlemlerin maliyeti açısından tam bir analiz ve tanım ortaya koymuşlardır. Ayrıca birkaç yıl içerisinde metanolün %60 verimle, artılmış dizel ve benzinin fiyat/ joule oranına yakın bir değerde kullanılacağını ifade etmişlerdir. Fakat metanolün fiyat/ joule oranı, artılmış dizel ve benzinin değerinden 3 kat fazladır.

Metanolün değeri arz ve talepteki değişimlere bağlı olarak son derece değişkendir. Üretim işleminin verimi ile çok farklı ve düşük fiyatlı hidrokarbonlardan üretilirliği göz önünde tutulursa fiyatı benzinden çok farklı olmayacaktır. 2003 yılından önce metanolün tonu 200 \$ civarındaydı. Bu demek oluyor ki, 2 Watt'lık %20 verimle çalışan bir yakıt pilinin bir yılda harcadığı yakıt miktarı da 16 kg (yaklaşık 3 \$) dir. Bu değer yakıtın paketleme ve dağıtım ücretleri yanında çok önemsizdir.

Bütün bunlardan, küçük yakıt pillerinde kullanmak için metanolün gerçekten düşük maliyetli ve kolayca elde edilen bir yakıt olduğu sonucunu çıkarabiliriz.

2.5.2 Metanolün Güvenilirliği

Hidrojen kullanımında olduğu kadar metanolün de tüketici ürünlerinde; örneğin taşınabilir elektronik eşyalar için güç kaynağı olarak kullanımında dahi güvenlik problemleri vardır. Bu problemlerden bir tanesi de metanolün yanma ve yanıcılık özelliğidir, Metanol kesinlikle yanıcı bir maddedir. Bir diğer önemli problem ise metanolün görünmez alevle yanmasıdır. Bu durum bazı gruplar tarafından tehlike olarak görülürken, bazı gruplar ise bunu bir avantaj olarak değerlendirmektedir. Örneğin Amerika Birleşik Devletlerindeki araba yarışlarında yakıt olarak kullanılan metanolün, bu görünmez alev yüzünden daha güvenli olduğu öne sürülüyor. Çünkü alev görünmez olduğu için yanan aracın içi gözüküyor ve böylece kurtarma çalışmaları daha kolay yapılabiliyor. Bazı görüşlerde; ateş yanmaya başladığı zaman gözle görülüp anlaşılacağı için tehlikeli bulmaktadırlar.

Metanol diğer yakıtlarla kıyaslandığı zaman; benzinden daha yüksek kendiliğinden tutuşma sıcaklığına ve düşük yanıcılık limitine sahip olduğu görülür. Bu da metanolün güvenilirliğinin kanıtıdır. Kirlilik, üretim maliyeti ve yanıcılıkla ilgili konuları işleyen Adomson ve ark. [30] çalışmalarından hidrojen ve metanolün, benzinden daha güvenli olduğu anlaşılır. Fakat bu güvenilirlik ateşle alakalı olup, zehirliliği göz önünde bulundurulmamıştır.

Çizelge 2.2 Değişik durumlarda metanolün insan vücuduna etkileri.

S.NO	DOZU	VÜCUDA ALINAN METANOL
1	70 kg'lık vucutta bulunan	~ 35 mg
2	Metanol sıvısına 2 dakika süreyle elin sokulması	170 mg
3	Tatlandırılmış diet içeceklerden 0.8 Litre içmek	vücuttaki+ ~ 40 mg
4	Metanoldan 0.2 Mililitre içmek	170 mg
5	Metanoldan 25 Mililitrenin üzerinde içmek	~ 20000 mg ÖLÜMCÜL
6	8 saat süreyle 40 ppm buhara maruz kalmak	170 mg
7	8 saat süreyle 200 ppm buhara maruz kalmak	~ 850 mg TEHLİKELİ
8	1 saniye süreyle %2.5 buhara maruz kalmak	ÇOK TEHLİKELİ

Metanol canlılar için zehirleyici etkiye sahiptir ayrıca herhangi bir su bazlı akışkana kolayca karışabilmektedir. Tadı da olmadığı için fark edilmeden içilebilme tehlikesini doğurmaktadır. Bu problem, metanolün benzin gibi diğer yakıtlardan daha tehlikeli olduğunu gösterir.

Metanolün güvenilirliği konusundaki tartışmalar oldukça komplekstir. Çünkü metanol, insan vücut yapısında da bulunmaktadır. Meyve gibi doğal yiyecekler ya da diyet ürünleri içinde kullanılan tatlandırıcılar gibi yiyeceklerin vücutta sindirimi sonucunda metanol üretilir. Dolayısıyla düşük miktarlarda metanolün yanlışlıkla içilmesi tamamen zararsızdır.

Metanolün karaciğerde direkt CO₂ 'ye dönüştürülmesi, yakıt pilinde kullanılan sisteme çok benzer. Dönüştürme basamakları metanolden formaldeite, formaldaitten formik aside, formik asitten CO₂ şeklindedir. Metanol kendi başına bir problem değildir, fakat formik asit problemdir. Formik asit kanı asitlenlendirdiği için, kandaki miktarı ancak yüksek oranlara çıkar ise ölümcül bir hal alır. Dolayısıyla vücuduna metanol alan hastaları tedavi etmekte kullanılan temel yöntem; vücutta ki metanolün, metanol olarak tutulması için ara reaksiyonları yavaşlatarak formik asit konsantrasyonunu belli aralıklarda tutmaktır.

Metanolün güvenlik açısından bir başka önemli özelliği ise, diğer yakıtlarla kıyaslandığı zaman çevreye daha az zararlı olmasıdır. Toprak içinde veya güneş ışığında çok kolay olarak CO₂ 'ye ayrışır. Ayrıca insan vücudunda kurşun gibi birikme yapan bir zehirdir.

Önceden de bahsedildiği gibi, insan vücudunda bazı yiyecek ve içeceklerin sindirimi sonucunda ortaya çıkan zararsız bir miktar metanol vardır. Asıl problem metanol buharıdır. Bunun sebebi metanol buharının önce akciğere ve orada hızlıca kana karışması; sonra karaciğere, daha sonrada ise sindirim sistemine geçmesidir. Doğrudan Metanol Yakıt Pili dizaynı ile ilgili olarak metanolün sıvı yerine gaz olarak kullanılmasına ilişkin tartışmalar vardır. 200 ppm, metanol için eşik limit değeridir. Metanol gazının %25 'lik değeri ise 25000 ppm tekabül etmektedir.

Çizelge 2.3 Amerikan Zehir Kontrol Merkezi Derneğinden, Metanol ile tehlikeli olayların bilgilerini içeren tablo. a) Metanole maruz kalanların sonuç dataları , b) Ölümcül sonuçlara maruz kalanların nedenleri verilmektedir.

a)SONUÇ	1995	1996	1997
Tedavisiz	699	736	782
Küçük Tedaviler	752	814	780
Kaçamaklı Tedaviler	31	45	28
Ölüm	11	10	14
Toplam	1453	1605	1604

b) NEDENLER	1995	1996	1997
İntihar	4	2	6
Kasıtlı Kendine Zarar Verme	3	4	6
Bilinmeyen Nedenler	1	3	2
Diğer Nedenler	3	1	0
Toplam	11	10	14

Metanol ile ilgili birçok kaza rapor edildiği için, dizayn edenler bu bileşiği daha güvenli hale getirmek için gerekli bilgiye datalardan ulaşabilirler. *Tablo 2.3*, Amerika Bileşik Devletlerindeki metanol ile ilgili olayların bazı temel bilgilerini göstermektedir. Ama önemli olan nokta ölümlerin çoğunun intihar ya da kendi kendine zarar verme olayları oluşudur. Bilerek içme olayı gerçekleşmemesi için,sistem ona göre dizayn edilmelidir.

Metanolün getirdiği tehlikelerden şu sonuçlara varılabilir. Küçük sistemlerdeki düzeneklerin yakıt kartuşları, kolay içilmeye müsaade etmeyen dizaynlardan oluşturulabilir. Böylece tehlike ortadan kalkabilir. Yada Doğrudan Metanol Yakıt Pili için metanol içeren küçük

tiplere; yakıt kartuşlarının yakıt piline bağılı olmadığı durumlarda açılması zor olan iyi bir mekanik dizayn yapılabilir. Bir başka yöntem ise yakıt piline takıldığı zaman açılabilen bir dizayn olabilir.

2.5.3 Metanolün Etanolla Karşılaştırılması

Endüstriyel etanol, metanol gibi yılda yaklaşık 20 milyon ton kadar üretilmektedir. Bu miktarın yaklaşık %75'i yakıt olarak kullanılır. En önemli kullanıcısı ise Brezilyadır. Etanolun, metanol yerine kullanılması önerilmektedir. Etanol de metanol gibi hidrojen taşıyıcı olup, en önemli özelliği zehirli olmaması, hatta insanların tüketilmesi için bazı formatlarda büyük miktarlarda üretilmektedir.

Etanolün üretiminde kullanılan malzemeler metanol ile kıyaslandığında daha kısıtlıdır. Doğal gazdan direkt olarak üretilmeyen etanol, birçok hidrokarbondan üretilmektedir. Bu yüzden maliyeti daha fazladır. Ayrıca etanol (C_2H_5OH) yapısındaki %13 hidrojen yüzdesiyle, metanoldeki (CH_3OH) yapısındaki %12.5 hidrojen yüzdesinden ön sıradadır. Fakat hidrojeni etanoldan çıkarmak zordur. Yüksek sıcaklıktaki sistemler ve daha kompleks CO temizleyicileri gerektirmektedir. Etanol yakıt pilinde metanole göre çok düşük performans göstermektedir. Bu nedenle Nokia, Samsung vb gibi büyük elektronik firmalarının metanol daha fazla ilgisini çekmektedir.

Direkt olan yakıt pillerinde ise metanol çok daha iyidir. 2 hidrojen atomu ayrılması ile $2e^-$ açığa çıkması her iki alkol tipi için de kolay bir oksidasyon basamağıdır. Ancak etanol oksidasyonunda molekül başına $2e^-$ açığa çıkarken, metanol oksidasyonunda $6e^-$ açığa çıkmaktadır. Bu da bize metanolün, etanoldan enerji yoğunluğu üç kat daha fazladır. Bu yüzden Doğrudan Metaonol Yakıt Pilinde kesinlikle etanol kullanılamaz.

2.5.4 Metanolün Depolanması

Metanolün temel problemi; suyla karışmasında ve bu yüzden bilerek veya kazara içilmesini zorlaştırmak gerektiğinde doğmaktadır. Açıkta olan metanol su ile çok kolay bir şekilde karışabildiğinden, atmosfer ile suya karışıp metanol-su karışımı ortaya çıkmaktadır. Bu karışım son derece korozif olduğu için, metanolün depolanmasında standart çelik tanklar yerine, paslanmaz çelik tanklar kullanılmaktadır. Metanol aynı zamanda iyi bir çözücüdür. Bu

yüzden sızdırmazlık malzemeleri seçerken dikkat edilmeli ve plastik, kauçuk gibi malzemeler tercih edilmelidir. Şekil 2.3' de görüldüğü gibi metanol yakıt tankları, Doğrudan Metanol Yakıt Pili sistemine bağlı olamadan yakıt vermesi çok zor olacak bir şekilde dizayn edilmelidir.

2.6 Doğrudan Metanol Yakıt Pili Uygulamaları

Doğrudan Metanol Yakıt Piliindeki son gelişmelerden, 60 mW/cm² elektron alanına sahip olan uygulamalar görülmektedir [21,31,32] ve şimdilik bu rakamın büyümesi mümkün gözükmemektedir. Bu da Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin, hidrojen yakıt pillerinden daha düşük bir performansa sahip olduğu ve doğal olarak da uygulama alanlarının sınırlandırıldığı bir göstergesidir.

Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinin en önemli özelliği güç yoğunluğunun az, enerji yoğunluğunun çok olduğu alanlarda kullanılabilmesidir. Yani cihazın tükettiği ortalama güç sadece birkaç Watt ise bu güç, küçük bir metanol yakıt tankıyla haftalarca sağlanabilecektir. Cep telefonları, trafik sistemleri, gemicilik sistemleri, uzaktan izleme ve sensör ekipmanları uygulama alanları için örneklerdir. Ancak çok kısa sürelerde yüksek enerji yoğunluğu gerektiren motorlar ve otomobiller doğrudan metanol yakıt pilleri mevcut şartlarda çok uygun değildir.

Doğrudan Metanol Yakıt Pili teknolojilerine en büyük rakip şarj edilebilen bataryalardır. En önemlisi lityum-iyon pillerdir. Bu konudaki en önemli durum ise sistem enerji yoğunluğudur. Bu da ne kadar watt-saat enerji depolayacağı ile alakalıdır. Eğer Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri bu konuda gelişme gösterebilirlerse, büyük marketlerde kendilerine yer bulabileceklerdir.

Özgül enerji ya da birim ağırlık başına enerji önemli olsa da; Doğrudan Metanol Yakıt Pili için taşınabilir aletlerin boyutları, ağırlığından daha önemlidir. Doğrudan Metanol Yakıt Pili sisteminin hacmi depolanacak enerji miktarına bağlı olduğu gibi artı güce ve verime de bağlıdır. En son yapılan geliştirme çalışmalarıyla Doğrudan Metanol Yakıt Pili sisteminin performansı göz önüne alındığında [21,31], 60 mW/cm²'lik güç yoğunluğunun gelecekte ne yapabileceğine dair güzel bir örnektir. Bu güç biraz daha detaylı incelenirse:

- Elektron alanının her cm²'si için 60 mW
- Pilin ortalama kalınlığı 0.3 cm
- Güç yoğunluğu =60/0.3=200 mW/cm²

olmaktadır. Fakat bu hacim sadece elektrot ve membranların hacmi olup çevre elemanların hacimleri hesaba katılmamıştır. Fakat bir Doğrudan Metanol Yakıt Pili sisteminin ayrıca bir çok çevre elemanına ihtiyacı vardır

Şekil 2.3 'de büyütülmüş Doğrudan Metanol Yakıt Pili gösterilmektedir. Bazı elemanlar gösterilmediği gibi, kontrol ediciler ise ok ile simgelenmektedir. Örneğin, kimi zaman kısa süreli yüksek enerji gerektiren, süper kapasitörler ya da küçük şarj edilebilir bataryalar Doğrudan Metanol Yakıt Piline paralel bağlanmaktadır. Bunlara ek olarak, elektrotun kenar çerçevesine sızdırmazlık olacaktır. Örnek olarak, Dohle ve ark. [21] , tarafından yapılan bir çalışmada pil alanı 256 cm² için aktif elektrot alanı 144 cm² 'dir.

Bir diğer önemli parametre pil verimidir. Pil verimi; metanol miktarından ne kadar elektrik enerjisi üretildiğini gösterir. Tablo 2.1'de görüldüğü gibi metanolün özgül enerjisi 5.54 Wh/kg'dır. Yoğunluğu 0.792 kg/lt olan metanolün enerji yoğunluğu da 4.39 Wh/lt (=4.39 Wh/cm³) dir. Fakat bu enerjinin tamamı elektrik enerjisine dönüşeceği anlamına gelmez.

Yakıt pili verimini direkt olarak voltajdan da bulabiliriz. Metanolün alt ısıl değeri; -638 KJ/mol olup, %100 verimle çalışan pilin alt ısıl değeri bağlı verimi şu voltaj değerinden çıkarılabilir.

$$\frac{\Delta H}{2F} = \frac{-638.5}{-6.96485} = 1.10 \text{ V}$$

Şekil 2.1 'de görüldüğü gibi 60 mW/cm² 'ye varan bir enerji elde etmek için Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin; 0.9 volt civarında çalışıyor olması gerekmektedir. Dolayısıyla pil verimi;

$$\eta_{pili} = \frac{0.9}{1.10} = 0.27 = \%27$$

Yakıtın bir kısım katotta kullanıldığından verim aşağıdaki gibi olur:

$$toplamlverim = \eta_f \times \eta_{pill} = 0.8 \times 0.27 = 0.22 = \%22$$

Dolayısıyla yakıtın efektif enerji içeriği; 4.39 Wh/cm³'ün %22'sidir. Bu da neredeyse 1 W/cm³'e tekamül eden önemli bir değerdir. İlk ticari Doğrudan Metanol Yakıt Pili ünitesini piyasaya süren Alman Smart Fuel Cell firması da ürünü için bu değere yakın bir enerji yoğunluğu rapor etmektedir.

