

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞRUDAN METANOL YAKIT
HÜCRESİNİN KİNETİK MODELLENMESİ
VE MODELİN DOĞRULANMASI

Zeynep İLBAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE
2011

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞRUDAN METANOL YAKIT
HÜCRESİNİN KİNETİK MODELLENMESİ
VE MODELİN DOĞRULANMASI

Zeynep İLBAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

GEBZE
2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/06/2011 tarih ve 2011/20. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/07/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan zeynep.....BAY.'in tez çalışması Konya.....Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU *Mahmut Bayramoğlu*

ÜYE

: Prof. Dr. Yıldırım ERBİL *Yıldırım Erbil*

ÜYE

: Doc. Dr. Hüseyin DELİGÖZ *Hüseyin Deligöz*

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİNİN KİNETİK MODELLENMESİ VE MODELİN DOĞRULANMASI

YAZAR ADI : ZEYNEP İLBAY

Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi gelecekte alternatif enerji kaynakları arasında yer alacaktır. Bu sebeple, DMYH'nin veriminin artırabilmesi için DMHY'nin optimum çalışma koşulları belirlenmelidir.

Bu çalışmanın ilk kısmında, DMYH'nin incelenmesinde temel durum deney tasarımı yapıldı. Metanol ve hava akış hızı, sıcaklık ve metanol derişimleri değiştirilerek polarizasyon eğrileri çıkartıldı. Sabit akımda çalıştırılan doğrudan metanol yakıt hücresinde metanol derişimi ve yakıt hücresi sıcaklığı değiştirilerek, bu değişkenlerin yakıt hücresi performansına olan etkileri gözlemlendi. Ayrıca membrandan geçen metanol, su ve CO₂ akıları da hesaplandı. Yakıt kullanım verimi, elektrik enerjisi, Faraday verimi ve yakıt verimi ilgili denklemler kullanılarak bulundu. En yüksek yakıt verimliliği 55 °C'de ve 1 M metanol derişiminde elde edildi. Metanol derişimi ve sıcaklık arttıkça, yakıt verimliliğinin azaldığı görüldü. Güç yoğunluğu ile yakıt veriminin doğru orantılı olmadığı da bulundu.

Çalışmanın 2.kısımında, deneyler sırasında yakıt hücresinden numuneler alınarak (sıvı-gaz) kromatografi yöntemiyle metanol ve diğer ara ürünler (formaldehit ve formik asit gibi) tespit edilerek, zamana göre derişimleri hesaplandı. Buradan elde edilen verilerle, üç kinetik şema çıkarılıp, bilinmeyen parametreleri regresyon yoluyla hesaplandı. Kinetik şemaların geçerliliği deney verileriyle doğrulandı. Ayrıca, kinetik şemadan yola çıkarak reaksiyonun mekanizması tahmin edildi.

SUMMARY

TITLE OF THESIS : KINETIC MODEL OF DMFC AND MODEL VALIDATION

AUTHOR : ZEYNEP İLBAY

Direct Methanol Fuel Cell will be one of the alternative energy sources in the future. Therefore, optimum operating conditions of DMFC must be determined to improve the efficiency of DMFC.

In first section of this study, base case design was used while making experimental plan. Polarization curves were drawn by changing methanol and air volumetric flow rates, temperature of fuel cell and concentration of methanol. How the concentration of methanol and the temperature of fuel cell affect on performance of fuel cell at constant current were analyzed. Furthermore, the fluxes of methanol, water and CO_2 through the membran and also fuel utilization efficiency, electrical energy, Faradaic efficiency and fuel efficiency were calculated at constant current. The highest fuel efficiency was found that in the case of 1 M concentration at 55 °C temperature. Increasing of the methanol concentration and temperature of fuel cell, fuel efficiency was decreased. It was also found that the power density is not direct proportional to the fuel efficiency.

In second section of this study, samples were taken from fuel cell and were analysed using chromatographic methods. Concentration of methanol, formic acid and also formaldehyde were calculated with respect to time. Three kinetic schemes were obtained by using these experimental data. Unknown kinetic parameters were calculated via regression. Kinetic schemes were validated by experimental data. Furthermore, reaction mechanism was estimated from kinetic shemes.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince; bilimsel ve akademik rehberliği ve önerileriyle yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na,

Laboratuar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. İbrahim KORKUT'a, Araş. Gör. Ömür ARAS'a, Araş. Gör. Hikmet OKKAY'a, Uzman Başak Temur ERGAN'a, Araş. Gör. İkrime ORKAN'a, Araş. Gör. Meltem KASAPOĞLU'na,

Ayrıca, yüksek lisansım esnasında verdikleri laboratuar olanaklarıyla bana yardımcı olan UNIDO-ICHET ailesinden Dr. Süha YAZICI'ya ve Gülşah YEĞEN'e, İstanbul Üniversitesi'nden Tolga GÜMÜŞOĞLU'na ve Serpil YILMAZTÜRK'e içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
2.GENEL BİLGİLER	2
2.1 Yakıt Hücreleri	2
2.2 Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	4
2.3 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi	7
2.4.1 Polimer Elektrolit Membran	9
2.4.2 Katalizör	11
2.4.3 Gaz Difüzyon Tabakası	12
2.4.4 Çift Kutuplu Plakalar	12
2.4.5 Yakıt Hücresi Yığını	13
2.5 DMYH'nin Çalışma Prensibi	14
2.6 DMYH'nin Uygulama Alanları	14
3. DMYH'NİN TEORİSİ	16
3.1 DMYH'nin Anot Ve Katot Kinetiği	16
3.2 Faraday Yasası ve Faraday Verimi	18
3.3 Teorik Açık Devre Voltajı	20
3.4 Polarizasyon Eğrisi	22
3.5 Membran Boyunca Suyun Taşınım Mekanizması	28
3.5.1 Difüzyon ile Su Taşınımı	29
3.5.2 Elektro-ozmotik Sürüklenme	30

3.5.3 Hidrolik Su Geçişi	30
3.6 Yakıt Hücresinde Reaksiyon Sonucu Oluşan Ürün Miktarları	31
3.6.1 Anotta Oluşan Karbondioksit Miktarı	31
3.6.2 Katotta Oluşan Su Miktarı	32
3.6.3 Membrandan Geçen Metanol Miktarı	34
3.7 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinin Anot ve Katot Ürünlerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar	36
3.8 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinde Verim Hesapları	37
4. MATERYAL VE METOD	39
4.1 Kimyasal Malzemeler	39
4.2 Deney Düzeneğinde Kullanılan Ekipmanlar ve Cihazlar	40
4.2.1 Emko K-Tipi Termokupl	44
4.2.2 Mettler Toledo Gb 2002 Tartı	45
4.2.3 Aignep Basınç Ayarlama Valfi	46
4.2.4 TFA Dostman / Wertheim Sıcaklık ve Nemölçer	46
4.2.5 Alicat Scientific Gaz Akış Ölçer	46
4.2.6 Oldham CTX 300 CO ₂ Sensörü	48
4.3 Polarizasyon Eğrisi Deneyi ve Deney Planı	49
4.4 DMYH'nin Taşınım ve Enerji Deneyleri ve Deney Planı	50
4.5 Analizlerde Kullanılan Cihazlar	52
4.5.1 UV/VIS Spektrofotometresi	52
4.5.2 HPLC	54
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	58
5.1 Polarizasyon Deneyleri	58
5.1.1 Metanol Konsantrasyonunun Performansa Etkisi	58
5.1.2 Sıcaklığın Performansa Etkisi	59
5.1.3 Metanol Akış Hızının Performansa Etkisi	60
5.1.4 Hava Akış Hızının Performansa Etkisi	62