Eğer P_e , ortalama elektrik gücü ve E ; Wh biriminden depolanan enerji ise Doğrudan Metanol Yakıt Pili'nin sistem hacmini veren bağlantı:

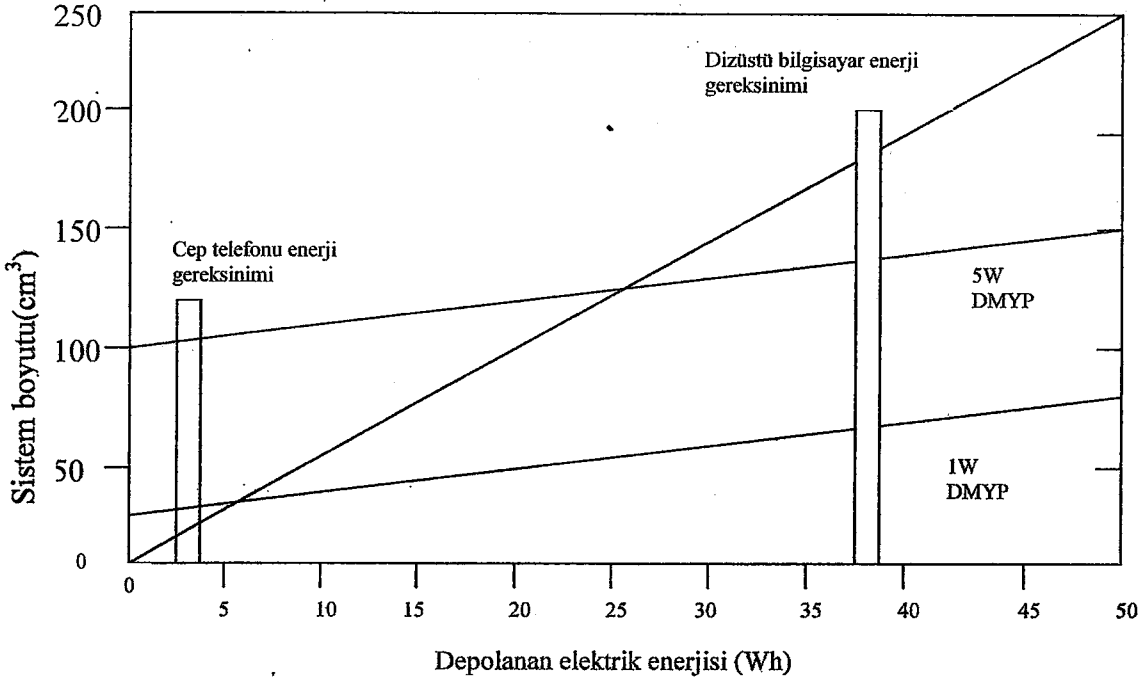
$$Vol_{DMFC} = \frac{P_e}{0.05} + E \quad (2.12)$$

Bağlantısı ile hesaplanabilir. Lityum-iyon piller için ortalama güç yoğunluğu 0.2 Wh/cm³ kabul edildiğinden, lityum-iyon pillerin hacmi ise:

$$Vol_{Li} = \frac{E}{0.2} \quad (2.13)$$

Formülünden hesaplanır.

Şekil 2.5 'de iki farklı boyuttaki Doğrudan Metanol Yakıt Pili ve iyi bir şarj edilebilir Lityum-iyon pilinin grafiği gösterilmektedir. Bundan anlaşılacağı gibi yüksek enerji istemeyen aletler için Doğrudan Metanol Yakıt Pili daha ön plandadır ve daha verimlidir. Fakat şu andaki kullanılan cep telefonları ve benzer uygulamalar için li-iyon pillerinden daha iyi değildir. Ancak diz üstü bilgisayar uygulamalarında Doğrudan Metanol Yakıt Pili'nin li-iyon pillerden daha iyi bir alternatif olması beklenmektedir.



Şekil 2.5 Li-iyon batarya ve iki adet varsayımlı doğrudan metanol yakıt pili için değişik enerji depolama değerlerindeki, hacim artışını gösteren grafik.

Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin performansı temel olarak sıcaklık ve basınca bağlıdır. Sıcaklık artışı, anottaki reaksiyonları hızlandırdığı gibi katottakileri de hızlandıracağı için performansı arttırmaktadır. Anot performansının artması yakıtın çoğunun anotta kullanılması ve katoda geçecek yakıtın azalması nedeniyle yakıt geçişini azaltmaktadır. Bu durum sadece katodun performansını iyileştirmekle kalmamakta, verimi de artırıcı rol oynamaktadır. Dohle ve ark. [21] yaptıkları sistemde sıcaklığı 21 °C'den 77 °C'ye çıkmasıyla, gücün 4 kat daha arttığını görmüştür. Aynı şekilde basıncından artması bazı gelişmelere sebep olabilir. Fakat havanın basınçlandırılması için gereken güç Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin performansının uygulama alanı ile değişkenlik gösterir. Örneğin, çok küçük pillerin ortam sıcaklığının daha üzerindeki sıcaklıklarda çalışmayacağı için performansta az olacaktır. Ancak o boyuttaki pil için o kadar güç yoğunluğu yeterli olacaktır. Bütün bu sonuçlardan direkt olmayan piller için en iyi rakibin Doğrudan Metanol Yakıt Pili olduğunu çıkarıyoruz. Güç yoğunluğu geleneksel Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde, çok daha yüksek olan Doğrudan Metanol Yakıt Pillerindeki gelişmeler erken aşamalarda olsa bile, yakın bir gelecekte Doğrudan Metanol Yakıt Pili ile ilgili çok fazla başarıya imza atılacağı apaçık ortadadır.

2.7 Pil Kayıpları ve Sıcaklığın Etkisi

2.7.1 Pil Kayıpları

Yakıt pilleri düşük akım yoğunluklarında bile tersinir şekilde çalışmazlar. Pilin uç voltajı daima tersinir potansiyelden düşüktür ve akım arttıkça düşmeye devam eder.

Pilin açık voltajı, pil tersinir potansiyelinden pil kayıplarını çıkartınca elde edilmektedir.

$$V = E_r - (\eta_a + \eta_{IR} + \eta_C + \eta_{M-Geçiş}) \quad (2.14)$$

Bu denklemde V pilin uç voltajı, η_a anodik polarizasyon, η_{IR} elektrot içindeki ohmik kayıp,

η_C katot polarizasyonu ve $\eta_{M-Geçiş}$ ise metanol geçişinin sebep olduğu polarizasyondur.

η_a ve η_C ; aktivasyon enerjisi etkilerine, kütle transfer etkilerine ve elektrolitteki ohmik etkilere ya da yakınındaki gözenekli elektrota bağlıdır. Pil polarizasyonu teorik voltaj ile E_r uç voltajı arasındaki farktır. Pil polarizasyonuna bağlı olarak iş kaybı ,

$$\text{İş kaybı} = n F (E_r - V) \quad (2.15)$$

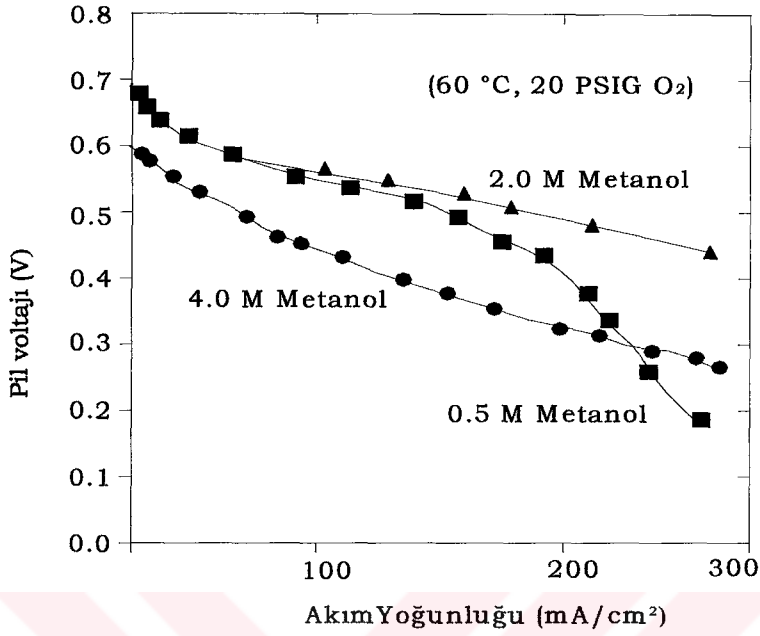
Pil polarizasyonu bazen voltaj verimliliği olarak ifade edilebilir.

$$\epsilon_v = V / E_r \quad (2.16)$$

0,5 V ve 100 mA/cm² şartları altında ϵ_v yaklaşık % 40 civarındadır.

Üç çeşit polarizasyon vardır. Bunlar ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonlarıdır. Ohmik kayıp, pilin elektrotlarının ve elektrolitinin içinde meydana gelir. Voltaj eğiminden (gradyeninden) dolayı oluşur ve elektrot malzemesi aracılığıyla elektrolit veya elektronlar sayesinde iyonların şarjını sağlar. Şekil 2.6'de ohmik kayıp bölgesi 25mA/cm² ve

200mA/cm² arasında görülmektedir. Ohmik direnç bu potansiyel gradyen ile iyonların ya da elektronların kütle transferini sağlayan dirençtir.



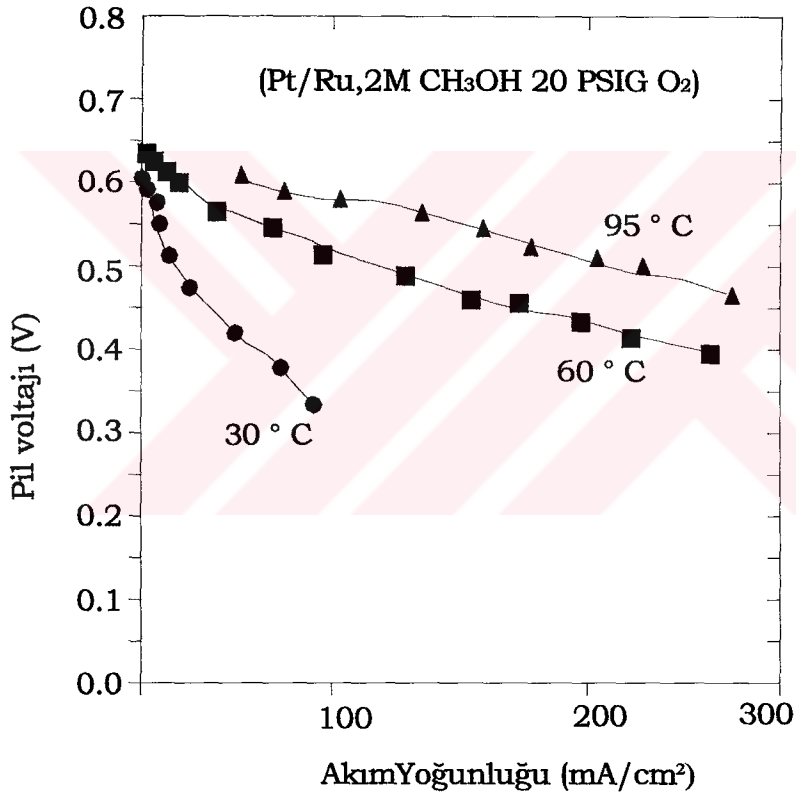
Şekil 2.6 Metanol konsantrasyonunun, doğrudan metanol yakıt pili performansına etkisi

Bir akım kanalı altında elektrokimyasalların tersinmezliğinden dolayı aktivasyon polarizasyonu meydana gelir. Dengedeki bir pil, dış yüke bağlanır bağlanmaz akım akar ve çift tabakalı elektrotun voltaj gradyeni $V < E_p$ olacak şekilde yeniden denge sağlanır. Elektrotta voltaj değişikliğinin büyüklüğü dengedeki elektrokimyasal reaksiyon oranına ya da akım yoğunluğu değişikliğine bağlıdır. Katottaki paralel reaksiyonlar ve ara reaksiyonların sebep olduğu karma potansiyellerin bir sonucu olarak açık devre voltajı E dan düşük bir değerle sonuçlanır. Aktivasyon polarizasyonun başlangıcında akımla voltaj değişikliğinin oranı büyüktür. Bu bölge *şekil 2.6* 'de 25mA/cm² 'nin altındaki akım yoğunluklarında açıkça görülebilir.

Konsantrasyon polarizasyonu tepkime türlerindeki kütle taşınımı için gerekli dirençten dolayı, akım kanalı üzerindeki voltaj kaybıdır. Yüksek akım yoğunluğunda reaktant elektro kimyasal reaksiyon ile hızlıca tükendiği için pil akış kanalları üzerinde bir konsantrasyon gradyeni oluşur. Elektrokimyasal reaksiyon kazançları kadar, elektrot yüzeyindeki metanol konsantrasyonu azalır. Bu durum pil potansiyelindeki düşüşle sonuçlanır. Konsantrasyon polarizasyonu *şekil 2.6* 'deki 200mA/cm² 'den yüksek akım yoğunluklarında görülmektedir.

2.7.2 Sıcaklık Etkisi

Şekil 2.7 'de Doğrudan Metanol Kullanan Yakıt pili performansı üzerinde işletme sıcaklığı etkileri görülmektedir. Pil performansı, sıcaklığın 30 °C'den 90 °C'ye yükselmesi ile artmaktadır. 0,55 V'luk bir potansiyelde, 30 °C ve 90 °C sıcaklıklarda akım yoğunlukları sırasıyla 10 ve 140mA/cm²'dir. Sıcaklık etkisi H₂/hava pillerinde de doğrudan metanol yakıt pillerine benzer şekildedir. Çalışma sıcaklığı artışları gibi yakıt pili performansında da bir artış oluşur. Çalışma sıcaklığı membranın fiziksel özellikleri ile sınırlıdır. Nafion membranlar genellikle 100 °C'nin üzerinde deforme olmaktadır.



Şekil 2.7 Çalışma sıcaklığının, doğrudan metanol yakıt pili performansına etkisi.

2.8 Yakıt Pili İşletme Voltajı

2.8.1 Giriş

Hidrojen yakıt pilinin açık devre voltajı (OCV) teorik değeri;

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F} \quad 2.17$$

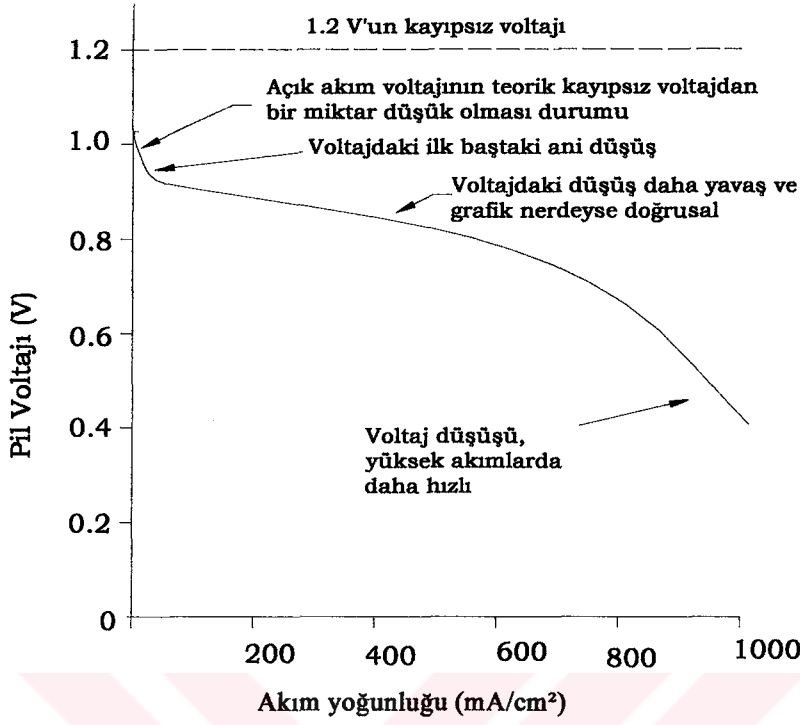
Bağlantısı ile hesaplanmaktadır. Bu denklemde Δg_f serbest Gibbs enerjisini, F ise Faraday sabitini ifade etmektedir.

Bu formül bize, 100 °C'nin altında çalışan pil için 1.2 V değerini vermektedir. Buna rağmen, bir yakıt pili yapıлып, kullanıldığında elde edilen voltaj değeri bu değerden oldukça düşük çıkmaktadır. *Şekil 2.8* 'de, normal hava basıncında ve yaklaşık 70 °C'de çalışan tek hücreli bir pilin performansını göstermektedir. Akım yoğunluğuna karşı pil voltaj grafiğinde, aşağıdaki noktalar dikkat çekmektedir:

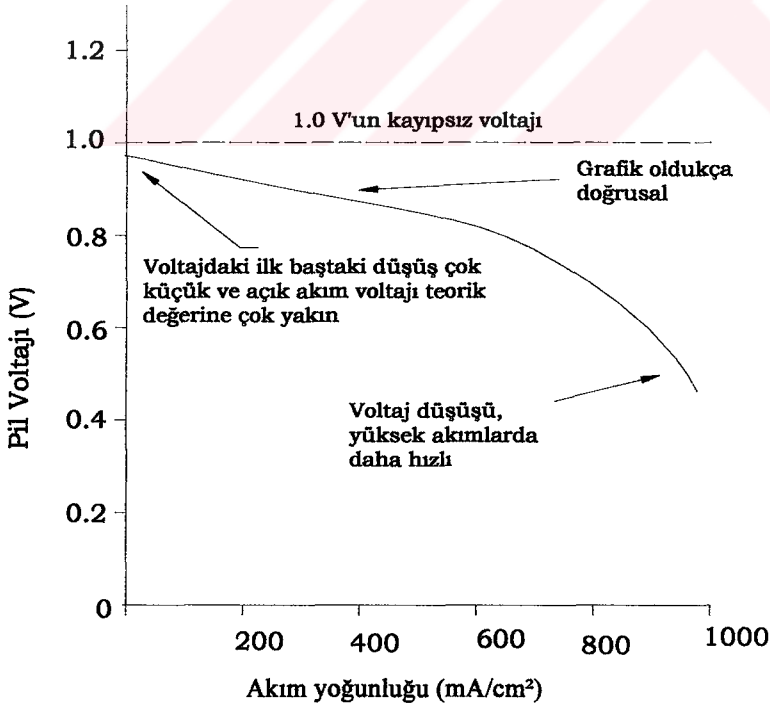
- Açık devre voltajı teorik değerden düşüktür.
- İlk başta voltajda hızlı bir düşüş olmaktadır.
- Daha sonra voltaj, daha yavaş ve daha doğrusal bir şekilde düşmektedir.
- Bazen voltajın düştüğü yerde çok yüksek akım yoğunluğu gözükmemektedir.