5.2 DMYH Taşınım ve Enerji Deneyleri	63
5.2.1 DMYH’nde Taşınım ve Enerji Hesaplamaları	63
5.2.2 DMYH’nde Taşınım ve Enerji Hesaplamalarının Sonuçları	67
5.3 DMYH Kinetik Şema Aracılığıyla Modellenmesi	80
5.3.1 Kinetik Şema 1	81
5.3.2 Kinetik Şema 2	82
5.3.3 Kinetik Şema 3	85
6. ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	97
EK-1	

SİMGELER VE KISALTMALAR

Q	: Elektrik miktarı ya da yük (C)
I	: Akım (A)
T	: Zaman (s)
F	: Faraday sabiti (96485 C mol^{-1})
E	: Elektrik enerjisi (J)
V	: Gerilim (V)
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi, (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS	: Entropi değişimi, (kJ/mol.K)
R	: Gaz Sabiti 8.314 (j/molK)
T	: Sıcaklık (K)
P	: Basınç (atm)
$\dot{I}$	: Akım yoğunluğu (mA / cm^2)
W	: Güç yoğunluğu (mW / cm^2)
V_{act}	: Aktivasyon kaybı (V)
a	: Tafel eğimi(V)
V_{ohm}	: Ohmik kayıp (V)
R_{ohm}	: İç Elektriksel Direnç($\Omega.\text{cm}^2$)
i_0	: Akım Değişim Yoğunluğu(mA/cm^2)
δ	: Anottan katoda metanol geçişinin efektif katsayısı
α	: Transfer Katsayısı
R_e	: Membranın Ohmik Direnci
Dw	: Suyun Membran İçindeki Difüzyon Katsayısı
λ	: İyonomer Su İçeriği
n_d	: Elektro-Ozmatik Sürüklenme Katsayısı
μ	: Sıvı Viskozitesi
l	: Membran Kalınlığı
ΔP_{k-a}	: Anot ile Katot Arasındaki Basınç Farkı
n	: Elektron Transfer Miktarı
$D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff,M}}$	: Membrandaki Suyun Efektif Difüzyon Katsayısı
ϵ_v	: Hücrenin Voltaj Verimi

ϵ_{Rxn}	: Yakıt Verimi
T	: Sıkma Torku, Nm
F	: Sıkma Kuvveti, N (1 MPa)
K_b	: Sürtünme Katsayısı (Somun için, kuru halde 0,2)
D_b	: Somun çapı, m
N_b	: Somun Sayısı
Q	: Volumetrik akış hızı
k	: Sönüm katsayısı
λ	: Absorbsiyon yolunun uzunluğu
A	: Absorbans
J	: Akı ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$)
β	: İlerleme derecesi (kimyasal oksidasyon)
ϵ	: İlerleme derecesi (elektrokimyasal oksidasyon)
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
MEB	: Membran Elektrot Bileşkesi
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
PEYH	: Polimer Elektrot Yakıt Hücresi
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
EKYH	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
MTK	: Metanol Test Kit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yakıt Hücresi Türleri, Reaksiyonları ve Çalışma Sıcaklıkları	5
2.2. Membran Elektrot Bileşkesinin Yapısı	9
2.3. Nafionun Kimyasal Yapısı	10
2.4. Nafionun Şekilsel Gösterimi	10
2.5. Yakıt Hücresi Yığını	13
3.1. Anotta Metanol Yükseltgenme Adımları	16
3.2. Polarizasyon Eğrisi	23
3.3. Membran Boyunca Suyun Taşınım Mekanizması	28
3.4. Membrandaki Suyun Elektro-ozmatik Sürüklenmesi	30
4.1. Fideris MTK	40
4.2. Katot ve Anot Stereo Mikroskop Fotoğrafları	41
4.3. Üçlü Paralel Serpantin Akış Kanalları	42
4.4. Polarizasyon Eğrisi Deney Düzeneği	43
4.5. Deney Düzeneği Eklentileri	44
4.6. Deney Düzeneği Eklentileri Şeması	44
4.7. Mettler Toledo Gb 2002 Tartı	45
4.8. Tartı Programının Grafik Çıktısı	45
4.9. Aignep Basınç Ayarlama Valfi	46
4.10. Alicat Scientific Gaz Akışölçer	47
4.11. Oldham CTX 300 CO ₂ Sensörü	48
4.12. UV-Vis Spektrofotometre Şeması	52

4.13. Formaldehitin Kromotropik Asitle Oluşturduğu Makrosiklik Bileşim	54
4.14. Formaldehit Kalibrasyon Eğrisi	54
4.15. HPLC Şeması	55
4.16. Agilent 1200 Series HPLC Cihazı	55
4.17. Formik Asit Kalibrasyon Eğrisi	56
4.18. Metanol Çözeltisi Kalibrasyon Eğrisi	57
5.1. Deney 6 ‘nın Polarizasyon Eğrisi	59
5.2. DMYH Madde Akış Diyagramı	63
5.3. Sistemin 2. Kısım	64
5.4. Güç Yoğunluğu (mW/cm^2) – Metanol Derişim Grafiği	68
5.5. % Yakıt Kullanım Verimliliği- Metanol Akısı Grafiği	69
5.6. Metanol Derişimi - Metanol Akısı Grafiği	69
5.7. % Enerji Verimi – Metanol Akısı Grafiği	70
5.8. % Yakıt Kullanım Verimliliği – Metanol Derişim Grafiği	71
5.9. % Yakıt Kullanım Verimliliği-CO₂ Akısı Grafiği	71
5.10. % Enerji Verimi – CO₂ Akısı Grafiği	72
5.11. H₂O Akısı – CO₂ Akısı Grafiği	73
5.12. Deney 1 ve Deney 6’daki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi	74
5.13. Deney 2 ve Deney 7’deki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi	75
5.14. Deney 3 ve Deney 8’deki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi	75
5.15. Deney 4 ve Deney 9’daki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi	76
5.16. Deney 5 ve Deney 10’daki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi	76
5.17. Deney 11, Deney 12 ve Deney 13’deki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi	77
5.18. Kinetik Şema 1	81

5.19. Kinetik Şema 2	82
5.20. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formik Asit Derişim - Zaman Grafiği	84
5.21. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formaldehit Derişim - Zaman Grafiği	84
5.22. Kinetik Şema 3	85
5.23. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formaldehit Derişim - Zaman Grafiği	87
5.24. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formikasıit Derişim - Zaman Grafiği	87
5.25. Metanolün Anotta Yükseltgenme Mekanizması	88
5.26. Kinetik Şema 2	88
5.27. Kinetik Şema 3	89

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yakıt Hücrelerinde Meydana Gelen Reaksiyonlar	6
2.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Sıcaklığı, Elektrolit Cinsi, Yük Taşıyıcı, Katalizör ve Yakıt Cinsine Göre Karşılaştırılması	6
2.3. Bazı Enerji Kaynaklarının Özgül Enerji Değerleri [10]	8
4.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	39
4.2. Polarizasyon Eğrisi Deney Planı	50
4.3. DMYH'nin Taşınım ve Enerji Deney Planı	51
5.1. Metanol Konsantrasyonunun Performansa Etkisi	58
5.2. Sıcaklığın Performansa Etkisi	60
5.3. Metanol Debisinin Performansa Etkisi	61
5.4. Hava Akış Hızının Performansa Etkisi	62
5.5. Deney Koşulları ve Komponent Akıları	67
5.6. Deneylerin Enerji Sonuçları	67
5.7. Metanol Derişiminin (M)- Zamana (Dakika) Göre Değişimi	73
5.8. Formik Asit Derişiminin (M)- Zamana (Dakika) Göre Değişimi	78
5.9. Formaldehit Derişiminin (M)- Zamana (Dakika) Göre Değişimi	79
5.10. Kinetik Şema İkinci Hız Sabitleri	83
5.11. Kinetik Şema Üçüncü Hız Sabitleri	86

1. GİRİŞ

Günümüzde, nüfus artışı, sanayileşme ve teknolojiadaki gelişmeler enerji ihtiyacını doğurmaktadır. Çevreye zararlı gazların salınımını hızlandıran fosil yakıt bazlı enerji kaynakları bu enerji ihtiyacını karşılayamamaktadır. Ayrıca, çevreye zararlı gazlar, küresel ısınmaya neden olmakta ve dünyanın geleceğini tehdit etmektedir. Bu durum, araştırmacıları yenilenebilir ve temiz alternatif enerji kaynakları üzerine araştırmalara itmektedir.

Bu alternatif enerji kaynaklarından birisi hidrojen enerjisidir. Hidrojenden elektrik sağlamak için yakıt hücreleri kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde en yüksek performans saf hidrojen ile elde edilmektedir. Hidrojenin hacimsel enerji yoğunluğu çok düşük olduğundan yüksek basınçta sıkıştırmak ve hidrojen deposunun yüksek basınca dayanıklı olması için deponun kalın olması gereklidir. Ağır ve fazla hacim kaplayan depolar kullanıldığından, hidrojen yakıt hücresi taşınabilir cihazlar için uygun değildir.

Hidrojenin; depolanma ve taşınma problemi ve üretim maliyetinin fazla olması nedeniyle son zamanlarda formaldehit, formik asit, etanol, metanol gibi sıvı yakıtlara ilgi artmaktadır. Bu yakıtlar arasında en çok araştırmakta olan metanoldür. Metanolün, atmosferik koşullar altında sıvı formda ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle metanol doğrudan metanol yakıt hücresinin taşınabilir cihazlarda güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, metanolün enerji yoğunluğu, lityum-iyon ve lityum-polimer pillerinin enerji yoğunluğundan 5 kat fazla olması nedeniyle, doğrudan metanol yakıt hücreleri şarj edilebilir pillere alternatiftir.

Ancak, doğrudan metanol yakıt hücresinin; yavaş anot kinetiği, metanolün anottan katoda difüzyonlanması ve metanol geçişinden dolayı katotta oluşan karma potansiyel yüzünden yakıt verimi ve performans azalmaktadır. Bu yüzden doğrudan metanol yakıt hücresinin performans ve verimin artırılması için çalışmalar yapılması gerekmektedir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri reaktantların kimyasal enerjisini yüksek verimle doğrudan elektrik ve ısı enerjisine dönüştürebilen elektrokimyasal sistemlerdir. Yakıt hücreleri, alışlagelmiş elektrik üretim sistemlerinden farklı olarak hareketli parçalar içermeyişleri ve bu sistemlerdeki ara adımlara gereksinim duyulmadan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlamalarıyla, elektrik enerjisinin üretilmesinde daha ekonomik ve verimli sistemlerin üretilmesine olanak tanımaktadırlar. Ayrıca yakıt hücreleri pillerden farklı olarak, kapalı bir sistem olmayıp, gerekli yakıt ve oksitleyici akışı sağlandığı sürece devamlı olarak çalışabilirler. Yakıt hücrelerinde pek çok farklı yakıt ve oksitleyici kullanımı mümkündür. Örneğin; hidrojen yakıt hücresinde yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak da oksijen kullanılır. Yakıt hücresinde kullanılabilecek diğer yakıtlar arasında hidrokarbonlar ve alkoller sayılabilir. Hava, klor ve klordioksit oksitleyici olarak kullanılabilir [1].

Genel olarak bir yakıt hücresi; anot, katot ve bunların arasında yer alan elektrolit membrandan oluşur. Bu yakıtlar ve oksitleyicilerle beslenen hücrenin anot ve katodunda meydana gelen reaksiyonlar sonucu arada oluşan potansiyel fark sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir [2]. Yakıt, hücrenin anot tarafına, oksitleyici ise hücrenin katot tarafına beslenmektedir. Elektriksel olarak iletken olan gözenekli yapıdaki iki elektrot arasında, elektrolit özellikli membran bulunur. Bu membran, gazların geçişine izin vermediği halde protonların geçişine izin verir. Elektrotlar, karbon örtülerden veya karbon fiber kağıttan elde edilir. Bu gözenekli yapıdaki elektrotlar ve membran arasında, tipik olarak karbon üstüne desteklenmiş platin gibi katalizör parçacıkları bulunur. Elektrokimyasal tepkimeler elektrot ve membran arasındaki bu katalizör üzerinde gerçekleşir.

Yakıt hücrelerinde kullanılan yakıt ve oksitleyicilerin türüne bağlı olmaksızın yakıt hücrelerinin hepsi aynı temel prensibe dayanır. Hücrenin anot tarafındaki hidrojen; proton ve elektron olmak üzere temel yapıtaşlarına ayrılır. Protonlar,

membran üzerinden geçerken; elektronlar iletken elektrotlar üzerinden elektriksel yüke ve buradan da membranın katot tarafına taşınırlar. Elektronlar; katot tarafındaki katalizör yüzey üzerinde, membrandan geçerek katoda gelen protonlarla ve katot tarafına beslenen oksijenle buluşurlar. Burada gerçekleşen elektrokimyasal tepkime sonucu oluşan atık ürünler, katoda beslenen oksitleyicinin basıncıyla hücrenin dışına atılır.

Anotta:



Katotta:



Genel:



Yakıt hücrelerinin çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır.

Yakıt hücrelerinin avantajları;

- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Modüler yapıdadır.
- Farklı yakıtlarla çalışabilir.
- Güvenilir bir sistemdir.
- Yan ürün olarak oluşan ısı geri kazanılabilir.
- Uzun ömürlüdür.

Yakıt hücresinin dezavantajları;

- Üretim ve araştırmaları pahalıdır.
- Gelişimleri için yüksek teknolojiye ihtiyaç vardır.
- Seri üretimleri henüz gerçekleştirilememiştir.
- Ömürleri içindeki maddelere bağlıdır [3].

2.2 Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Yakıt hücreleri; kullandıkları yakıt ve oksitleyici türüne, çalışma sıcaklığı ve basınca, temel yakıtın doğrudan veya dolaylı kullanımına ve elektrolit çeşitlerine göre sınıflandırılabilir.