Eğer yakıt pili yüksek sıcaklıklarda çalışıyorsa, voltaj / akım yoğunluğu grafiği değişir ve tersinir voltaj düşer. Buna rağmen asıl çalışma voltajı ve kayıpsız değeri arasındaki fark azalmaktadır. *Şekil 2.9* 'da yaklaşık 800 °C 'deki tipik bir Katı Oksit Yakıt Pili Çalışma durumunu göstermektedir. Buradaki en önemli nokta ise;

- Açık devre voltajı, teorik değerine denk veya çok az küçüktür.
- Voltajın ilk baştaki düşüşü çok küçüktür ve grafik doğrusaldır.
- Düşük sıcaklıkla çalışan pillerde voltajın hızla düştüğü zaman yüksek akım yoğunluğu olabilir



Şekil 2.8- Düşük sıcaklık ve hava basıncında çalışan bir yakıt pilinin voltaj grafiği



Şekil 2.9- Yüksek sıcaklık (yaklaşık 800 °C) ve hava basıncında çalışan bir yakıt pilinin voltaj grafiği

Şekil 2.8 ve şekil 2.9 grafikleri ideal (tersinir) bir yakıt pilinden beklenen voltaj ve esas voltaj değeri arasındaki farkı göstermektedir.

2.8.2 Yakıt Pilinin Tersinmezliği – Voltaj Düşüş Sebepleri

Yakıt pilinin karakteristik voltaj-akım (V-I) grafiğindeki akım arttıkça voltaj düşüşüne neden olan kayıplar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- 1. Aktivasyon Kayıpları:** Bunlar reaksiyonların elektrot yüzeylerinde yavaş bir şekilde oluşmasından kaynaklanmaktadır. Üretilen voltajın bir kısmı elektronların elektrotlara veya elektrotlardan dışarı transferini sağlayan elektro kimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için kullanılmaktadır.
- 2. Yakıt Geçişi ve İçsel Akımlar:** Bu kayıplarda elektrolitten katot tarafına geçen yakıt katot tarafında elektro kimyasal reaksiyona girerek lokal kısa devre oluşturmasından ve ideal olarak sadece iyon geçirmesi gereken elektrolitin aynı zamanda bir miktarda elektron geçirmesinden kaynaklanmaktadır.
- 3. Ohmik Kayıplar:** Bu kayıplar elektrot malzemelerinin, akım toplayıcı vb malzemelerin elektron geçişine ve elektrolitin iyon geçişine olan direncinden kaynaklanmaktadır. Ohmik kayıplar akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır.
- 4. Kütle Taşınımı yada Konsantrasyon Kayıpları:** Bu kayıplar elektrot yüzeyinde yakıt ve oksijen konsantrasyonunun değişmesinden (azalmasından) kaynaklanmaktadır. Özellikler yüksek akım yoğunluklarında katalitik yüzeyde reaksiyon çok hızlı olduğu için poros elektrot yapısından dolayı katalizör yüzeyine yeterince malzeme taşınmamaktadır. Bu nedenle reaksiyon için gerekenden daha az yakıt veya oksijen olması gerektiği kadar voltaj üretilmemesine neden olmaktadır.

2.8.3 Aktivasyon Kayıpları

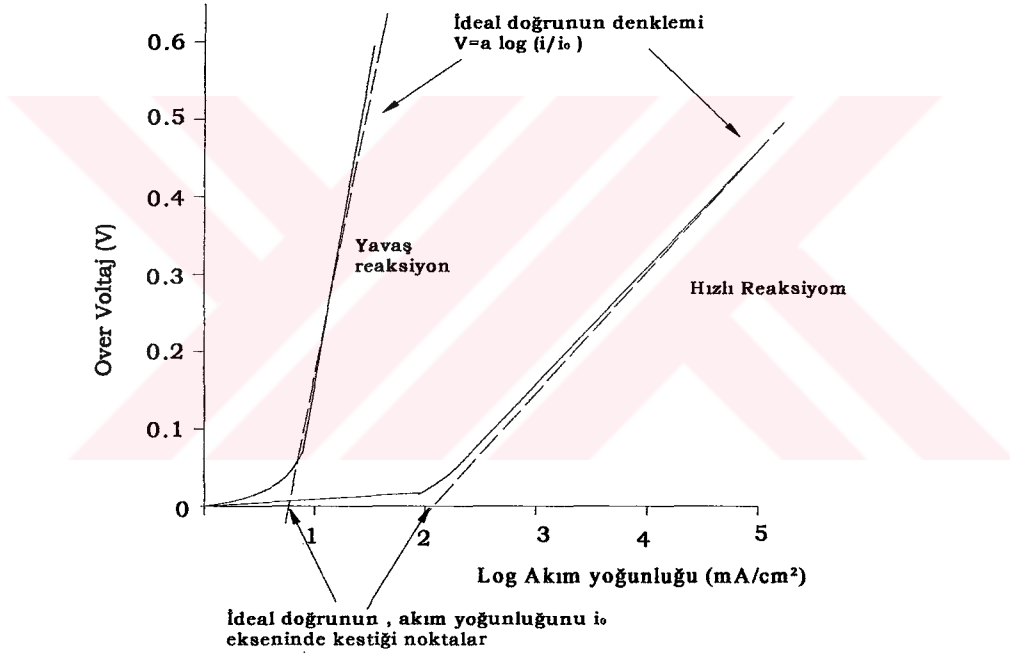
2.8.3.1 Tafel Denklemi

1905 de teorik çalışmalardan ziyade, deneysel bir çalışmaların sonucu olarak Tafel, elektrot yüzeyindeki aşırı voltajı çeşitli elektro kimyasal reaksiyonlar çerçevesinde

incelenmiştir. Bu genel model *şekil 2.10* 'da görülmektedir. Şekil, akım yoğunluğunun logaritmasına karşı, aşırı voltajı göstermekte olup, bu voltaj değerlerinin çoğu için grafik, doğrusal bir şekilde ilerlemektedir. Bu şekildeki akım yoğunluğu logaritmasına karşı, aşırı voltaj grafikleri 'Tafel Grafikleri' olarak bilinir. Diyagram iki adet bölgeden oluşmaktadır.

$$\Delta V_{act} = a \log\left(\frac{i}{i_o}\right)$$

Aşırı voltaj değerinin çoğu bu denklem ile hesaplanmaktadır. Bu denklem de Tafel denklemi olarak bilinir.



Şekil 2.10- Yavaş ve hızlı elektrokimyasal reaksiyonlar için Tafel Çizimleri

Tafel denklemi birkaç formda yazılabilir. En kolay yazılma biçimi de doğal logaritma tabanında yazılmasıdır.

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right)$$

2.18

Denklem sabitlerinden A; yavaş bir elektrokimyasal reaksiyon için daha yüksektir. i_0 , sabiti ise hızlı bir elektrokimyasal reaksiyon için daha yüksektir. Akım yoğunluğu i_0 , aşırı gerilim sıfırdan başladığı ve ilerlediği kabul edilir. Tafel denkleminin $i > i_0$ olduğu zaman doğru ve geçerli olduğu unutulmamalıdır. Bu akım yoğunluğu çoğu zamanda değişken akım yoğunluğu olarak da adlandırılır.

2.8.4.2 Tafel Denklemi Sabitleri

Tafel denklemi deneysel sonuçlardan çıkarıldığı halde, teorik ilkelere dayanmaktadır. Bu durum, her mol için $2\bar{e}$ transfer edilen bir hidrojen yakıt pili için [33] gösterilmiştir.

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad 2.19$$

α , Şarj Transfer katsayısı olarak adlandırılır ve elektrik enerjisi ile orantılı olup, elektrokimyasal reaksiyon hızıyla değişmektedir. Bu değer, reaksiyona ve elektrot malzemesine bağlı olarak 0–10 arasında değişir. Hidrojen elektrotu olarak çok çeşitli elektrot malzemesi kullanıldığı için, bu değer yaklaşık 0.5'tir [34]. Oksijen elektrotunda ise şarj transfer katsayısı büyük değişkenlikler göstermektedir. Fakat bir çok koşulda 0.1-0.5 arasında değişmektedir. Kısaca, farklı deneysel malzemelerle en iyi A değerini elde etmek mümkündür.

Akım yoğunluğu i_0 , Değişken Akım Yoğunluğu olarak adlandırılır ve aşağıdaki denklemdeki gibidir. Bir PEM veya bir asit Elektrolit Yakıt pilinin oksijen elektrotundaki reaksiyonu:



Bu reaksiyonda değişim akım yoğunluğunun sıfır olması reaksiyonun gerçekleşmemesi anlamına gelmemektedir. Reaksiyon sürekli gerçekleşmekte fakat aynı zamanda tersinir reaksiyon da aynı oranda sürekli gerçekleştiği için akım yoğunluğu sıfır olur. Şu denklem bu durumu açıklar:



Böylece elektrolite ve elektrolitten sürekli geriye ve ileriye doğru bir elektron akışı vardır. Bu akım yoğunluğu i_0 , değişken akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu yüksek ise elektrot yüzeyi çok aktif olduğu açıkça bellidir. Bir yöne doğru akış vardır. Bizde yeni bir şeylerin başlamasındansa, yönünü değişmesini tercih ederiz.

Bu değişken akım yoğunluğu i_0 , yakıt pili elektrot performansının kontrolünde önerilir. Bu değeri mümkün olduğunca yüksek tutmak oldukça önemlidir.

Tafel denklemi voltajı, akıma dönüştürmemizi sağlar. Bu durum denklemi logaritmik formdan eksponansiyel forma tekrar düzenlenmesiyle gerçekleşir.

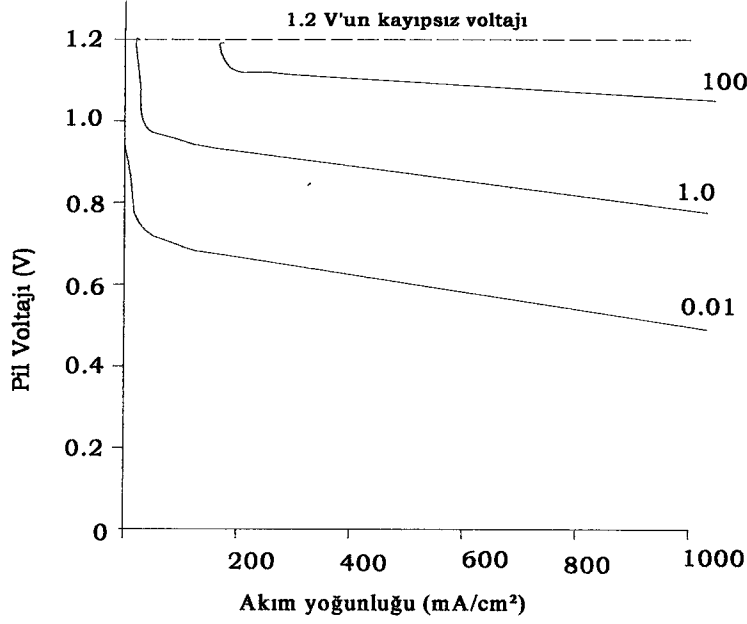
$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \Delta V_{act.}}{RT}\right)$$

Bu denklem ise 'Butler-Vollmer denklemi' olarak adlandırılır. Tafel denklemine alternatif olarak da sık sık kullanılır.

Bir elektrot üzerindeki ters voltaj aktivasyonu dışında kayıpsız bir yakıt pili düşünüldüğünde voltajı şu denklemden elde edebiliriz. *Denklem 2.17* 'de verilen E tersinir açık devre voltajıdır.

$$V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad 2.20$$

i_0 için 0.01 , 1.0 ve 100 mA/cm² değerleri ve A için 0.06 sabit değeri alınarak ve 3.7 denklemi kullanılarak *şekil 2.11*'deki eğriler çizilebilir.. Bu grafikte i_0 'ın önemi açıkça görülmektedir. Tafel denklemi ile akım yoğunluğunun birçok değerinde pil voltajı sabit tutulabilir. En küçük i_0 bile voltaj düşüşünü artırmaktadır. i_0 değeri 100 mA/cm² iken akım yoğunluğu i , 100 mA/cm² den daha büyük bir değere ulaşana kadar voltaj düşüşü olmaz.



Şekil 2.11- Akım yoğunluğuna karşı pil voltaj grafiği.

Kayıpların sadece bir elektrot üzerindeki aşırı voltaj aktivasyonundan kaynaklandığı düşünülerek değişken akım değeri i_0 , 0.01 , 1.0 ve 100 mA/cm^2 'dir.

Çalışan bir pilin referans elektrotları kullanılarak, her bir elektrottaki aşırı voltajı ölçmek mümkündür. *Tablo 2.4* çeşitli metaller için, 25 °C'deki hidrojen elektrot için i_0 değerleri verilmiştir. Ölçümler problemsiz, düzgün elektrotlar içindir.

Bu şekiller hakkında en çok göze çarpan şey, güçlü bir katalitik etki göstererek geniş bir değişim değerleridir. Oksijen elektrotlar için, şekiller oldukça değişken olup genellikle 10^5 faktörü ile birlikte düşüktür ve oldukça küçüktürler, [35]. Pt katalizörler kullanarak yaklaşık $10^{-8} mA/cm^2$ 'lik bir değer elde edilir. *Şekil 2.11* 'deki en düşük eğriden çok daha kötü bir değerdir. Buna rağmen gerçek bir pil elektrotu için i_0 değeri *tablo 2.4* 'deki şekillerden oldukça yüksektir. Bunun sebebi, elektrottaki düzgünlük faktörü yüzündendir. Bu, gerçek yüzey alanının (nominal uzunluk x genişlik) en az 10^3 kat daha büyüktür.

Tablo 2.4- Asit elektrolitli bir hidrojen elektrotunun, çeşitli metaller için i_0 değerleri

METALLER	$i_0 (A/cm^2)$
Pb	2.5×10^{-13}
Zn	3×10^{-11}
Ag	4×10^{-7}
Ni	6×10^{-6}
Pt	5×10^{-4}
Pd	4×10^{-3}

Oksijen elektrotta (katotta) i_0 , Hidrojen elektrotta (anottan) En az 10^5 kat daha küçüktür. Düşük sıcaklıkta ve hava basıncında çalışan hidrojen beslemeli yakıt pilleri için, katottaki i_0 değeri yaklaşık $0.1 mA/cm^2$ ve anottaki yaklaşık $200 mA/cm^2$ 'dir.

Diğer yakıt pilleri için, örneğin Doğrudan Metanol Yakıt Pili için, anottaki aşırı voltaj asla ihmal edilemez. Bu sebepten dolayı, toplam aktivasyon aşırı voltaj denklemi için anot ve katot kayıpları birleştirilir.

$$\text{Aktivasyon voltaj kaybı} = A_a \ln \left(\frac{i}{i_{0a}} \right) + A_c \ln \left(\frac{i}{i_{0c}} \right)$$

$$\Delta V_{\text{act}} = a \ln \left(\frac{i}{b} \right)$$

$$A = A_a + A_c \quad \text{ve} \quad b = i_{0a} \frac{A_a}{A} + i_{0c} \frac{A_c}{A} \quad 2.21$$

Bu denklem, bir elektrot aşırı voltajı için *denklem 2.18* ile aynı formdadır. Bu yüzden aktivasyon aşırı voltajı sadece bir elektrot için meydana geldiğinde bütün elektrotlar için meydana geldiğinde de aynı formdadır. Bütün bu sebeplerden dolayı, değişebilen akım yoğunluğu i_0 , A'dan daha çok çeşitlilik gösterir.

2.8.3.3 Aktivasyon Kaybının Azaltılması

Değişken akım yoğunluklu i_0 'ın aktivasyon aşırı voltajını düşürmede önemli bir etken olduğu apaçık ortadadır. Yakıt pili performansını yükseltmek için, özellikle katotta i_0 'ı arttırmak gerekir. Bunun için şunlar yapılır;

- **Pil sıcaklığını yükseltmek:** düşük ve yüksek sıcaklıktaki yakıt pillerinin farklı voltaj / akım yoğunluğu grafikleri bu durumu tam anlamıyla açıklamaktadır. Düşük sıcaklık pili için, katottaki i_0 yaklaşık 0.1 mA/cm^2 iken $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pili için yaklaşık 10 mA/cm^2 olup, 100 kat daha hızlıdır.
- **Çok etkili katalizörler kullanmak:** Elektrot malzemesinde kullanılan farklı metallerin etkisi tablo 2.4'de görülmektedir.
- **Elektrotların pürüzsüzlüğü arttırmak:** Bu durumda her 1 cm^2 için katalitik yüzey alanını artır ve bu da i_0 artmasına neden olur.
- **Reaksiyona girenlerin konsantrasyonunu arttırmak:** Örneğin hava yerine saf O_2 kullanılabilir. Çünkü bu durum, katalizör alanlarının çok daha etkili bir şekilde kullanılmasına katkıda bulunur. Yüksek elektro kimyasal etkinlik tersinir açık devre voltajını artırır.
- **Basıncı arttırmak:** Katalizör alanlarının etkinliği artışı için düşünülmektedir. Yüksek basınçta çalışmada tersinir açık devre voltajını artırarak avantaj sağlamaktadır.

i_0 , değerinin artmasıyla pil voltajının arttığı gibi, (şekil 2.11 'de de görüldüğü gibi) açık devre voltajı da artar.

Sonuç olarak düşük ve orta sıcaklık yakıt pillerinde aktivasyon kaybı voltaj düşüşü ve tersinmezliklerden doğmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda çalışan pillerde aktivasyon kaybı ihmal edilebilirken, direkt metanol yakıt pillerinde olduğu gibi hidrojen yerine yakıt kullanılan pillerde her iki elektrot için de çok önemlidir.