Kullandıkları yakıt ve oksitleyici türüne göre;

- Gaz reaktantlı (H_2 , NH_3 , hava, O_2)
- Sıvı yakıtlı (alkol, hidrokarbonlar... v.b)
- Katı yakıtlı (kömür, hidritler... v.b)

Çalışma sıcaklıklarına göre;

- Düşük çalışma sıcaklığında çalışan yakıt hücresi (25 – 100 °C)
- Orta çalışma sıcaklığında çalışan yakıt hücresi (100 – 500 °C)
- Yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt hücresi (500 – 1000 °C)
- Çok yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt hücresi (1000 °C ve üzeri)

Kullandıkları elektrolitlere göre;

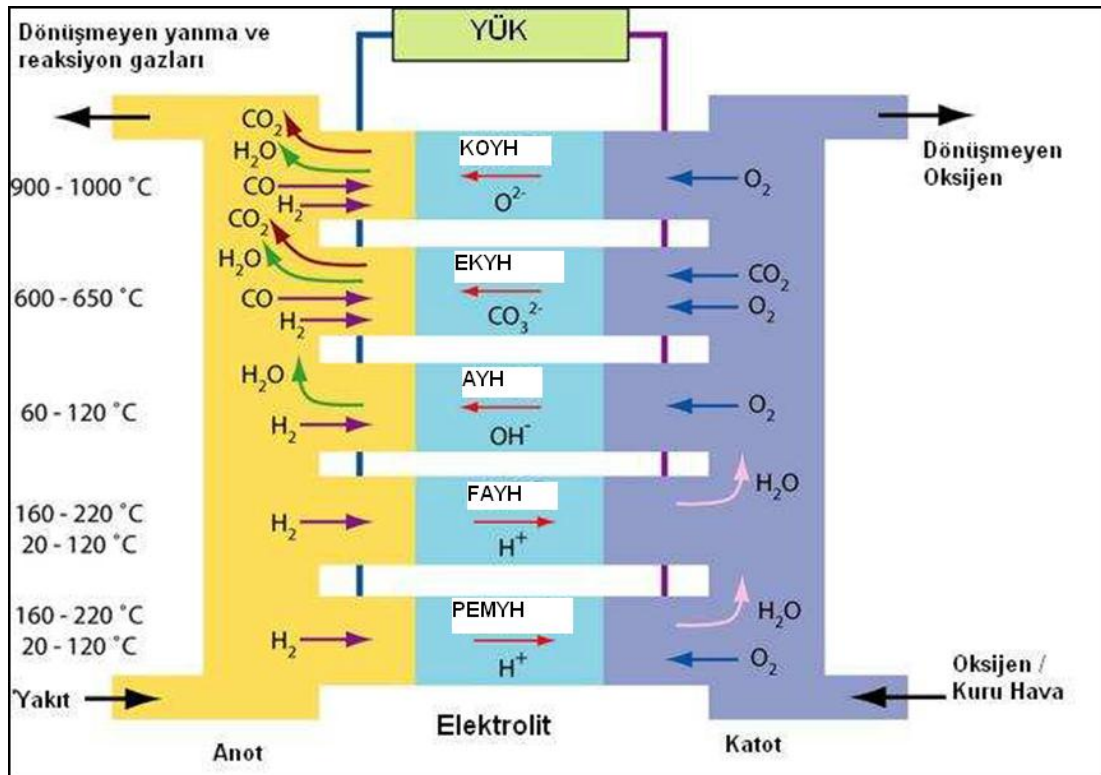
- Alkali yakıt hücresi (AYH)
- Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMYH)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)
- Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
- Eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYH)
- Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) [4]

Ayrıca, yakıt hücreleri reaktantların (yakıt ve oksitleyici) taşınmasına göre aktif ve pasif yakıt hücresi olmak üzere sınıflandırılır.

- Aktif yakıt hücresinde; yakıt ve oksitleyiciyi hücreye beslemek için fan ve pompa gibi hareketli parçalar bulunur. Böylece, yakıt ve havanın debileri kontrol edilebilir.

- Pasif yakıt hücresinde; yakıt kılcal kuvvetin etkisi altında ya da konsantrasyon gradiyentiyle, oksitleyici olan hava ise doğal akışıyla hücreye ulaşır.

Pasif yakıt hücresi sistemlerinin işletimi basit, güvenli ve daha ucuzdur. Aktif yakıt hücreleri ise yüksek performans için daha uygundur.



Şekil 2.1. Yakıt Hücresi Türleri, Reaksiyonları ve Çalışma Sıcaklıkları [5]

Tablo 2.1. Yakıt Hücrelerinde Meydana Gelen Reaksiyonlar

Yakıt Hücresi Türü	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu	Net Reaksiyon
PEMYH	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMYH	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
FAYH	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
EKYH	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
KOYH	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
AYH	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Tablo 2.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Sıcaklığı, Elektrolit Cinsi, Yük Taşıyıcı, Katalizör ve Yakıt Cinsine Göre Karşılaştırılması

	PEMYH	DMYH	FAYH	EKYH	KOYH	AYH
Elektrolit	İyon değişim membranlar	İyon değişim membranlar	Sabitlenmiş sıvı fosforik asit	Sabitlenmiş sıvı erimiş karbonat	Seramik	Potasyum hidroksit
Çalışma Sıcaklığı	60-100 °C	50-100 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C	65-220°C
Yük Taşıyıcı	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	OH ⁻
Ana Hücre Bileşeni	Karbon tabanlı	Karbon tabanlı	Grafit tabanlı	Paslanmaz	Seramik	Karbon tabanlı
Katalizör	Platin	Platin - Rutenyum	Platin	Nikel	Zirkonyum	Platin
Yakıt	H ₂	CH ₃ OH, CH ₂ H ₅ OH	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂
Verim	35-50%	25-40%	35-50%	45-60%	45-60%	35-50%

2.3 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

Metanol dünyada yılda yirmi milyon tondan daha fazla üretilmektedir [6]. Geniş kullanım alanına sahip olsa da yaklaşık %40'ı formaldehit yapımı için, %20'si yakıt üretimi için, yaklaşık %2 'lik çok küçük bir kısmı ise doğrudan yakıt olarak kullanılmaktadır. Metanol, hemen hemen her hidrokarbon yakıttan üretilir. Basit ve iyi tasarlanmış bir prosesle yakıt besleme oranı, sıcaklık ve basınca bağlı olarak hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit gazlarının karışımının metanol oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



veya



Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir katalizör ve basınçlı bir sistem gerekmektedir.

Metanolün büyük bölümü doğal gaz ve diğer fosil yakıtların kullanımından üretilmesine rağmen, yenilenebilir biyolojik kütlelerden de üretilebilir.

Hidrojen gazının; doğada saf halde bulunmaması, üretiminde reforming prosesine ihtiyaç duyulması, bunun dışında enerji yoğunluğunun düşük olması, taşınımı ve depolanma problemleri nedeniyle metanol yüksek enerji yoğunluğu, kolay işlenmesi, ucuz olması nedeniyle tercih edilir [7].