Voltaj düşüşü her iki elektrot ya da sadece katot elektrotu için önemli olup, voltaj düşüş miktarının akım yoğunluğu ile bağlantılı denklemi:

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{b}\right)$$

Buradaki A ve b sabitleri, elektrot ve pil şartlarına bağlıdır. Bu da sadece $i > b$ için geçerlidir.

2.8.4 Yakıt Geçişi ve Dahili Akımlar

Tüm yakıt pillerinde elektrolit malzemesinin sadece iyon geçirmesi istenmekte elektronik iletkenlik istenmemektedir. Her ne kadar Doğrudan metanol kullanan yakıt pilleri de kullanılan özellikle; Nafion membranlar, çok iyi iyon iletken olmasına rağmen azda olsa bir miktar elektron geçişine izin vermektedir. Ayrıca tüm mebranlardan bir miktarda yakıt anot tarafından katot tarafına geçmektedir. Katoda geçiş yapan yakıt, pil için akım üretmek yerine katalizör aracılığıyla doğrudan oksijenle tepkimeye girmektedir. Elektrolit aracılığıyla gerçekleşen katoda yakıt taşınması olayına ‘yakıt geçişi’ denir.

Yakıt geçişi ile dahili akımlar aslında eşittir. Anottan katoda geçen her bir hidrojen molekülü, $2e^-$ ile reaksiyona girmektedir. Bu olay $2e^-$ 'un dış devreden değil de anottan katoda içten geçen yakıttan sağlanması yerel kısa devreye neden olmakta ve performans düşüklüğüne yol açmaktadır.

Yakıt ve elektronların akışı çok küçük bir mA/cm^2 değerinde olacaktır. Enerji kaybı açısından bu tersinmezlik çok önemli değildir. Buna rağmen düşük sıcaklık pillerinde, açık devre de fark edilir bir voltaj düşüşüne sebep olacaktır. Yakıt pili kullanıcıları, çalışan pil voltajının, teorik kayıpsız tersinir voltajdan az olmasını kabul etmektedirler. Buna rağmen açık devrede iş olmadığı zaman da, aynı şey olur. Düşük sıcaklık pillerinde, PEM pili gibi, hava basıncında çalışılıyorsa, voltajın yaklaşık 1.2 V olan tersinir Voltajdan en az 0.2 V az olacağı beklenir.

Bir yakıt pilinde kayıpların sadece, katottaki aktivasyon aşırı voltajından kaynaklandığı düşünülürse voltajı *denklem 2.20* ‘deki gibi hesaplanabilir.

$$V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

Bundan dolayı yaklaşık 30 ° C ve normal basınçta, hava kullanılan bir PEM yakıt pili için bu denklemde kullanılan sabitlerin makul değerleri;

$$E= 1.2 \text{ V} , A=0.06 \text{ V} \text{ ve } i_0=0.04 \text{ mA/cm}^2$$

Akım yoğunluğunun düşük değerlerinde, V değerini tablo haline getirecek olursak, *tablo 2.5* 'i elde edebiliriz.

Tablo 2.5- Düşük akım yoğunluklarındaki pil voltajları

AKIM YOĞUNLUĞU(mA/cm^2)	VOLTAJ (V)
0	1.2
0.25	1.05
0.5	1.01
1.0	0.97 *
2.0	0.92
3.0	0.90
4.0	0.88
5.0	0.87
6.0	0.86
7.0	0.85
8.0	0.84
9.0	0.83

* Eğer iç Akım yoğunluğu 1.0 mA/cm^2 olursa açık akım voltajı da 0.97 V düşmektedir.

Şimdi, pil açık devre ise bile, iç akım yoğunluğundan dolayı bile pil akım yoğunluğu sıfır olmaz. Bu yüzden, eğer iç akım yoğunluğu 1.0 mA/cm^2 ve açık akım voltajı, teorik açık akım voltajından %20 az olmak üzere, 0.97 V olacaktır. Tersinir voltajdan bu büyük sapmanın sebebi, *şekil 2.11*'deki eğriden de gördüğümüz gibi voltajında ilk başta çok dik bir şekilde düşmesindedir. Dik olamayan eğride ise düşük sıcaklık pilleri için açık akım voltajının oldukça değişken olduğu fikrini açıklamaktadır.

Açık devrede yakıt geçişi ve iç akımların eşitliği tahmin edilse de, hidrojen yakıt pillerinde katot aktivasyon aşırı voltaj baskın olduğu apaçık ortadadır. Buna rağmen karma potansiyeller ifadesi yakıt taşınımı ile olan artışlar için kullanılmaktadır.

Yakıt taşınımı ile iç akımların açık bir şekilde ölçümü kolay değildir. Bir ampermetre devre içine konulamayacağı için, ölçümün bir yolu, açık devrede tepkimeye giren gazların tüketiminin ölçülmesidir. Tek hücreli piller ve küçük yığınlar için, çok küçük gaz kullanım oranları normal gaz akış metreleri ile ölçülemez ve baloncuk sayıları, gaz şiringaları ve benzer teknikler kullanılacaktır. Örneğin, 10 cm²'lik küçük bir PEM pil alanı normal basınç ve sıcaklıktaki açık devre hidrojen tüketimi 0.034 cm³/saniye olabilir. Avagadro kanunundan da biliyoruz ki, standart sıcaklık ve basınçta herhangi bir gazın mol hacmi 2.43x10⁴ cm³ 'dir. Bu yüzden gaz kullanımını 1.40x10⁻⁷ mol / saniye 'dir.

Tek hücreli bir pildeki yakıt kullanım oranı (n=1), aşağıdaki formül de kapsayacak şekildedir.

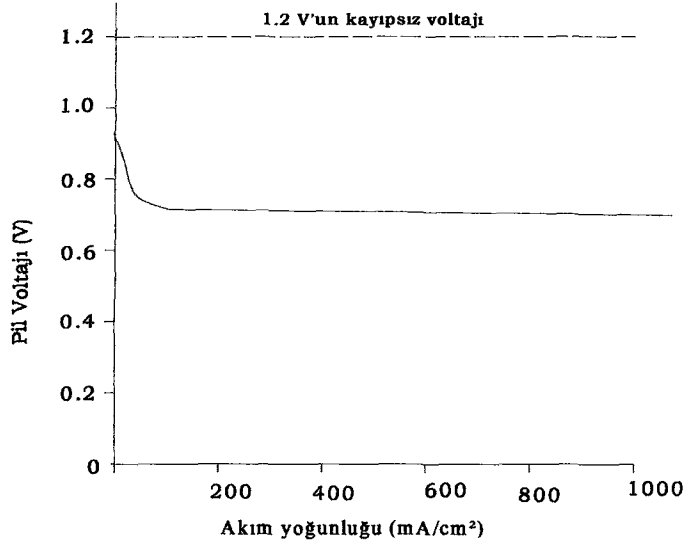
$$\text{GazKullanımı} = \frac{I}{2F} \text{ mol / saniye}$$

$$I = \text{Gaz kullanım} \times 2F$$

Bu yüzden, kayıplar durumunda da akım için benzeri bir durum vardır. $I = 1.40 \times 10^{-7} \times 2 \times 9.65 \times 10^4 = 27 \text{ mA}$ 'dir. 10 cm²'lik pil alanı için akım yoğunluğu 2.7 mA/cm² olur. Bu akım yoğunluğu bize, yakıt geçişi ve asıl iç akım yoğunluğundan olan toplam akım yoğunluğuna eşdeğer akım yoğunluğunu verir.

İç akım yoğunluğunun değeri i_n ise, pil voltajı için denklem şöyle düzenlenir:

$$V = E - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_o}\right)$$



Şekil 2.12- Sadece aktivasyon ve yakıt geçiş/ dahili akım kayıpları kullanılarak çizilen yakıt pili voltaj grafiği.

Düşük sıcaklıkta çalışan tipik bir pilde; $E=1.2$ V , $A=0.06$ V , $i_0 = 0.04 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ve $i_n = 3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ değerlerinde voltaja karşı akım yoğunluğu ile ilgili bir grafik çizilirse *şekil 2.12* elde edilir.

Sonuç olarak toplamak gerekirse; bir yakıt pilinin iç akımı ve/veya elektrolite doğru olan hidrojen difüzyonu, işletme voltajı için oldukça önemli terimler değildirler. Buna rağmen, düşük sıcaklık pilleri için, açık akım voltajı üzerinde önemli bir etki yaparlar.

2.8.5 Ohmik Kayıplar

Elektrotların, elektriksel dirençlerinden dolayı olan kayıplar ve elektrolit içinde iyonların akışına karşı olan direnç daha kolay anlaşılır. Voltaj düşüşünün miktarı, akımla orantılı olup, aşağıdaki şekildedir.

$$V=I \times R$$

Çoğu yakıt pilinde, pilin bağlantı noktaları ve çift kutuplu plakalar önemli olsa da, direncin ana sebebi elektrolittir. Voltaj kaybının diğer denklemler ile tutarlı olabilmesi için, bu denklemlerinde akım yoğunluğunu açıklaması gerekir. Bunun için 1 cm^2 'lik pile tekabül eden direnci r ile gösterirsek voltaj düşüşünün denklemi:

$$\Delta V_{ohm} = i.r$$

Burada i , her zamanki gibi akım yoğunluğudur. i , mA/cm^2 cinsinden verilirse; alan özel direnci r ise $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ biriminden olacaktır.

Bazı metotları kullanarak, belirli tersinmezlikleri diğerlerinden ayırt etmek mümkündür. Bu teknikler kullanılarak da diğer bütün yakıt pilleri türleri için de ohmik voltaj kayıplarının önemli olduğunu göstermek mümkündür. Özellikle katı oksit yakıt pilinde pil iç direncini düşürmenin 3 yolu vardır.

- Yüksek iletkenlik özelliğine sahip elektrotlar kullanmak.
- Pil bağlantı elemanları ve çift kutuplu plakalar için uygun malzemeler ve dizaynlar seçmek.
- Elektroliti mümkün oldukça ince seçmek. Buna rağmen, bu zordur, çünkü elektrolit elektrotların ayakta durmasına destek vermek için kalın olmaya veya elektrolit akışın dağıtmak için geniş olamaya ihtiyaç duyar. Bütün bunlara rağmen, bir elektrotun diğerinden belirli bir uzaklıkta tutunabilmesi için gereken ölçüde kalın olmalıdır. Bu da, kaçınılmaz fiziksel dirençsizliği beraberinde getirir.

2.8.6 Kütle Taşınımı ve Konsantrasyon Kayıpları

Bir yakıt pili katodundaki oksijen havadan sağlanıyorsa, pilin çalışması esnasında elektrot bölgesinde oksijen konsantrasyonunda önemsiz bir azalma olacaktır. Bu konsantrasyon değişikliğinin boyutu yakıt pilinden elde edilen akıma ve havanın katotta nasıl iyi bir şekilde dolaştığına ve oksijenin nasıl hızlıca dolaşmasını sağlayan fiziksel faktörlere bağlıdır. Konsantrasyondaki bu değişiklik, oksijen kısmi basıncındaki azalmaya sebep olacaktır.

Benzer şekilde, yakıt pili anodu hidrojen ile beslenirse, hidrojen tüketilerek pilden akım elde edilirse, basınçta az miktarda bir düşüş olacaktır. Basınçtaki bu azalma, kanal ve borulardan hidrojen akışı olması ve bu akışa karşı borudan akan akışkanın direncinden kaynaklanan bir basınç düşüşü olduğu gerçeğine dayanmaktadır. Basınçtaki bu düşüş, pilden hidrojen tüketimiyle elde edilen elektrik akım ve pildeki hidrojen sistemini fiziksel karakteristiklerine bağlıdır.

Her iki durumda da, gaz basıncındaki azalma, voltajda azalma ile sonuçlanacaktır. Buna rağmen, genellikle yakıt pili araştırmaları arasında voltaj değişikliklerini önlemek için yapılan analitik bir çözümle, modelde yapılan bir değişiklik ve tatmin edici bir çalışma yoktur [36]. *Denklem 2.24'* deki yaklaşımı, basınç (kısmi basınç) düşüşündeki etkilerin doğruluğunu kabul etmektedir. Bu bize reaksiyona girenlerin basınçtaki değişiklik ile sebep olan açık akım voltajındaki değişmeyi verir. *Denklem 2.24'* de sadece hidrojen basınç değişiminden kaynaklı voltaj değişikliğini görüyoruz.

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad 2.24$$

Gaz yakıtın kullanımıyla olan basınçtaki değişiklik, aşağıdaki gibi tahmin edebiliriz. Biz maksimum miktardaki yakıtın, yakıt tüketim oranına eşit olduğundan dolayı, akım yoğunluğu i_1 'in sınırlı olduğunu farz edebiliriz. Akım yoğunluğu bu değer üzerine çıkamaz. Çünkü gaz yakıtı daha büyük bir oranla sağlanamaz. Bu akım yoğunluğunda, basınç sıfıra ulaşacaktır. Akım yoğunluğu sıfır iken basınç P_1 dersek, akım yoğunluğu i_1 'de basınç doğrusal bir şekilde sıfıra düşer. Her hangi bir akım yoğunluğuna i 'dersek, P_2 aşağıdaki gibi olur;

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{i}{i_1}\right)$$

Bu denklemi, *denklem 2.24'* de yerine koyarsak, aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right) \quad 2.25$$

Bu denklem bize, kütle transfer kayıplarından olan voltaj değişikliğini verir. Burada *denklem 2.26* 'da voltaj kazancı olduğundan ve parantez içinde ki değerin daima 1'den küçük olduğuna dikkat etmeliyiz.

$$\Delta V_{trans} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right) \quad 2.26$$

Bu denklemdeki $RT/2F$, değişik reaksiyonlar için değişik değerler alırlar. Örneğin reaksiyona giren oksijen olursa, bu değer $RT/4F$ olur. Bunun için, *denklem 2.26* 'yı tekrar yazmak gerekirse:

$$\Delta V_{trans} = -B \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right) \quad 2.27$$

Denklem 2.27 'deki B sabiti, yakıt piline ve onun çalışma sıcaklığına bağlıdır. Örneğin B ; 0.05 V ve $i_1 = 1000 \text{ mA/cm}^2$ değerine ulaştığında *şekil 2.8* ve *şekil 2.9* 'daki eğriler gibi oldukça iyi ve istenen şartlar elde edilir. Buna rağmen teorikte bu böyle olmaz, özellikle hava yerine, saf O_2 kullanan pillerde. Düşük sıcaklık pillerinde de problemler vardır, beslenen hidrojenin diğer gazlarla karışması gibi.

Öte yandan teorik ilkeler içermeyen bir yaklaşımda, tamamen ampirik yani deneysel olarak elde edilmesi daha sonraları olmuştur. [36,37] tarafından çok güzel sonuçlar veren ve m ile n sabitlerini içeren bağlantı aşağıda verilmiştir:

$$\Delta V_{trans} = m \exp(ni) \quad 2.28$$

Denklemdaki m sabiti yaklaşık $3 \times 10^{-5} \text{ V}$ ve n sabiti ise $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{mA}$ 'dır. *Denklem 2.27* ile *denklem 2.28* birbirinden farklı gözükmelerine rağmen, eğer sabitler dikkatli seçilirse sonuçlar birbirine yakın çıkacaktır. Her ne var ki, *denklem 2.28* daha çok ölçülebilir sonuçlar kullanmasına rağmen, yakıt pili dünyasında daha çok rağbet gören bir bağlantıdır.

2.8.7 Tersinmezliklerin Birleştirilmesi

Yakıt pili için bütün tersinmezlikleri aşağıdaki bağlantı ile birleştirilebilir.

$$V = E - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans}$$

$$V = E - ir - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + m \exp(ni) \quad 2.29$$

Bu denklem de :

E, *denklem 2.17* 'de elde edilen açık akım voltajı ; i_n , *bölüm 2.8.5*'de anlatılan dahili ve yakıt geçişine eşdeğer akım yoğunluğu ; A, *bölüm 2.8.4.2* 'de Tafel eğrisinin eğimi ; i_0 , katodik aşırı voltaj anodunkinden büyük ise değişebilen akım yoğunluğu yada *denklem 2.21* 'de verilen her iki akım yoğunlundaki denklemleri ; m ve n, *bölüm 2.8.8* de verilen ve *denklem 2.28* de verilen kütle transfer aşırı voltaj sabitleri ; r, *bölüm 2.8.7* de anlatıldığı gibi özel alan direncini ifade etmektedir.

Geçen akım çok küçük ve faydalı olduğu halde voltajdaki ilk düşüşün açıklanması, çalışan akımlarda yakıt pillerinin kayıpları üzerinde küçük bir etkisi vardır. Aktivasyon kayıpları; çekilen akım ve değiş akım yoğunluğuna bağlı olarak

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) = A \ln(i) - A \ln(i_0) \quad 2.30$$

bağıntısı ile ifade edilebilir.

Açık devre voltajı E_{oc} ,

$$E_{oc} = E + A \ln(i_0) \quad 2.31$$

E, *denklem 2.17* 'de verildiği gibi, teorik, tersinir ve açık devre voltajıdır. E_{oc} daima i_0 yüzünden E'den küçük ve logaritması negatif olacaktır. *Denklem 2.30* ve *denklem 2.31* , *denklem 2.29* 'da yerine konulursa ; aşağıdaki denklem elde edilir.

$$V = E_{oc} - ir - A \ln(i) + m \exp(ni)$$

2.32

Bu denklem, yakıt pilleri için mükemmel sonuçlar vermektedir. Sabitler için örnek değerler *tablo 2.6* 'da iki farklı yakıt pili için verilmiştir. Bu pillerden biri [37] Ballard firmasının Mark V PEM yakıt pilidir.

Tablo 2.6- Denklem 2.32 için örnek sabitler

SABİTLER	BALLARD MARK V'nin 70 °C'de ÇALIŞAN PEM YAKIT PİLİ	YÜKSEK SICAKLIK YAKIT PİLİ, ÖRNEK KATI OKSİT YAKIT PİLİ
E_{oc} (V)	1.031	1.01
$r(k\Omega cm^2)$	2.45×10^{-4}	2.0×10^{-3}
$A(V)$	0.03	0.002
$m(V)$	2.11×10^{-5}	1.0×10^{-4}
$n(cm^2 / mA)$	8×10^{-3}	8×10^{-3}

Bu denklem, yakıt pillerinin sonuçlarına uyan en sade ve en mükemmel denklemdir. Grafik hesaplayan yada MATLAB gibi programlar ile MS EXCEL gibi tablo çizebilen programlarda bu denklem kolaylıkla modellenilebilir. Buna rağmen logaritmik modelin, özellikle sıfıra yakın düşük akımlarda çalışmadığı unutulmamalıdır. Örneğin, *şekil 2.8* 'deki grafiği elde etmek için aşağıdaki MATLAB programı kullanılabilir.

$$Eoc=1.031, A=0.03, r=0.000245, m=2.11E-5, n=0.008$$

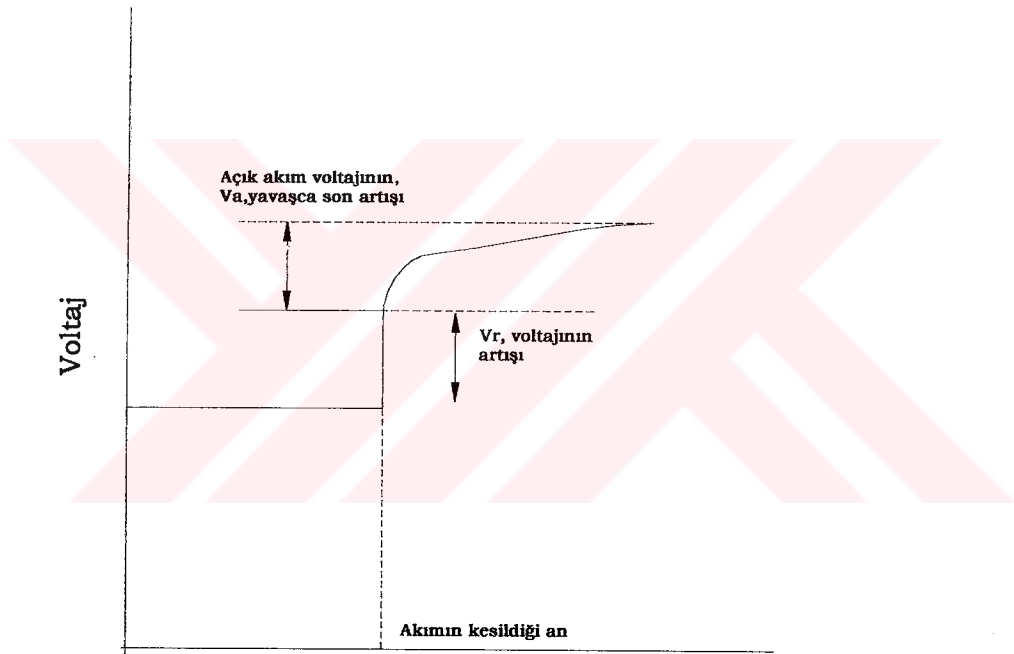
$$i=linspace(1,1000,200)$$

$$v=Eoc - r*i - A*\log(i) - m*\exp(n*i)$$

$$plot(i,v)$$

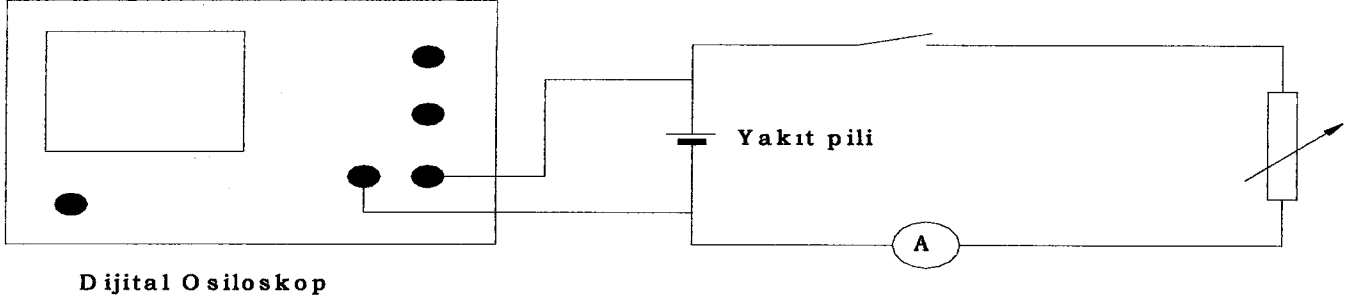
2.8.8 Farklı Tersinmezliklerin Ayrılması

Akım engelleme tekniği, literatürde yakıt pilinde polarizasyonların ölçülmesi için kullanılan metotlardan biridir [38]. Bu teknik standart - ucuz bir elektronik donanım kullanılarak yapılmaktadır. Konsantrasyon ya da kütle taşınımı, aşırı voltajın ihmal edildiği yerde pilin akım sağladığı düşünölmektedir. Ohmik kayıplar ve aktivasyon aşırı voltajı da bu durumda voltaj düşüşüne sebep olmaktadır. Buna rağmen ohmik kayıplar hemen sıfıra düşecektir. Yük aniden pilden kesildiğinde voltajdaki değişiklik *şekil 2.13* 'deki gibi olmaktadır.



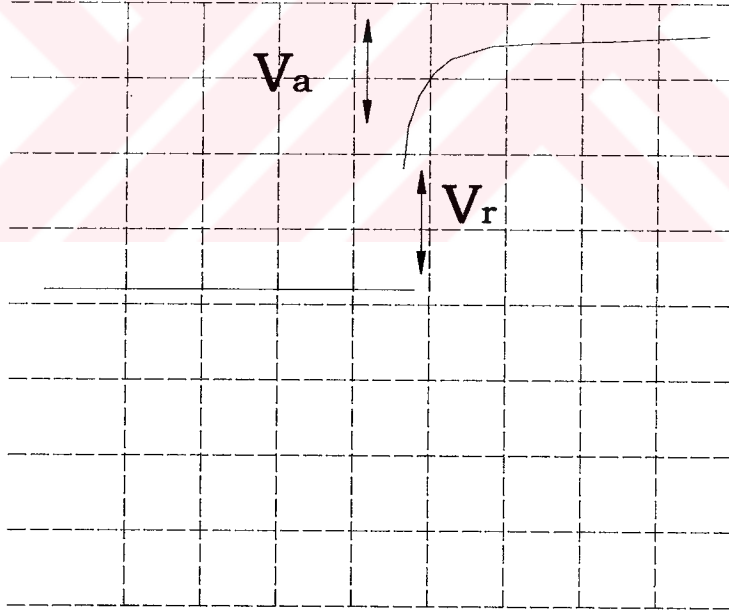
Şekil 2.13- Yakıt pili için, akım kesildikten sonra; voltajın zaman göre grafiği

Basit devrenin bu akım engelleme metodu *şekil 2.14* 'de görölmektedir. Bu metotla anahtar kapatılmakta ve yüklü rezistans akım yoğunluğu istenilen değere kadar ayarlanmaktadır. Osiloskobun, zaman değeri ayarlanmakta ve sonra yük rezistansı kapatılmaktadır. Bu işlem sonunda Vr ve Va voltajları ekrandan okunur. Metot basit olduğu halde, nicel sonuçları incelerken dikkat edilmelidir.

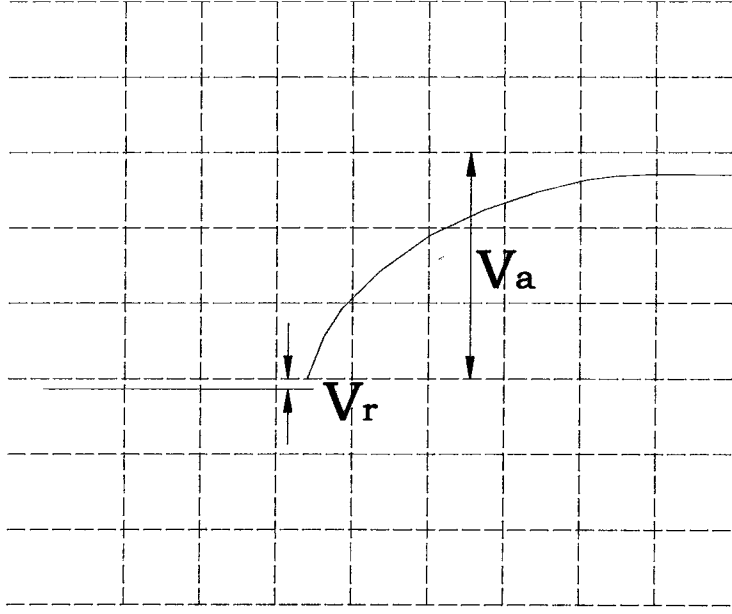


Şekil 2.14-Akım kesme testi için basit bir yakıt pili devresi

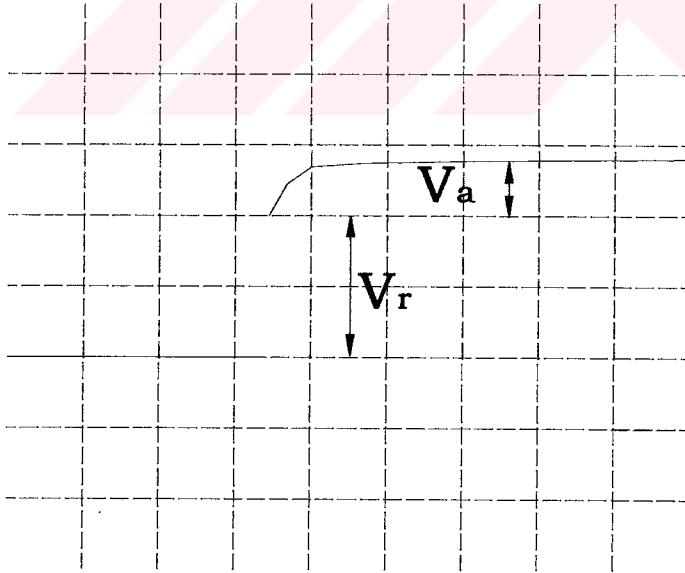
Farklı tipteki yakıt pilleri için, kapasiteye bağlı olarak, osiloskobun zaman ayarı farklıdır. Üç adet akım engelleme testinde uygulandığı gibi.



Şekil 2.15-Düşük sıcaklıklı, çevre basıncında çalışan hidrojen yakıt pili için akım kesme testi. Ohmik ve aktivasyon voltaj düşüşleri küçüktür.(zaman dilimi 0.2 s/div , $i=100 \text{ mA/cm}^2$)



Şekil 2.16- Doğrudan metanol yakıt pili için akım kesme testi İki elektrotta yüksek bir aktivasyon aşırı voltajı mevcuttur. Sonuç olarak aktivasyon aşırı voltajı, ohmik voltajdan daha yüksektir.(zaman dilimi 2 s/div , $i=10 \text{ mA/cm}^2$)



Şekil 2.17- 700 °C'de çalışan katı oksit yakıt pili için akım kesme testi. Voltajdaki bu geniş ve uzun artış, bize voltaj düşüşünün ohmik kayıplardan oluştuğunu göstermektedir. (zaman dilimi 0.02 s/div , $i=100 \text{ mA/cm}^2$)

Akım engelleme testi, özellikle tek hücreli piller ve küçük yakıt pili yığınları için yapılması kolaydır. Büyük pillerde yüksek akımlar problem olmaktadır. Akım engelleyiciler ve elektriksel öz direnç spektroskopisi, yakıt pili tersinmezliklerini ölçmek için kullanılmaktadır.

Şekil 2.15, şekil 2.16 ve şekil 2.17 de akım engelleyici metot testlerinin sonuçları görülmektedir. Bunlar farklı yakıt pillerindeki voltaj düşüşlerinin önemlerini, niteliksel olarak açık bir şekilde göstermektedir. Osiloskoplar düşey eğrileri göstermedikleri için *Şekil 2.13'* den farkı görülmektedir ve V_r 'nin grafiği düşey çizgiye benzemektedir. Bu testler üç farklı tipteki yakıt pili için yapılmıştır. Her durumda da, akım yoğunluğu kesinlikle farklı olduğu halde toplam voltaj düşüşü yaklaşık aynıdır.

Bu üç örnek yakıt pilinde voltaj düşüşlerinin sebepleri iyi bir şekilde özetlenmektedir. Konsantrasyon ve kütle taşınım kayıpları sadece yüksek akımlarda önemli olup, iyi dizayn edilmiş bir yakıt pili sisteminde iyi bir yakıt ve oksijen miktarıyla çok küçük olmaktadır.

Düşük sıcaklık hidrojen yakıt pillerinde de, katottaki aktivasyon aşırı voltajı önemli olup, özellikle düşük akımlarda, ohmik kayıplarda önemlidir. Metanol gibi yakıtlar kullanan yakıt pillerinde, hem anot hem de katotta önemli bir aktivasyon aşırı voltajı meydana gelmektedir. Bu durum aktivasyon aşırı voltajı her zaman baskın olduğunu göstermektedir, (*şekil 2.16*). Başka bir deyişle yüksek sıcaklık pillerinde aktivasyon aşırı voltajı *şekil 2.17'*de görüldüğü gibi ohmik kayıplardan daha az bir önem sahiptir.

BÖLÜM III

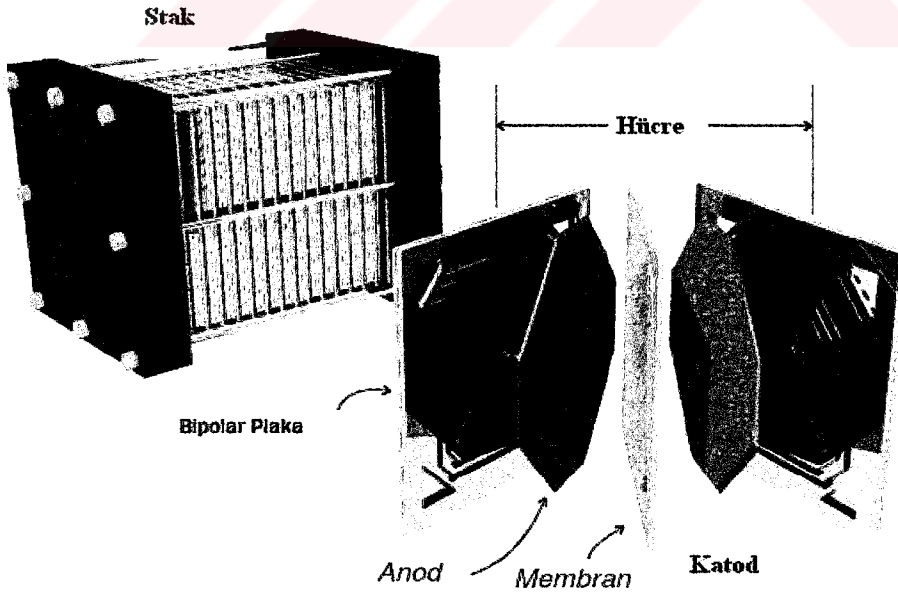
ÇİFT KUTUPLU PLAKALAR

3.1 Çift Kutuplu Plakalar ve Mekanik Özellikleri

Tipik bir Doğrudan metanol kullanan yakıt pili, *Şekil 3.1* de gösterilmiştir. Yakıt pili temel olarak membran, anot ve katot katalizör tabakaları, sızdırmazlık elemanları ve çift kutuplu plaka (çift kutuplu plaka)dan oluşan tek hücre ve bu hücrelerin birleştirilmesinden oluşan staktan oluşmaktadır. Çift kutuplu plaka ancak birden fazla hücrenin birleştirilmesi durumunda hücreleri birleştirmek amacıyla kullanılmaktadır.