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde yavaş anot reaksiyon kinetiği ve anottan katoda geçen metanolün hücre verimini düşürdüğünden, hidrojen yakıt hücresinin verim ve güç üretimi ile henüz rekabet edememektedir [8]. Yine de, yeni gelişen lityum iyon bataryalarıyla karşılaştırıldığında; güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu daha yüksektir. Bu da doğrudan metanol yakıt hücrelerinin cep telefonu, diz üstü bilgisayar gibi taşınabilir cihazlarda önemli bir güç kaynağı olmasını sağlamaktadır [9].

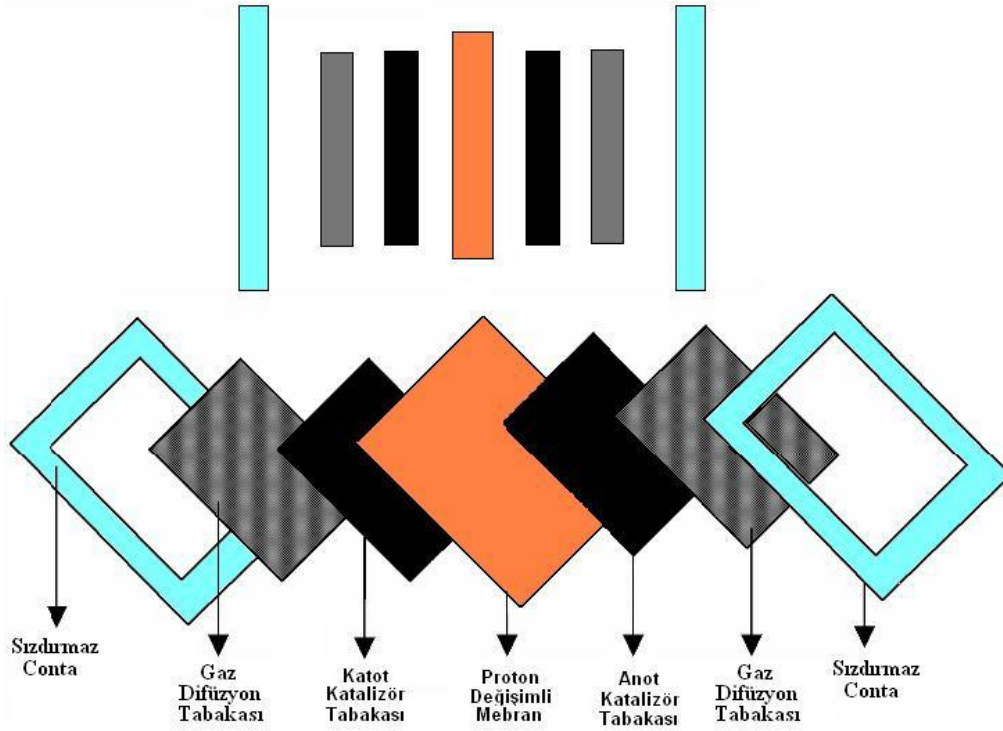
Tablo 2.3. Bazı Enerji Kaynaklarının Özgöl Enerji Değerleri [10]

Enerji Kaynağı	Nominal Özgöl Enerji (Wh/kg)
Benzin	12500
Doğalgaz	9350
Metanol	6050
Hidrojen	33000
Kömür	8200
Kurşun asit batarya	35
Lityum-polimer batarya	200

2.4 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Bileşenleri ve Özellikleri

Doğrudan metanol yakıt hücresi elemanları elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği membran elektrot bileşkesi ve çift kutuplu plakalardan meydana gelmektedir.

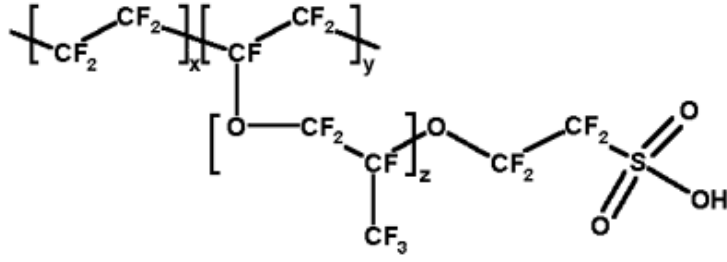
Membran elektrot bileşkesi sırasıyla sızdırmaz conta, gaz difüzyon tabakası, anot katalizör tabakası, proton değişimli membran, katot katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası ve sızdırmaz contadan oluşur.



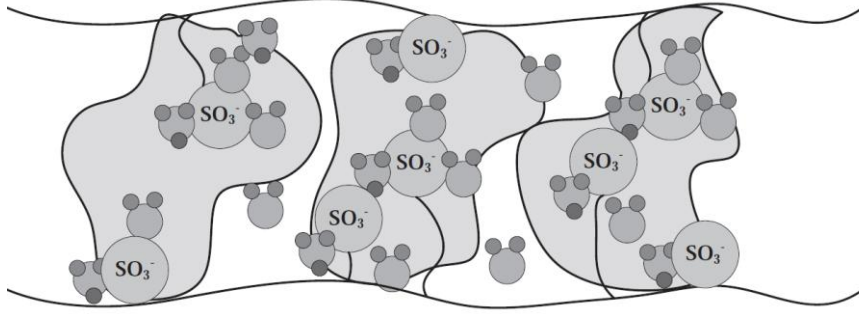
Şekil 2.2. Membran Elektrot Bileşkesinin Yapısı

2.4.1 Polimer Elektrolit Membran

Polimer elektrolit membran, anot ve katot katalizör tabakaları arasında bulunur. Doğrudan metanol yakıt hücresinde kullanılan membranların yüksek iyonik iletkenlik, metanol geçirgenliğine izin vermemesi, kimyasal ve mekaniksel stabilite ve düşük elektronik iletkenlik özelliklerine sahip olması istenmektedir [11]. Polimer elektrolit membran çeşitleri içinden en çok kullanılan ve beklenen özellikleri karşılayan membran çeşidi Nafion (® DuPont)'dur [12]. Bu malzemenin çıkış noktası Teflon olarak bilinen politetrafloroetilendir. Teflon, hidrofobik bir özelliğe sahiptir. Teflonun sülfolanması sonucu oluşan Nafion, hidrofilik ve asit özelliğe sahip hale gelmektedir. Oluşan malzeme farklı fazlardan oluşmuşken, seyreltik asit özelliğine sahip kısımlar kuvvetli hidrofobik özelliğe sahip olmaktadır. Hidrofilik özelliği sayesinde nafion yüksek miktarda su absorbe edebilmektedir. Sulu bölgelerde H^+ iyonları SO_3^- iyonları üzerinde taşınarak hareket edebilmektedirler [13]



Şekil 2.3. Nafionun Kimyasal Yapısı



Şekil 2.4. Nafionun Şekilsel Gösterimi [14]

Doğrudan metanol yakıt hücresinde en büyük sıkıntı anottan katoda metanol geçirgenliği olduğu için daha kalın mebran olan Nafion 117 tercih edilmektedir. Ancak, daha kalın membran kullanılması da protonun anottan katoda transferini zorlaştırır ve hücre direncini artırır.