Çift kutuplu plakaların sistem içindeki görevleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Yakıt ve oksitleyicinin hücre içindeki dağılımını sağlamak
- Hücre içindeki suyun kullanımını yönetmek
- Tek hücrelerin yığınlardan ayrılmasını sağlamak
- Oluşan akımın hücreden taşınımını sağlamak
- Isı dağılımını yönetmek



Şekil 3.1 Doğrudan yakıt pili stak ve hücresi

Çizelge3.1 Çift kutuplu plakaların fiziksel ve kimyasal özellikleri

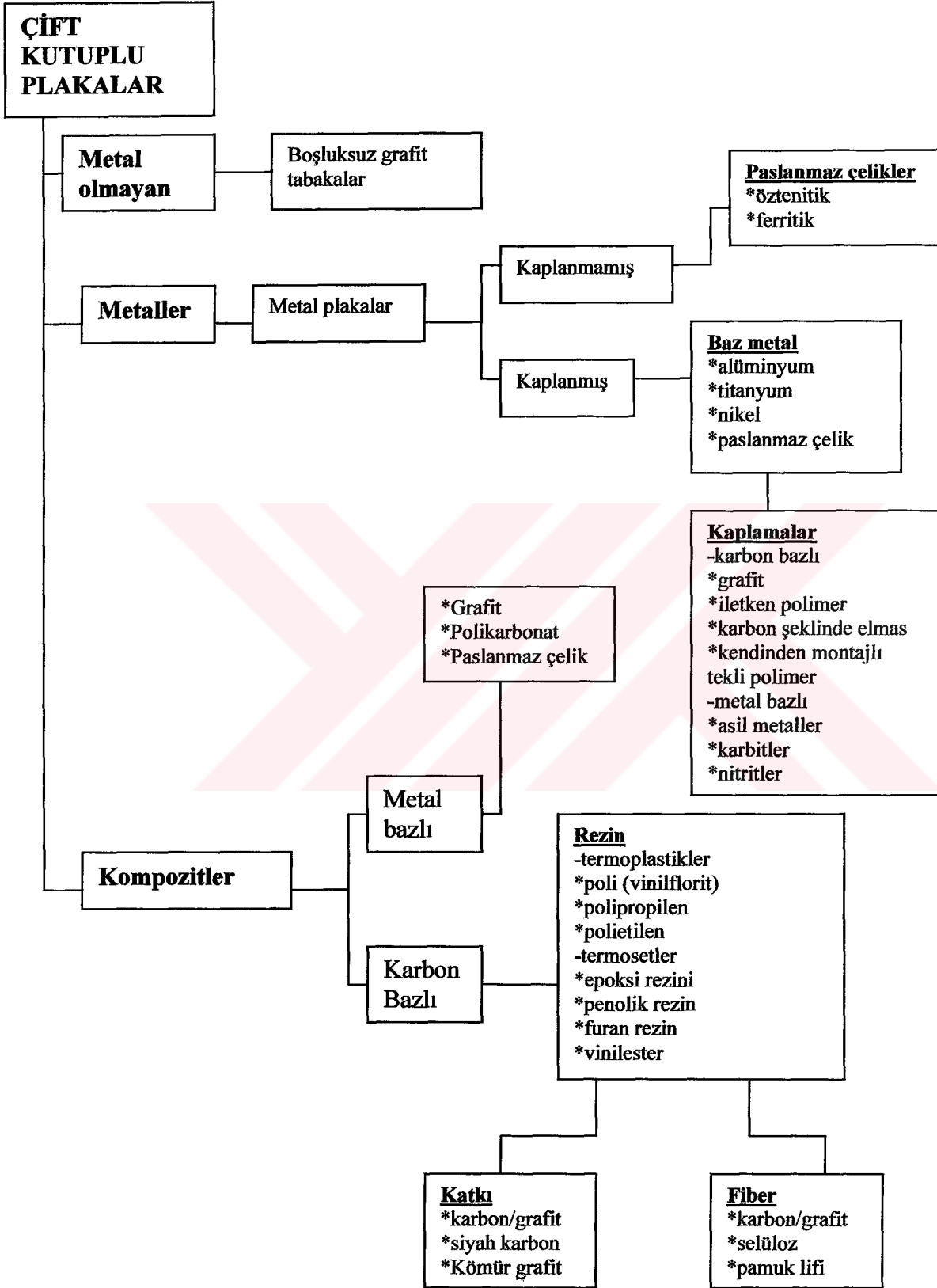
FONKSİYONLAR	FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLER
Kalan gazların yakıtların ve aynı zamanda artık gaz ve sıvıların dağıtım ve yönetimi	H ₂ geçirgenliği (kuru ve boşluksuz plakalarda), balon basıncı (ıslak ve boşluklu plakalarda) ve korozyon dayanımı
Elektrik akımının iletilmesi	Elektrik iletkenliği
Isı dağılımının sağlanması	Isı iletkenliği
Yığınlardaki tekli hücrelerin ayrılmasını sağlamak	Basma dayanımı

Broup ve Vanderborg [39] ve Metha ve Cooper [40] yaptığı araştırmalar sonucu bir çift kutuplu plakanın etkin bir şekilde PEM yakıt pilinde veya Doğrudan Metanol Yakıt Pilinde kullanılabilmesi için aşağıdaki fiziksel özelliklere sahip olması gerektiğini ifade etmişlerdir.

- Elektrik iletimi: tabakanın dayanımı $< 0.01 \Omega cm^2$
- Termal iletkenliği: olabildiğine yüksek
- Hidrojen gaz geçirgenliği : $< 10^{-4} cm^3 / scm^2$
- Korozyon hızı: $< 0.016 mA / cm^2$
- Basma dayanımı: $> 22lb / in^2$
- Yoğunluk : $< 5gr / cm^2$

Çizelge 3.2 PEM yakıt pillerinde kullanılan çift kutuplu plakaların hammaddelerinin

Sınıflandırılması



- Metal dışı malzemeler: boşluksuz grafitler/ elektro grafit
- Metaller: kaplanmış – kaplanmamış
- Kompozitler: polimer karbon – polimer metaller

Daha ayrıntılı sınıflandırma *Tablo 3.2* 'de verilmiştir.

3.2 Çift Kutuplu Plakaların hammaddeleri

Bu bölümde literatürde ve ilgili firmaların broşür ve web saflarından elde edilen bilgilerle çift kutuplu plakalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri özetlenmiştir.

3.2.1 Boşluksuz grafitler

Özellikle yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ve hafifliği nedeniyle grafitler çift kutuplu plaka malzemesi olarak en çok kullanılan malzemelerdir. Grafit ayrıca metanolun ve oksijenin korozif ortamında kimyasal stabilitesini ve mükemmel elektrik ve ısı iletkenliğini korumaktadır. Grafitin en zayıf yanı düşük mekanik mukavemetidir. Ayrıca grafitin işlenmesi de kırılğanlığı nedeniyle çok zordur. Grafitin zayıf özelliklerini geliştirmek için genellikle içine polimer malzeme ilave edilerek proses edilmektedir. Polimerik malzeme mekanik özellikleri iyileştirmek ile beraber elektrik ve ısı iletkenliğini düşürmekte aynı zamanda çalışma sıcaklığını da sınırlamaktadır.

3.2.2 Metaller

Metaller yüksek elektrik ve ısı iletkenlikleri, mükemmel mekanik mukavemet ve rijitlikleri ile çift kutuplu plakalar için en uygun malzemeler arasındadır. Ayrıca metallerin kolay işlenebilirliği özellikle akış kanallarının açılmasında büyük kolaylıklar sağlamakta ve üretim maliyetlerini önemli ölçüde düşürmektedir. Fakat çift kutuplu plakalar genelde pH 2-3 ve 80 °C'de çalıştığından, metal plakaların korozyon ve çözülmeye karşı eğilimleri vardır. Çözülmüş metal iyonları PEM yakıt pili membranlarının deforme olmasına aynı zamanda iyonik iletkenliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca metaller metanol ve oksijenli çalışma ortamında kolayca korozyona uğramaktadır. Çift kutuplu plakalar üzerindeki korozyon tabakası elektrik ve ısı özelliklerin zayıflamasına neden olmaktadır. Bütün bu

bilgiler ışığında iki tip metal tabaka çeşidi incelenmiştir. Aşağıda literatürde en çok kullanılan metal malzemeler özetlenmiştir. Bu malzemeler kaplanmış ve kaplanmamış metalik malzemeler olarak iki grup altında incelenmiştir.

3.2.2.1 Kaplanmamış Metaller

Paslanmaz çelikler bu kategoride tek dikkat çekici malzemedir. Bunun nedeni sahip olduğu yüksek kimyasal dayanımını ve düşük gaz geçirgenliğinin yanı sıra çok geniş bir seçim aralığı ve çeşitliliği olması, büyük üretimlere uygulanabilir ve düşük maliyetli olmasıdır.

Metalik çift kutuplu plaka kullanımında başlıca problemler plakanın indirgeyici ve yükseltgen yakıt pili çalışma ortamında korozyon uğraması ve korozyon tabakasının zamanla artışı ve yüzeyde oluşan tabakanın elektrik ve ısı iletkenliği olumsuz olarak etkilemesidir. Bu paslanmaz çelik adayları test edilmiştir ve çift kutuplu plaka olarak tarafından kullanılmıştır. Birçok paslanmaz çelik çift kutuplu plaka malzemesi olarak Makkus ve ark., [41]; Davies ve ark., [42] ; Davies ve ark. [43] tarafından incelenmiş hem östenitik ve ferritik yüksek krom alaşımlı paslanmaz çeliklerin çift kutuplu plaka yapımı için uygun olduğu ve AISI 446'nın temas dayanımında bazı iyileştirmeler yapmak gerektiğini tespit etmişlerdir.

Wang ve ark., [44-45] ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarındaki çalışmalarını paslanmaz çeliklerin çift kutuplu plaka malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

3.2.2.1 Kaplanmış Metaller

Alüminyum, paslanmaz çelik, titanyum ve nikel metalleri; çift kutuplu plaka imalatında kullanılan metalik malzemelerdir. Fakat bu malzemeler metanol ve oksijen bulunan ortamda sıcaklığında etkisiyle korozyona uğramaktadır. Korozyonun önlenmesi için metalik çift kutuplu plakalar, koruyucu bir kaplama malzemesi ile kaplanmaktadır. Kaplama için kullanılacak malzemeler iletken ve taban metale iyice yapışmış olmalıdır. Fakat bu yapışmanın taban metale zarar vermemesi gerekmektedir. Aynı zamanda baz metalin termal genişleme kat sayısı ve kaplamanın termal genişleme kat sayısı; kaplamadaki mikro boşlukların ve mikro çatlakların engellenmesi için mümkün oldukça birbirine yakın olmalıdır.

Karbon bazlı ve metal bazlı olmak üzere iki çeşit kaplama üzerinde çalışılmıştır. Karbon bazlı kaplamalar; grafit iletken polimer, karbon benzer elmas ve organik kendinden montajlı tekli polimerlerdir. Platin, altın ve gümüş gibi değerli metaller; metal nitrit ve metal karbitler de

kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. *Tablo 3.3* 'de metalik malzemeler ve uygun kaplama malzemesi tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 3.3 Metalik çift kutuplu plakalarda kullanılan kaplama malzemeleri

KAPLAMALAR	METALİK MALZEME			
	ALÜMİNYUM	PASLANMAZ ÇELİK	TİTANYUM	NİKEL
İletken polimer	Uygun değil			
Karbon gibi elmas	Uygun değil			
Altın	x			
Grafit plaka	x		x	x
Grafit tabaka	x	x	x	x
İndiyum tin oksit		x		
Kurşun oksit		x		
Organik polimer	Uygun değil			
Silikon karbit		x		
Titanyum-alüminyum	x			
Titanyum nitrit				x
Oksitler		x		
Kromyum nitrit				Ni/Cr

Wind ve ark. [46] altın kaplama yapılmış 316 L paslanmaz çelik ile imal ettikleri çift kutuplu plakaların, performansının grafit ile imal edilmiş çift kutuplu plakalara çok yakın olduğunu ifade etmiştir. Lee ve ark. [47] ise 316 L paslanmaz çeliğe uygun kaplama yapmak için elektro kimyasal işlemi tavsiye etmiştir.

3.2.3 Polimer Kompozit Tabakalar

Polimer kompozitler, çift kutuplu plakaların malzemelerine alternatif olarak önerilmektedirler. Polimer kompozitler polimer malzeme ve grafitten oluşacağı gibi, polimer malzeme, metalik malzeme ve grafitten de oluşabilmektedir. Kompozitler ağırlıkça hafif ve herhangi bir ölçüyü elde etmek için kalıplama özelliğine sahiptirler. Bu özellikler kompozitleri PEM yakıt pilleri ve direkt metanol yakıt pilleri için cazip hale getirmiştir.

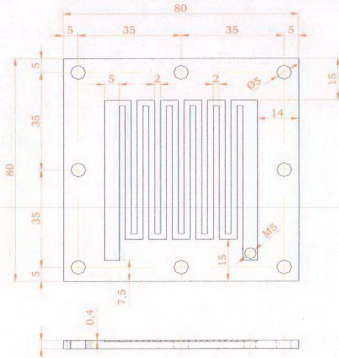
Los Alamos Amerikan Ulusal laboratuvarlarında [48] geliştirilen metal bazlı kompozit çift kutuplu plaka; gözenekli grafit, polikarbonat plastik ve paslanmaz çelikten üretilmiştir. Gözenekli grafit plakalar üretmek, gözeneksiz grafit plaka üretmekten daha ucuz ve kolaydır. Paslanmaz çelik konstrüksiyon da rijitliği sağlarken grafitte korozyona karşı dayanımını sağlamaktadır. *Tablo 3.4* 'de kompozit çift kutuplu plakalarda kullanılan katkı maddeleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.4 Çift kutuplu plakalarda kullanılan karbon bazlı hammaddeler

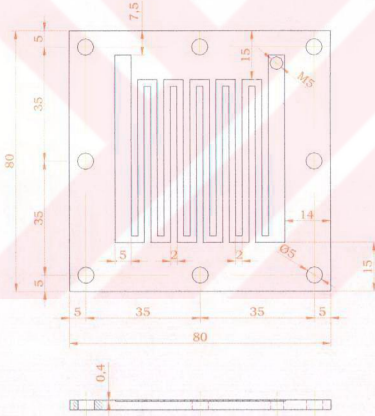
REZİN	KATKI	FİBER
Poli (vilinilflorit)	Karbon/grafit parçaları	
Poli (vilinilflorit)	Karbon/grafit parçaları	Karbon/grafit fiber
Polypropilen	Şiyah karbon, grafit tozu	
Epoksi ve amin sertleştiricisinin karışımı	Grafit tozu	
Penilil-adelit çözeltisi veya novalak	Grafit tozu	Grafit fiber
Penilil-adelit çözeltisi veya novalak	Kömür-grafit parçaları	
Reichold 24-655 penolik rezin	Grafit tozu	Selüloz fiber (suni ipek olmayan ve selüloz asetat)
Penol rezin veya fenolik rezin	Grafit tozu	Selüloz fiber (suni ipek olmayan ve selüloz asetat)
Penolik rezin		Karbon fiber (PAN tabanlı)
Vinilester	Grafit tozu	Pamuk lifi (grafit /karbon, cam, pamuk ve polimer)
Vinilester	Grafit tozu	

3.3 Çift Kutuplu Plaka Tasarımları

Bu çalışmada iki farklı çift kutuplu plaka tasarım yapılmıştır. Bu tasarımların ilkinin teknik resimleri *şekil 3.2* ve *şekil 3.3* 'de verilmiştir.



Şekil 3.2 İlk Tasarımın Alt Parçası



Şekil 3.3 İlk Tasarımın Üst Parçası

İkinci tasarımın teknik resimleri ise *şekil 3.4* ve *şekil 3.5*' de verilmiştir.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneysel Düzenek

Yakıt pili çeşitleri içinde;

- Basit yapısı
- Yüksek verimi
- Çevre dostu çalışma özellikleri
- Reformlama ünitesine ihtiyaç duyulmaması
- Metanolün kolay depolanabilir olması
- Metanolün normal atmosferik koşullarda sıvı olması
- Metanolün kolay bir şekilde hidrojene ayrışması
- Metanolün enerji yoğunluğunun, mevcut pil teknolojisinde en yüksek teknolojiye sahip lityum-iyon pillerinden 4 kat daha fazla olması

CO₂ indirgeme basamaklarına ihtiyaç duyulmadan metanolün doğrudan beslendiği Direkt metanol yakıt pilleri gelecekte de en çok kullanım alanı bulacağına inanıldığı için günümüzde üzerinde en çok çalışma yapılan yakıt pili olmuştur.

Doğrudan metanol kullanılan yakıt pillerini cazip kılan özelliklerinin yanında elbette çözülmeye çalışılan bazı problemler de vardır. Bunlardan biri membranın proton iletkenliğinin yüksek olması için gözenekli yapıda olmasından kaynaklanan bir miktar yakıtın anottan katoda geçip katotta zehirlenmelere sebep olmasıdır. Literatürde farklı membranların kullanılmasıyla ya da günümüzde en yaygın olan Nafion membrana farklı malzemelerin eklenmesiyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır.

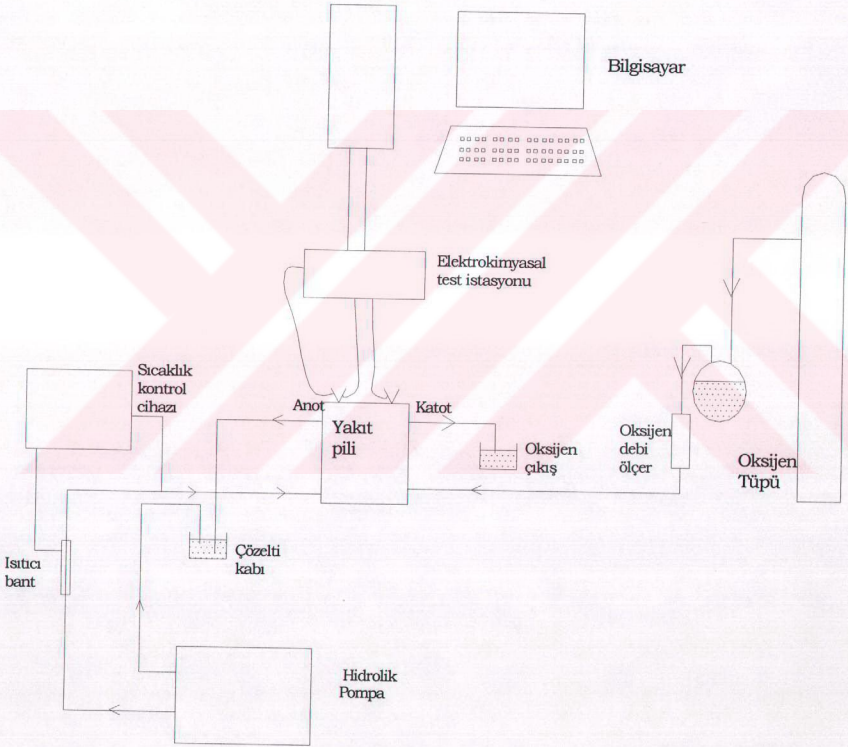
Direkt metanol yakıt pillerinde pil performansı üzerinde etkili olan bir başka önemli nokta ise, düşük hızda metanol elektro katalitik oksidasyonuna sebep olan düşük anot elektro-katalitik aktivitesidir. Bunun için en uygun katalizörün seçimi oldukça önemlidir. Bugüne kadar elektrot malzemelerinin bileşiminde farklı metaller kullanılarak direk metanol uygulamaları için en uygun katalizörlerin bulunması üzerine literatürde birçok deneysel çalışmaya rastlamak mümkündür.