Nafion membranın yüksek maliyeti 600-1200 \$/m² [15], anottan katoda yüksek rutenyum taşınımı [16] ve metanol geçirgenliği gibi dezavantajları yüzünden alternatif membran çalışmalarına gidilmiştir. Yapılan çalışmalarda; yüksek sıcaklığa, serbest proton transferine, fiziksel koşullara dayanıklı, metanolü az geçiren ve maliyeti düşük olan membran üretilmek istenmektedir.

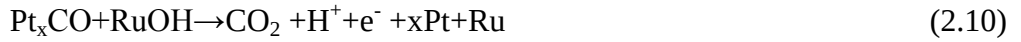
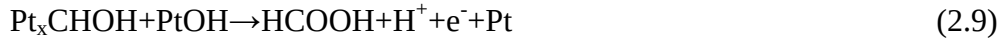
2.4.2 Katalizör

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde en uygun katalizöre ulaşabilmek için bir çok deneysel çalışma yapılmaktadır. Anot tarafına sadece platin kullanıldığında metanol ile beslenen suyun Pt (0.6 V) üzerinde disosiyasyonu, saf Pt üzerinde metanol oksidasyonunu zorlaştırdığı görülmüştür [17]. Bu sebeple ikili ve üçlü metal katalizör karışımları denenmeye başlanılmış, denenilen ikili metal karışımlardan en iyi performansı Pt-Ru (1:1) molar ikili metal karışımının verdiği görülmüştür [18,19]. Pt yanında Ru kullanıldığında su, daha düşük potansiyelli Ru (0.2V) tercih eder ve metanol oksidasyonunu hızlandırır.

Anot tarafında kullanılan Pt-Ru katalizör reaksiyonu şu şekilde ilerler [20] .



PtCOH ve PtCO bileşenleri platin zehiridir. Rutenyumun kullanılmasıyla Pt zehirini önlediği görülmüştür.



Doğrudan metanol yakıt hücresinin katot katalizörü olarak, hidrojen yakıt hücresiyle aynı olan Pt katalizörü kullanılır. Ancak yükleme miktarı membrandan difüzlenen metanol yüzünden hidrojen yakıt hücresine göre neredeyse 10 kat fazladır. Çünkü katoda difüzlenen metanol oksijenle birleşerek CO₂ kadar yükseltgenir ve karma potansiyele neden olur.

Literatürde, soy metal ve soy metal olmayan katalizör geliştirme çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalarda, hazırlanan katalizörlerin metanol geçişi nedeniyle oluşan oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi,

proton oksidasyonunu artırması yüksek performansa ve düşük maliyette sahip olması amaçlanmaktadır.

2.4.3 Gaz Difüzyon Tabakası

Gaz difüzyon tabakası, reaktantların akış bölgesinden katalizör tabakasına geçişine izin verip, reaksiyon sonucu oluşan suyun katalizör tabakasından akış bölgesindeki kanallara geçişini sağlar. Böylece hücrenin su yönetimini geliştirici olarak görev yapmış olur. Gaz difüzyon tabakası, teflonlaşmış karbon siyahını içeren ince tabaka halindedir. Gaz difüzyon tabakası olarak, karbon fiber kumaş veya karbon kağıt fiber kullanılır.

Gaz difüzyon tabakası kalınlığı, performansı etkileyen parametrelerden biridir. İnce tabaka kullanılırsa, gazların katalizöre geçişi kolaylaşır ve üretilen su kolayca atılır. Ancak, yüksek elektronik direnç vardır. Kalın tabaka kullanılırsa, tabaka kalınlığının uzunluğundan dolayı reaktantların difüze edilmesi zorlaşır. Bu sebeple, orta kalınlıktaki gaz difüzyon tabakası en iyi sonuç verir [21].

2.4.4 Çift Kutuplu Plakalar

Çift kutuplu plakaların bir tarafı hücrenin anot kısmını diğer tarafı ise hücrenin katot kısmını oluşturur. Her iki tarafta da yakıt ve oksitleyicinin düzgün dağılmasını ve akmasını sağlamak için akış kanalları bulunmaktadır. Anot akış kanallarında, hücrenin anot kısmında tepkimeye girecek metanol ve su karışımı taşınır. Metil alkol ve su karışımı anot akış kanallarından geçerek anot katalizör tabakasına gelir. Anot difüzör tabakasından anot akış kanalına; elektron, karbondioksit ve tepkimeye girmemiş metil alkol ve su gelir. Katot akış kanallarında ise katot katalizör tabakasından tepkimeye girecek oksidant ve elektron taşınır. Katot difüzör tabakasından ise tepkimeye girmemiş oksidant ve su taşınır.

Çift kutuplu plakalarda kullanılan akış kanallarının geometrisi ve optimizasyonu yakıt hücresi performansını etkilemektedir

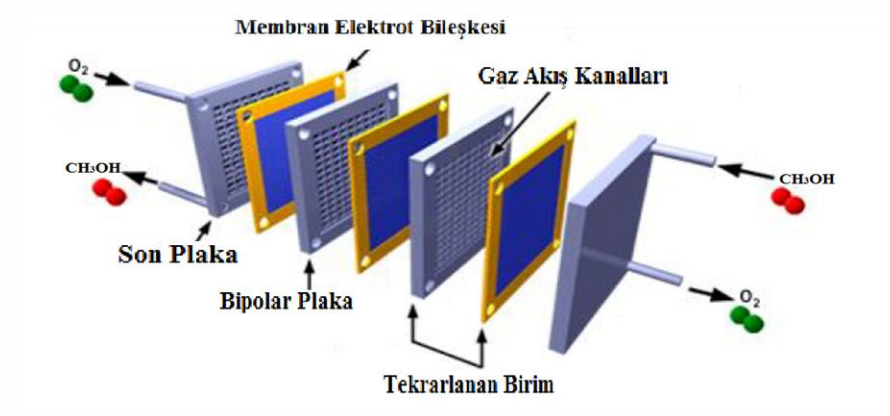
Çift kutuplu plaka aynı zamanda akımın toplanabilme özelliğini de yerine getirebilmektedir. Bu yüzden çift kutuplu plakanın elektriği iyi iletmesi gerekmektedir. Bu sebeple plaka üretiminde elektrik iletkenliği iyi olan grafit veya metaller kullanılır. Dış kısmında ise elektrik iletkenliği yüksek olan altın veya gümüş kaplama kullanılmaktadır.

Çift kutuplu plakaların temel görevleri;

- Oksijen ve yakıtın aktif alanlarının düzgün bir şekilde dağılmasını sağlamak.
- Aktif alanlarda oluşan ısıyı atılmasını sağlamak.
- Hücreden hücreye akımın iletilmesini sağlamak.
- Hücre içinde suyun kullanımını yönetmek [22].

2.4.5 Yakıt Hücresi Yığını

Tek bir yakıt hücresinden akım çekildiğinde voltajı oldukça düşüktür. İstenilen voltajı üretmek için yakıt hücreleri seri veya paralel devreler halinde bağlanır. Seri bağlandığında; daha yüksek voltaj üretirken, paralel bağlandığında ise daha yüksek akım çekilir. Birbirlerine seri veya paralel bağlı yakıt hücrelerine “yakıt hücresi yığını” denir. Hücreleri seri bağlamak için membran elektrot bileşkelerine ihtiyaç vardır ve hücreleri birbirine bağlamak için çift kutuplu plakalar kullanılır. Bir hücrenin anodu diğer komşu hücrenin katoduna bağlanır. Yakıt ve oksitleyicinin giriş ve çıkış yaptığı bölüm son plaka olarak adlandırılır.