Bu deneysel çalışmada ise;

- Sıcaklık
- Metanol debisi
- Oksijen debisi
- Metanol konsantrasyonu

Parametrelerinin direkt metanol yakıt pili performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan düzeneğin Şekil 4.1’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1 -Deneysel düzeneğin şematik resmi

Yakıt pili sistemi içten dışa doğru; 10x10 cm Nafion 117 membran üzerine preslenmiş 5x5 cm Pt-Ru anot katalizöründen ve membranın diğer yüzüne preslenmiş 5x5 cm Pt katot katalizöründen oluşan iki elektrot, bu iki elektrotun üzerine konulmuş Pt-Ru tarafında daha yoğun karbon örtüleri, bu iki karbon örtüye temas eden altın kaplanmış Ni akım toplayıcılar, bu akım toplayıcılarından sonra gelen iki adet sızdırmazlık elemanları ve bütün bunların bir arada durmasını sağlayan bölüm 3'de bahsedilen iki adet soğuk haddelenmiş CuZn37 (Ms63) malzemeden imal edilmiş piring plakalardan oluşmaktadır.

Yakıt pilinin anot ve katot tarafına çapraz altı-üstlü metanol ve oksijen giriş ve çıkışlarını sağlayan delikler açılmıştır. Metanolün sistem içinde devir-daim yapmasını sağlayan bir hidrolik pompa kullanılmıştır. Pompaya metanol solüsyonun beslenmesi; pompanın emiş hortumu aracılığıyla 500 ml'lik bir cam kaptan yapılmakta olup, pompanın çıkış hortumuyla da sistemin metanol geçişini sağlayan paslanmaz çelik borusuna verilmektedir. Sisteme giren metanolün kullanılmayan miktarı da yakıt pilinin anot tarafının üst çapraz deliğine bağlı şeffaf bir boru ile yine çözelti kabına geri dönmektedir.

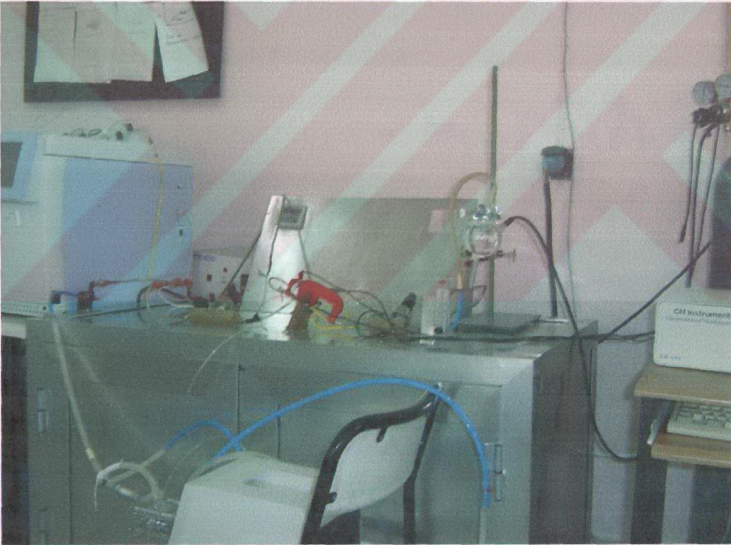
Sıcaklık parametresinin, yakıt pili performansı üzerindeki etkisini incelemek için Protherm marka bir sıcaklık kontrol cihazı kullanılmıştır. Sistemin metanol beslenen anot tarafının ısınmasını sağlaması için, sıcaklık kontrol cihazına bağlı bir ısıtma bandı kullanılmış ve bu bant metanol geçişinin sağlandığı paslanmaz çelik boru üzerine dolandırılmıştır.

Yakıt pilinin anot ve katot tarafındaki akım toplayıcı ızgaralara temas eden iki küçük bakır levha yakıt pili üzerine monte edilmiştir. Bu levhalar üzerine kırmızı ve beyaz uçlu akım toplayıcılar anot tarafına, yeşil uçlu akım toplayıcı ise katot tarafına tutturulmuştur. Akım toplayıcı bu uçlardan okunan akım ve voltaj değerleri CH elektrokimyasal test istasyonu aracılığıyla bilgisayara gönderilmektedir. Test istasyonunun kullandığı program aracılığıyla sıcaklık, metanol konsantrasyonu, oksijen ve metanol debisi parametrelerinin değişimi ile elde edilen voltaj-akım ve voltaj-zaman grafiklerinin çizimi *Şekil 4.2'* de görüldüğü gibi bilgisayarda gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.2 Grafik ve deney datalarının alınması

İncelenen parametreler sonucu elde edilen voltaj-akım grafikleri için test istasyonunun kullandığı programda dairesel voltaj parametreleri olarak en yüksek voltaj değeri 1V, scan rate:0.01, hassasiyet (A/V):0.1 olarak seçilmiştir. Voltaj-zaman grafikleri için ise açık devre voltajı-zaman grafikleri tekniği seçilmiş olup grafikler bilgisayarda 200sn'de çizilmiştir. Deney düzeneğinin fotoğrafları Şekil 4.3'de belirtilmektedir.



Şekil 4.3 Deney Düzeninin fotoğrafları

4.2 Deneinin Yapılışı

Deneyde kullanılan sıvı yakıt $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{sulu})}$ çözeltilisidir. Deneylerimiz %10-%20-%40 olmak üzere üç farklı konsantrasyon aralığında gerçekleştiğinden üç farklı çözelti hazırlanmıştır. 500ml'lik kap içerisinde hazırlanan çözeltilerin homojen olabilmesi için manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 10 dakika süreyle karıştırılarak çözüldürülmüştür. Her konsantrasyon değeri için sırasıyla 27-35-40°C sıcaklıkta , her sıcaklık değeri için de 2-3-4-5ml/dk metanol debilerinde değişen ve 30-40-50-60 ml/dk oksijen debilerinde deneyler yapılmıştır. Toplam 288 deney yapılmış olup elde edilen grafiklerin 144 tanesi voltaj-zaman, 144 tanesi de voltaj-akım grafikleridir. 35 ve 40°C sıcaklıklarda yapılan deneyler için manyetik ısıtıcı kullanılmıştır.

İlk deneyde oda sıcaklığında 2 ml/dk metanol debisinde sırasıyla 30-40-50-60 ml/dk oksijen debilerinin değişimi incelenmiştir. Debi değeri hidrolik pompadan ayarlandıktan sonra pompanın emiş hortumu aracılığıyla emilen metanol solüsyonu sistemin anot tarafının paslanmaz çelik borularına ilerlemektedir. Yakıt pilinin anot tarafının altından giriş yapan sulu metanol çözeltisi yoğun karbon presli Pt-Ru anot katalizörü üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve metanolün parçalanması sonucunda ürün olarak protonlar, elektronlar ve CO_2 oluşmaktadır. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip Nafion 117 zardan geçerek katoda geçmektedir. Yakıt pilinin katot tarafına ise oksijen tüpünden beslenen oksijen, oksijen debi ölçer aracılığıyla incelenecek olan değere ayarlanıp, su dolu nemlendirici kaptan geçerek istenilen debide oksijenin yakıt pilinin katot tarafının alt kısmından sisteme giriş yapması sağlanmaktadır. Yakıt pilinin karbon presli katot katalizörüne beslenen oksijen, katoda geç eden protonlarla reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan H_2O , su buharı şeklinde olup yakıt pilinin katot tarafının üst kısmından sistemden uzaklaşmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller yakıt pilinin akım toplayıcı ızgaraları üzerinde elektrik üretilmesini sağlamaktadır. Deney setimizde anot ve katot bölgelerinde bulunan bu ızgaralara temas edecek şekilde iki bakır levha monte edilmiş olup bu levhalar üzerinden akım toplayıcı uçlar aracılığıyla alınan akım ve voltaj değerleri elektrokimyasal ölçüm istasyonuna iletilmektedir. CI elektrokimyasal ölçüm istasyonunun okuduğu akım ve voltaj değerleri ile bilgisayar üzerinden voltaj-akım ve voltaj-zaman grafikleri çizilmektedir.

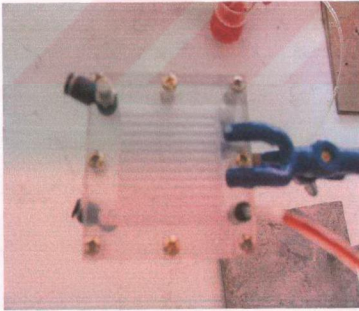
Oda sıcaklığı dışında yapılan 35-40°C sıcaklık deneyleri için ise kullanılan sıcaklık kontrol cihazına bağlı bir ısı bandı sistemin anot tarafındaki metanol solüsyonu geçen çelik borular üzerine dolandırılmıştır. Bunun haricinde de çözelti kabındaki metanol solüsyonu da bir

manyetik ısıtıcı yardımıyla istenilen sıcaklığa getirilerek de sistemin daha çabuk stabil hale gelmesi sağlanmıştır.

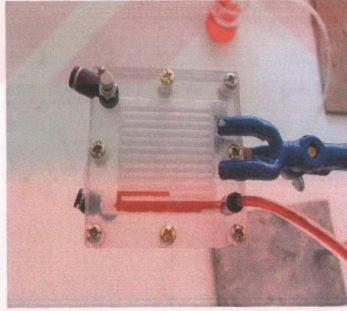
Deney süresince sisteme beslenen metanol solüsyonu sistemde elektrokimyasal reaksiyonlar geçirdikten sonra küçük bir miktar konsantrasyon yoğunluğunu kaybetmektedir. Harcanan metanol oranı çok büyük olmadığı için daha sonraki deneylerde de kullanılmak üzere yakıt pilinin anot bölgesinin üst kısmından sistemi terk etmekte ve bir boru aracılığıyla metanol çözelti kabına dönmektedir.

4.2.1 Çift Kutuplu Plaka Akışının Görüntülemesi

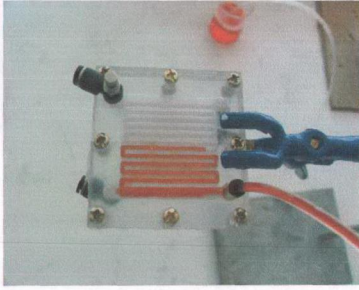
Çok hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pili için etkin çift kutuplu plaka dizaynında en önemli parametrelerden biri akışkanların (yakıt ve hava) tüm elektro katalitik yüzeylere düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bu amaçla dizayn edilen çift kutuplu plakaların önce pleki-glastan birebir prototipleri yapılmış ve sızdırmazlık ve akışkanların nasıl bir yol izlediğini görmek için renkli sıvı ile akış görüntüleme yöntemi kullanılmıştır. Akış görüntüleme sonuçları Şekil 4.4 de verilmiştir. Görüldüğü gibi dizayn edilen akış kanalında akışkan istenilen bölgelere etkin bir şekilde yayılmaktadır.



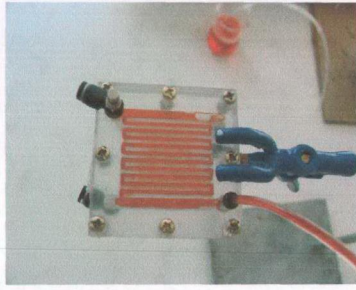
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.4 Akış görüntüleme sonuçları (a) Yakıt pili boş, (b) Akışkan girişi (c) Akışkan kanalların yarısını dolduruyor (d) Hücre tamamen akışkanla dolu

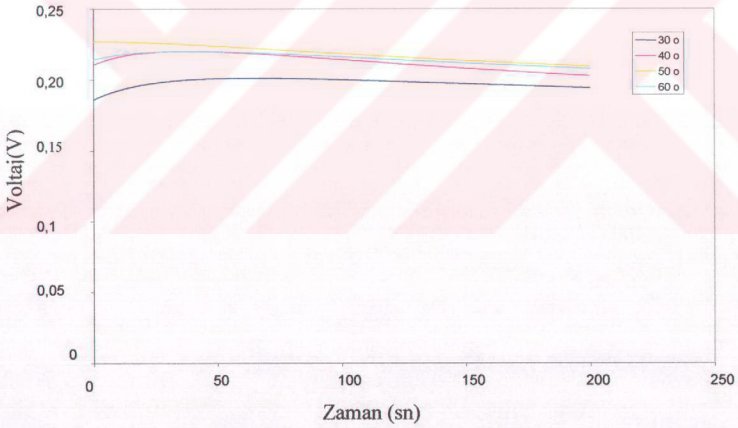
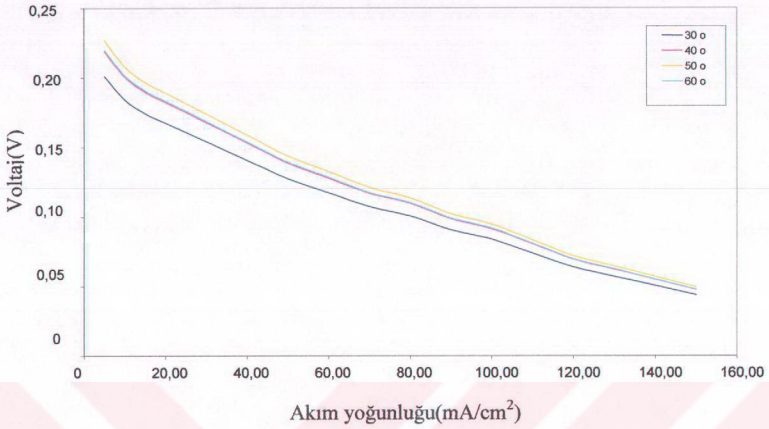
4.3 Deney Sonuçları

Bu tezde ilk olarak metal destek plakalı bir Doğrudan Metanol Yakıt Pili ünitesi imal edilmiş ve bu sistemin performans testleri yapılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde çok hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pili ünitesi için iki kutuplu plaka imal edilmiş ve bu plakalarda akışkan dağılımı akış görüntüleme metoduyla incelenmiştir.

4.3.1 Tek Hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pili Ünitesinin Performans Ölçümleri

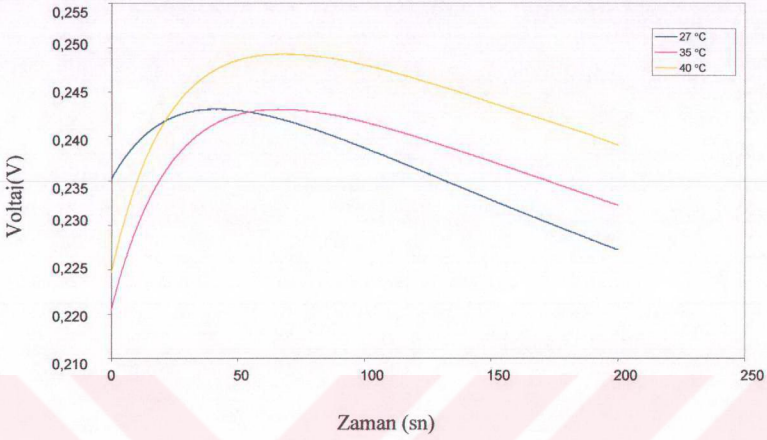
Tek hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pili ünitesinin performansına etki eden sıcaklık, yakıt ve oksitleyici debileri, metanol konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir.

Şekil 4.5 de metanol debisi, metanol konsantrasyonu ve hücre sıcaklığı sabit tutularak oksijen debisinin sistem performansına etkisi gösterilmiştir. Metanol debisi 5 ml/dk, metanol konsantrasyonu %40 ve sıcaklık 40 °C de sabit tutulmuştur. Yakıt pilinin genel karakteristiği tüm oksijen debilerinde literatürde rapor edilen standart voltaj-akım eğrilerine benzemektedir. Voltaj bir önceki bölümde anlatılan kayıplardan dolayı akım yoğunluğu arttıkça düşmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi belli bir oksijen debisine kadar sistem performansında bir artış olmuş fakat özellikle 50 ml/dak oksijen debisinden sonra performansta düşüş meydana gelmiştir. Bu durum akışın çok hızlı olması nedeniyle katalitik yüzeylerde reaksiyon için zamanın azalması ile açıklanabilir. Oksijen molekülleri gözenekli yüzeye difüz edemeden güçlü akış nedeni ile yüzeyden süpürülmektedir. Bu sonuç özellikle sisteme optimum hava veya oksijen sağlanmasının önemini göstermektedir.



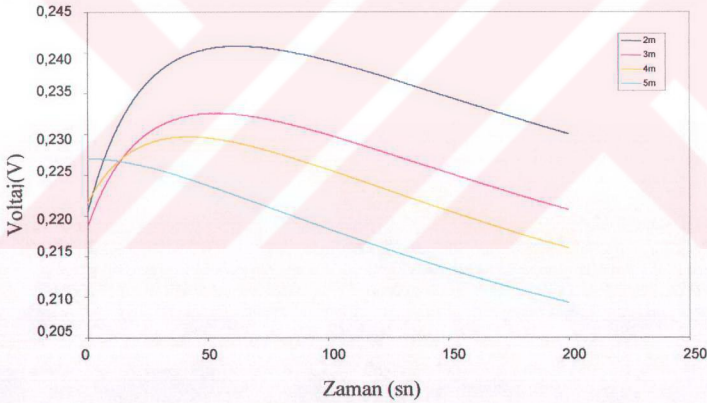
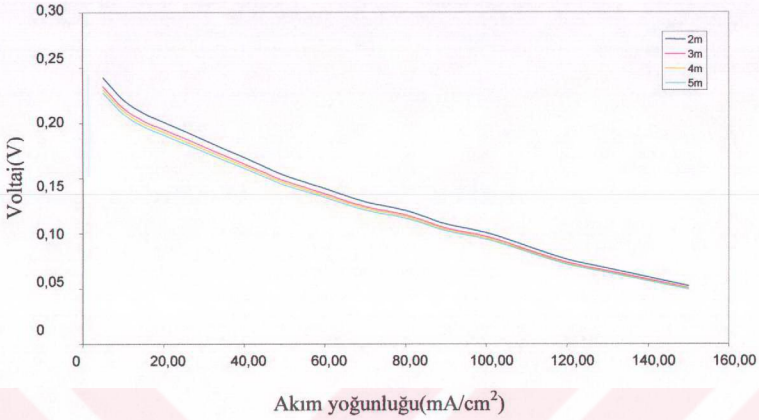
Şekil 4.5 Oksijen debisinin Doğrudan Metanol Yakıt Pili performansına etkisi eğrileri (b) V-t eğrileri

(a) V-I



Şekil 4.6 Metanol sıcaklığının pil performansına etkileri

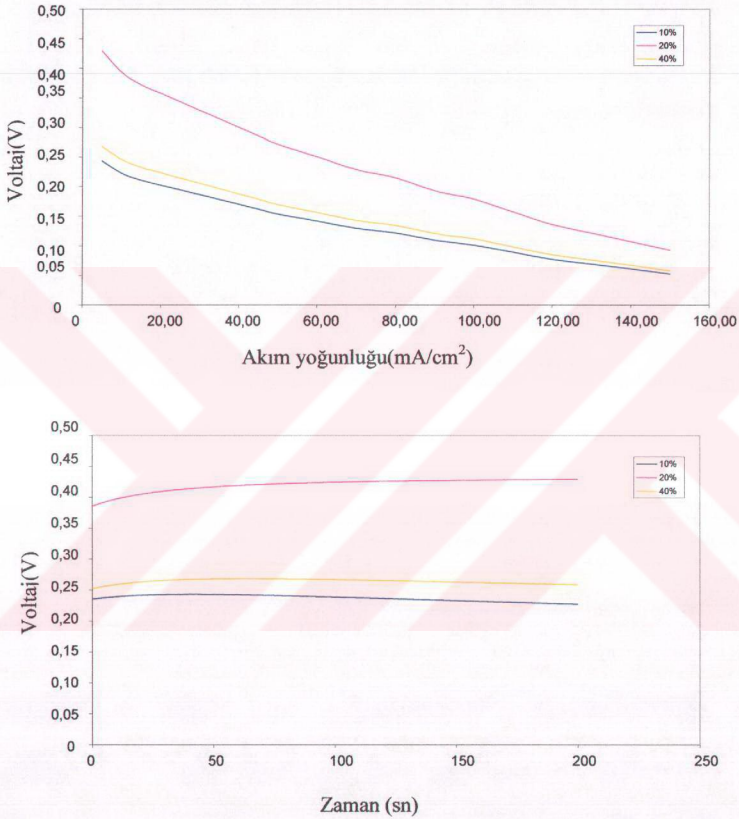
Hücre sıcaklığının pil performansı üzerindeki etkisi Şekil 4.6 da verilmiştir. Metanol debisi 2 ml/dk ,Oksijen debisi 30 ml/dk ve metanol konsantrasyonu da %10 da sabit tutulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi metanolun sıcaklığının artması elektro kimyasal reaksiyonları hızlandırdığı için sıcaklık arttıkça performans artmaktadır. Sistem, elektronik sistemler için düşünüldüğü için sıcaklık 40 °C' nin üzerine çıkarılmamıştır.



Şekil 4.7 Metanol debisinin pil performansına etkileri (a) V-I eğrisi (b) V-t eğrisi

Şekil 4.7 metanol debisinin hücre performansına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada metanol sıcaklığı 40 °C de, oksijen debisi 50 ml/dk ve metanol konsantrasyonu %40 da sabit tutulmuş sadece metanol konsantrasyonu değiştirilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi metanol debisi arttıkça hücre performansı düşmektedir. Bunun nedeni metanol debisi arttıkça anot tarafından katot tarafına geçen kaçak metanol miktarının artması ve buna bağlı olarak lokal kısa

devrelerin artması olarak açıklanabilir. Aynı durum literatürde benzer çalışmalarda da gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8 Metanol konsantrasyonunun pil performansına etkileri (a) V-I eğrisi (b) V-t eğrisi

Bu çalışmada oksijen debisi 30 ml/dk, metanol debisi 2ml/dk ve sıcaklık ise 27 °C de sabit tutulmuştur. Metanol konsantrasyonunun artmasıyla yakıt pili performansının da arttığı bilinmektedir. Ancak belirli bir değerden yukarıdaki metanol konsantrasyonlarında katoda metanol geçişi olduğundan tekrar voltajda düşüş gerçekleşmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metanol konsantrasyonu arttıkça hücre performansı önemli ölçüde düşmektedir.

Konsantrasyon artışı ile hücre performansındaki düşüşü metanol geçişi ile açıklamak mümkündür. Yüksek konsantrasyonlarda anottan katoda geçen metanol miktarı arttığı için katotta metanol oksidasyonu artmakta ve lokal kısa devrelerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum yakıt pilinin performansının önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada doğrudan metanollü yakıt pilleri için çift kutuplu plakalar geliştirilmiş ve geliştirilen plakaların performansı incelenmiştir. Plakalar CuZn37 malzemesinden imal edilmiştir. Pirinç plakalar, altın ile kaplanarak iletkenliği artırılmıştır. Hücre performansı bir elektro-kimyasal test istasyonu ile bilgisayardaki yazılımı ile ölçülmüştür. Deneylerde metanol konsantrasyonu %10-40, hücre sıcaklığı oda sıcaklığı (27 °C) ile 40 °C, metanol debisi 2-5 ml/dk ve oksijen debisi de 30-60 ml/dk arasında değiştirilmiştir.

DeneySEL çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Hücre sıcaklığı pil performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Sıcaklık yükseldikçe verim ve hücre performansı iyileşmektedir. Fakat burada yakıt pilinin kullanılacağı sistem, çalışma sıcaklığının belirlenmesinde önemli rol oynayacaktır. Sıcaklık optimum noktada tutulmalıdır. Taşınabilir elektronik cihazlarda (cep telefonu, mp3'çalar ve diz üstü bilgisayar v.b.) çalışma sıcaklığının yüksek seçilmesi, diğer elektronik devreleri olumsuz etkileyeceği ve kullanım zorluluğu nedeniyle tavsiye edilmemektedir. En iyi yakıt pili performansı 40 °C civarında elde edilmiştir.
- Yakıt pilinde voltaj, akım yoğunluğu artırıldığında hücre içindeki kayıplardan dolayı düşmektedir. Optimum çalışma noktası gücün maksimum olduğu noktaya yakın bölgelerdir. Maksimum güç noktasında voltaj çok düşük olduğu için çalışma voltajı maksimum güç noktası yerine voltaj ve gücün optimum olduğu nokta seçilmelidir.
- Metanol konsantrasyonunun artırılması, reaksiyona girecek yakıt miktarını arttırmasına rağmen ; anottan katoda yakıt geçişi nedeniyle performansı düşürmektedir. Katotta metanol zehirlenmesi olayını gerçekleştirir. Elde edilen deneysel sonuçlar optimum yakıt pili performansı için yakıt konsantrasyonunun 0.5 M olduğunu göstermiştir. Yakıt konsantrasyonunun çok düşük seçilmesi metanol geçişini azaltmakta fakat anoda yeterince yakıt sağlanamaması nedeniyle performansı

düşürmektedir. Ayrıca yüksek metanol konsantrasyonunda, metanol geçişi artığı için performansı düşürmektedir. Düşük metanol konsantrasyonu ise , bu arada daha büyük boyutlarda yakıt deposu ve daha büyük hacimli yakıt pili anlamına gelmektedir. Yakıt pili dizaynında , sisteme bir su deposu yerleştirip bir kartuş vasıtasıyla sadece yakıtı yani metanolü değiştirmek, sistem boyutlarını önemli ölçüde küçültecektir. Ayrıca kimyasal reaksiyonlar sonucu katotta oluşan suda metanolün seyreltilmesi için kullanılması, sistem boyutlarını düşürmeye yardımcı olacaktır..

Doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılan membranın yapısı ve özelliklerinin , pil performansı üzerinde etkisi büyüktür. Membranın proton iletkenliğinin yüksek olması için gözenekli yapıda olması bir miktar yakıtın da anottan katoda geçmesini kaçınılmaz kılmaktadır. Bu verim kaybı; yakıt olarak pile verilen metanolün anot tarafından katot tarafına geçerek katoda metanol zehirlenmesinin oluşmasından ve çalışma verimini olumsuz yönde etkilemesinden meydana gelmektedir.. Bu yakıt geçiş problemini çözmek için doğrudan metanol yakıt pillerine özel membranlar geliştirilmelidir.

Yapılan deneylerde performansı artırdığı belirlenen parametreler ; membran ve katalizörün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle sınırlanmıştır. Dolayısıyla ulaşılabilecek en iyi akım (A) ve voltaj (V) değerleri de sınırlı kalmıştır. Doğrudan metanol yakıt pillerine özel membran ve katalizörlerin geliştirilmesiyle yüksek pil performanslarının elde edilebileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] A.Hermann, T.Chaudhuri, P.Spagnol, International Journal of Hydrogen Energy 30(2005) 1297
- [2] E.Middleman, W.Kout, B.Vogelaar, J.Lenssen, E. de Waal, Journal of Power Sources 118(2003) 44
- [3] A.Heinzel, F.Mahlendorf, O.Niemzig, C.Kreuz, Journal of Power Sources 131 (2004) 35
- [4] A.Müller, P.Kauranen, A. von Ganski, B.Hell, Journal of Power Sources 154(2006) 467
- [5] Mamoru Shibasaki , Toshiaki Yachi , Tatsuo Tani. A new direct methanol fuel cell with a zigzag-folded membrane electrode assembly. Journal of Power Sources 145 (2005) 477–484
- [6] G.Q.Lu, C.Y.Wang, Development of micro direct methanol fuel cells for high power applications Journal of Power Sources 144(2005) 141-145
- [7] Z.Guo, A.Faghri, Development of planar air breathing direct methanol fuel cell stacks Journal of Power Sources xxx (2006) xxx–xxx
- [8] H.Yang, T.S.Zhao, Q.Ye, In situ visualization study of CO₂ gas bubble behavior in DMFC anode flow fields Journal of Power Sources 139 (2005) 79–90
- [9] K.H.Hauer, R.Pothast, T.Wüster, D.Stolten, Magnetotomography—a new method for analysing fuel cell performance and quality Journal of Power Sources 143(2005) 67-74
- [10] S.J.C.Cleghorn, X.Ren, T.E.Springer, M.S.Wilson, C.Zawodzinski, T.A.Zawodzinski, S.Gottesfeld Pem Fuel Cells for transportation and satationary power generation applications Pergamon PII: S0360-3199(97)0016-5
- [11] D.H. Jung, C.H.Lee, C.S.Kim, D.R.Shin, performance of direct metanol polimer electrolyte Journal of Power Sources 71(1998) 169-173

- [12] C.Y.Chen, J.Y.Shui, Y.S.Lee, Development of a small DMFC bipolar plate stack for portable applications *Journal of Power Sources*,xxx (2006)xxx-xxx
- [13] B.R.Padhy, R.G.Reddy, Performance of DMFC with SS 316 bipolar/end plates *Journal of Power Sources* 153(2006) 125-129
- [14] J.C.Amphlett, B.A.Peppley, E.Halliop, A.Sadiq, The effect of flow characteristics and temperature of a direct metanol fuel cell *Journal of Power Sources* 96(2001) 204- 213
- [15] R.Jiang, C.Rong, D.Chu, Determination of energy efficiency for a direct methanol fuel cell stack by a fuel circulation method *Journal of Power Sources* 126(2004) 119-124
- [16] P.Argyropoulos, K.Scott, W.M.Taama, Pressure drop modelling for liquid feed direct methanol fuel cells Part II. Model based parametric analysis *Chemical Engineering Journal* 73(1999) 229 -245
- [17] Hamnett A. And Kennedy B.J.(1998) “ Bimetallic carbon supported anodes for direct methanol air fuel cell”, *Electrochimica Acta*,33,1613-1618
- [18] Hogart M. and Hards G. (1996) “ Direct Metanol fuel cells:Techonogical advences and futher requirements”, *Platinum Metal Rewiew*,40, 150-159
- [19] Hamnett A. (1997) “ Mechanism and electrocatalysis in direct methanol fuel cell” *Catalysis Today*,38, 445-457
- [20] Scott k. Taama W.M. , Argyroloulos P. , amd Sundmacher K. (1999b) “the impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell” *Journal of Power Sources*, 83,204-216
- [21] Dohle H., Scmitz H. Bewer T. , Mergel J., and Stolten D. (2002) “Developepment of a compact 500 W class direct methanol fuel cell stack” *Journal of Power Sources*, 106,313-322

- [22] Dohle H. , Divisek J. and Jung R. (2000) "Process engineering of the direct methanol fuel cell" *Journal of Power Sources*, 86,469-477
- [23] Choi W.C., Kim J.D. and Woo S.I. (2001) " Modifications of proton conducting membrane of reducing fuel crossover in direct methanol fuel cell" *Journal of Power Sources*,96,411-414
- [24] Yoon S.R. ,Hwang C.H., Cho W.I., Oh I-H, Hong S-A and Ha H.Y (2002) "Modifications of polymer electrolyte membrane for DMFC using Pd Films formed by sputtering", *Journal of Power Sources* ,106, 215-223
- [25] Jung D.H., Cho S.Y., Peck D.H., Shin D.R, and Kim J.J. (2002) "performance evolution of Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell" *Journal of Power Sources*, 106, 173-177
- [26] Trivoli V. (1998) "Proton and methanol transport in poly (perfluorosulphonate) membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations", *Journal of the Electrochemical Society*,145(11),3798-3801
- [27] Gieger A.B., Rager t. , Matejcek L. , Schere G.G. , and Wokaun A.(2001) " Radiation grafted membranes for applications in direct methanol fuel cell", *Proceeding of the first European PEFC Forum –Lucerne*, pp. 21-27
- [28] Dimitrova P., Friedrich K., Stimming U., and Vogt B. (2001) " Reast Nafion-based membranes for the methanol fuel cells." *Proceeding of the first European PEFC Forum – Lucerne*, pp. 97-107
- [29] Hamelinck C.N.,and Faaij A.P. (2002) "Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass", *Journal of Power Sources* ,111, 1-22
- [30] Adamson K-A and Pearson P. (2000) " Hydrogen and Methanol; a comparison of safety, economics, efficiencies and emissions" , *Journal of Power Sources* ,86, 548-555

[31] Gottesfeld S.(2002) "Development and demonstration of direct methanol fuel cells for consumer electronics applications ." The Fuel Cell World- proceedings, Lucerne , EFCF, pp 35-41

[32] Ren X. , Zelenay P. , Thomas S.,Davey J. and Gottesfeld S. (2000) "Recent advances in direct methanol fuel cell at Los Alamos National Laboratory", Journal of Power Sources,86,111-116

[33] McDougall A. (1976) Fuel Cells, Macmillan , London ,pp. 37-41

[34] Davides C.W. (1967) Electrochemistry, Newnes, London, p.188.

[35] Appleby A.J. Foulkes F.R (1993) A Fuel Cell Handbook , 2. Ed., Kregier Publishing co., p.22

[36] Kim j., Lee S-M., Srinivasan S. , and Chamberlin C.E. (1995)" Modeling of proton exchahange membrane fuel cell performance with an empirical equation" , Journal of the Electrochemical Society, 142(8),2670-2674

[37] Laurencelle F, Chahine R., Hamelin J., Fournier M., Bose T.K., and Laperriere a. (2001) "characterization of a ballard MK5-E Proton Exchange mebrane stack" , Fuel cells, 1(1),66-71

[38] Lee C.G. Nahoko H., Nishina T., Uchida I., Kuroe S., (1998) " Characterisation of a 100 cm² class molten carbonate fuel cell with current interruption" Journal of the Electrochemical Society, 145(8),2747-2751

[39] Borup RL, Vanderborg NE, Mater Res Soc Symp Proc 1995; 393:151-5

[40] Metha V, Cooper JS.Journal of Power Sources 2003;114:32-53

[41] Makus RC, Janssen AHH, de Bruijn FA, Mallant RKAM. Journal of Power Sources 2000;56:274

- [42] Davies DP, Adcock PL, Turpin M, Rowen SJ. *Journal of Power Sources* 2000;86:237
- [43] Davies DP, Adcock PL, Turpin M, Rowen SJ. *Journal of the Application Electrochemical* 2000;30:101
- [44] Wang H, Sweikart MA, Turner JA. *Journal of Power Sources* 2003;115:243-51
-
- [45] Wang H, Turner JA. *Journal of Power Sources* 2004;128:193-200
- [46] Wind J, Spah R, Kaiser W, Bohm G. *Journal of Power Sources* 2002;105:253-60
- [47] Lee S-J, Huang C-H, Lai J-J, Chen Yu-P. *Journal of Power Sources* 2004;131:162-8
- [48] Los Alamos National Laboratory Home Page.
[http:// www.ott.doe.gov/pdfs/contractors.pdf](http://www.ott.doe.gov/pdfs/contractors.pdf)