Şekil 2.5. Yakıt Hücresi Yığını

2.5 DMYH'nin Çalışma Prensibi

Doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışma prensibi proton membranlı yakıt hücresine benzemektedir. Aktif yakıt hücresi sistemin anot kısmından belli bir debi ve sıcaklıkla beslenen metanol ve su karışımı, anot elektrot kısmında metanolün yükseltgenme reaksiyonuyla protonlar, elektronlar, metanol yan ürünleri (CH_2O_2 , H_2CO) ve karbondioksit gazı oluşturmaktadır. Meydana gelen protonlar, proton elektrolit zardan geçerek katoda ilerlemekte ve katot üzerinde belli bir debi ile beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Metanolün anottan katoda geçmesi, katot elektrotta hem elektrokimyasal hem de kimyasal reaksiyonla CO_2 , CH_3OH , CH_2O_2 , H_2CO ürünleri oluşturmaya neden olur. Anotta, meydana gelen elektronlar akım toplayıcılar aracılığıyla iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilim oluşmasını ve elektrik üretilmesine sağlamaktadır.

2.6 DMYH'nin Uygulama Alanları

Yeniden şarj edilebilen bataryalar, lityum temelli en önemli güç kaynaklarıdır. Bataryanın şarj olması için, harici elektriksel güç kaynağına ihtiyaç duyması cihazın hareketliliğini ve bataryanın kapasitesini sınırlandırır. Elektrik güç şebekesi bulunmayan uzak yerlerde, cihazın çalışması da problemdir. Elektrik üreten tesislerin bir çoğu; elektrik üretiminde fosil yakıtları kullanması ve 2000 yılında, yaklaşık 6.2 milyar ton CO_2 gazının % 40 'ının elektrik üretimi boyunca atmosfere salınması araştırmacıları batarya teknolojisi yerine yeni güç kaynakları aramaya yöneltmiştir. Birçok araştırmacı, DMYH'nin taşınabilir güç uygulamaları için uygun enerji kaynağı olduğunu kanıtlamışlardır [23].

Doğrudan metanol yakıt hücresinin düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ve sıvı yakıt beslemesinin direkt uygulanması, doğrudan metanol yakıt hücresini taşınabilir güç uygulamalarında kullanılır hale getirmektedir. Doğrudan metanol

yakıt hücrelerinin taşınabilir güç uygulamalarında, en fazla gelişen pazarlama dizüstü bilgisayarları, cep telefonları ve el kameralarıdır.

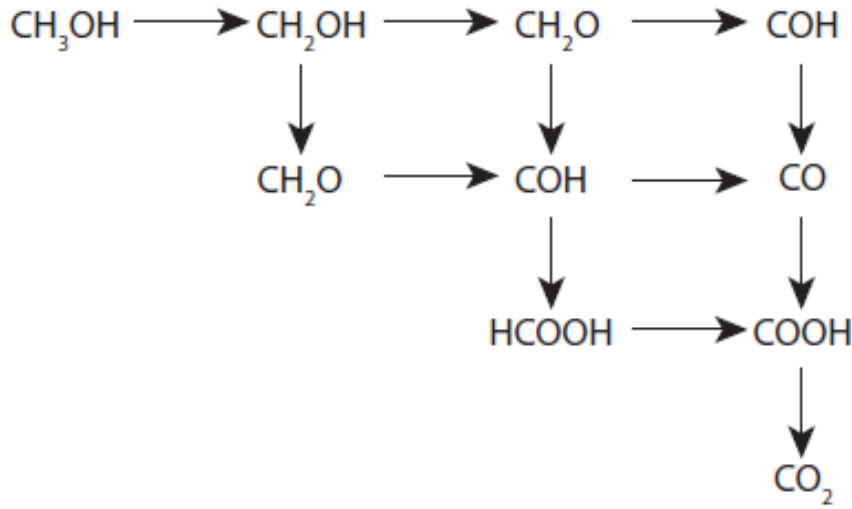
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi teknolojisi oldukça yeni olduğundan dolayı, yüksek güç sistemleri olan taşıt, jeneratör, sabit güç üretim sistemi gibi uygulama alanlarındaki çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu uygulama alanlarından biri olan taşıt uygulamalarında DMYH kullanımının artacağı düşünülmektedir. Ballard Power Systems, Honda, Nissan, Volkswagen, Yamaha, Ford Daimler Chrysler, Cinergy firmaları Doğrudan Metanollü Yakıt Hücreleri ile çalışan taşıt uygulamaları üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir [24].

Doğrudan metanol yakıt hücrelerini iyileştirmek için gelecekte yapılması gereken araştırmalar arasında yakıt verimini artırma en önde gelen araştırmalar arasında yer almaktadır.

3. DMYH’NİN TEORİSİ

3.1 DMYH’nin Anot Ve Katot Kinetiği

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde, anotta gerçekleşen metanolün yükseltgenmesi birçok karmaşık ara reaksiyon adımlarını içerir. Teorik ara reaksiyon adımları aşağıda verilmiştir.



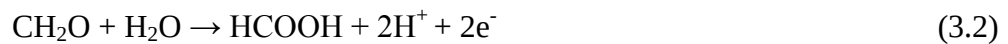
Şekil 3.1. Anotta Metanol Yükseltgenme Adımları

Metanolün önce $2e^-$ vererek formaldehite, formaldehitin sonra $2e^-$ vererek formik aside, son olarak da formik asidin $2e^-$ vererek karbondioksit'e dönüştüğü görülmüştür.

Metanolün formaldehite dönüşümü;



Formaldehitin formik aside dönüşümü;



Formik asidin karbondioksit'e dönüşümü;



Doğrudan metanol yakıt hücresindeki katot reaksiyonu, hidrojen yakıt hücresindeki gibi gerçekleşir.



Bae, doğrudan metanol yakıt hücresinin katodunda oluşan ürünleri ATR-IR Spektrofotometre ve kütle spektrometresiyle inceledi ve egzozda formaldehit, formik asit ve metanolü kantitatif olarak tayin etti. Katotta platin katalizör üzerinde metanolün tamamlanmamış yükseltgenmesini şu reaksiyonlarla ilerlediğini ifade etti [25].



Katotta oluşan yan ürünlerin hem çevreye hem de yakıt hücresine yan etkileri vardır. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde metanolün yükseltgenme reaksiyonları ile oluşan formaldehit, formik asit ve CO'nin platin katalizörünü zehirlediği görülmüştür. CO'nin katalizörü zehirleme etkisi formaldehitin zehirleme etkisine göre daha fazladır. Ayrıca, Amphlett ve ark. formik asitin pem yakıt hücrelerini zehirlediğini tespit ettiler [26]. Yapılan başka bir bilimsel çalışmada, 200 ppm derişimindeki formik asitin, yakıt hücresinin katalizörünü zehirleyerek tersinmez performans kayıplarına yol açtığı bulunmuştur [27] .

Formaldehit ve formik asitin çevreye olan etkileri NFPA (National Fire Protection Association) kurumu tarafından incelendiğinde; formik asit ve formaldehitin korozif ve toksit olması nedeniyle sağlığa zararlı olduğu belirtilmiştir.

Madde güvenlik bilgi formuna (MSDS) göre, insanların maruz kalabileceği formaldehitin solunum seviyesi 1 ppm, formik asitin 5 ppm ve metanolün 250 ppm'dir. Bu veriler, DMYH'nin egzozunda oluşan her gazın derişiminin ölçülmesi gerektiğini göstermektedir.

3.2 Faraday Yasası ve Faraday Verimi

Faraday kanunları ve Faraday verimi elektrokimyasal proseslerde kullanılmaktadır. Sabit akımda, belli zaman aralığında çalışan yakıt hücresinin yük miktarı şöyle hesaplanır;

$$Q = I \times t \quad (3.8)$$

Burada Q elektrik miktarı ya da yük (C), I akımdır (A), t(s) ise zamandır.

1 Coulomb, 1 Amper şiddetindeki bir elektrik akımının bir iletken üzerinde 1 saniye süre ile akmasıyla taşıdığı elektrik yük miktarıdır.

F, Faraday sabiti olmak üzere 1 mol elektronla taşınan elektrik miktarıdır ve aşağıdaki gibi hesaplanır;

$F = \text{Avogadro Sayısı} \times \text{Coulomb olarak elektronun yük miktarı}$

$$F = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.602192 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (3.9)$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1} \quad (3.10)$$

Ayrıca, elektrik miktarı alttaki denklemle hesaplanır:

$$Q = n(e) \times F \quad (3.11)$$

Q= elektrik miktarı (C), n(e) mol elektron, F Faraday sabiti (96485 C mol⁻¹)

Reaksiyona giren maddenin mol olarak miktarı (m), Faraday Kanunu ile aşağıdaki eşitlikle bulunur.

$$m = Q \times F = I \times t \times F \quad (3.12)$$

Üretilen elektrik enerjisi ise aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$E = Q \times V \quad (3.13)$$

E elektrik enerjisi (J), Q elektrik miktarı (C), V gerilim (V)

Elektrik enerji birimi 1 kWh'dir. $1 \text{ kWh} = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$

Belli zaman aralığında, sabit akımda çalışan doğrudan metanol yakıt hücresinin Faraday miktarı aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$\text{Faraday miktarı} = \frac{I \times t}{F} \quad (3.14)$$

Yakıt verimini belirlemek için Faraday verimliliğini tespit etmek gerekir. DMYH'nin farklı derişimlerde çalıştırılması ile Faraday verimliliği aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$F.V = \frac{I \times t}{6 \times C \times V \times F} \quad (3.15)$$

Burada I çekilen akım (A), t zaman (s), C reaksiyona giren yakıtın derişimi (mol / l), V metanol çözeltisinin hacmi (l), 6 ise metanolün karbondioksit'e yükseltgenmesi için vermesi gereken elektron sayısıdır.

3.3 Teorik Açık Devre Voltajı

Yakıt hücresinden akım çekilmeksizin, anot ve katot arasındaki elektriksel potansiyel farkına açık devre voltajı denir. ADV, anot ve katotta ayrı ayrı meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların oluşturdukları potansiyel farkının herhangi bir tersinmez durum olmadan (akım çekilmeyen, direnç uygulanmayan ve hiçbir kaybın olmadığı durum için) ulaşabilen maksimum volt değeridir. Sistemin iş yapabilmesi için kullanılabilir enerjisi, sistemin Gibbs Serbest Enerjisinin hesaplanması ile bulunur.

$$\Delta G = G_{\text{ürünler}} - G_{\text{reaktanlar}} \quad (3.16)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (3.17)$$

Gibbs serbest enerjisi ifadesine göre, DMYH’de gerçekleşen reaksiyonda $T \times \Delta S$ kadarlık bir enerji ısıya dönüşmektedir ve bu enerji geri kazanılamamaktadır. Yakıt hücrelerinde voltaj; Gibbs serbest enerjisi, elektrokimyasal reaksiyon sonucu meydana gelen elektron miktarı ve Faraday sayısı ile hesaplanır;

$$E = -\Delta G / n \times F \quad (3.18)$$

Burada “n” elektrokimyasal reaksiyon sonucu yakıt hücresinin anot bölgesinden katot bölgesine geçen elektron miktarıdır. Anot ve katot denge denklemlerine bağlı olarak 25 °C için doğrudan metanol yakıt hücresinin teorik açık devre voltajı aşağıdaki gibi hesaplanır [28].

$$-\Delta G_a^0 = \Delta G_{\text{CO}_2}^f - \Delta G_{\text{CH}_3\text{OH}}^f - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f \quad (3.19)$$

$$\Delta G_a^0 = -394,4 + 166,3 + 237,1 = 9 \text{ kJ mol} \quad (3.20)$$

$$\Delta E_a^0 = -\frac{\Delta G_a^0}{6F} = -\frac{9 \times 10^3 \text{ J}}{6 \times 96485} = 0,016 \text{ V} \quad (3.21)$$

Benzer şekilde katot açık devre voltajı ise;

$$-\Delta G_c^0 = \Delta G_{H_2O}^f - \Delta G_{O_2}^f = 3 \times -237,1 \cdot 10^3 \text{ J} = -711,3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.22)$$

$$E_c^0 = -\frac{\Delta G_c^0}{6F} = \frac{711,3 \times 10^3 \text{ J}}{6 \times 96485} = 1,229 \text{ V (SHE)} \quad (3.23)$$

Hücresin denge açık devre voltajı aşağıdaki gibi hesaplanır [29].

$$E_{eq}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta G_{CO_2}^f + 2\Delta G_{H_2O}^f - \Delta G_{CH_3OH}^f}{6F} \quad (3.24)$$

$$E_{eq}^0 = \frac{702,3 \times 10^3}{6 \times 96485} = 1,213 \text{ V} = E_c^0 - E_a^0 \quad (3.25)$$

$$E_{eq}^0 = 1,229 \text{ V} - 0,016 \text{ V} = 1,213 \text{ V} \quad (3.26)$$

Doğrudan metanol yakıt hücresinin açık devre voltajı, termodinamik ve tersinir voltajından belirgin ölçüde düşüktür. Bunun başlıca nedeni, katoda geçen metanolün karma voltaj etkisi ve ara ürünlerin tersinmez adsorbsiyonudur [30].

Doğrudan metanol yakıt hücresine ait gerçek açık devre voltajı aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$E_c^{oc} = E_c^{karma} = E_c^{eq} - \eta_{geçiş}^{oc} \quad (3.27)$$

Burada katot karma voltajı, açık devre voltajı termodinamik denge voltajından, metanol geçişinden oluşan kayıpların çıkarılmasıyla hesaplanır.

Standart şartların dışındaki durumlarda teorik hücre voltajı Nerst denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$E_{\text{teo}} = E_{\text{teo}}^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{H}_2\text{O}}^3} \quad (3.28)$$

E_{teo} hücre potansiyelini, E_{teo}^0 standart şartlardaki hücre potansiyelini, R gaz sabitini (8,314 J/mol.K), T sıcaklığı (K), $P_{\text{CH}_3\text{OH}}, P_{\text{O}_2}, P_{\text{H}_2\text{O}}$ sırasıyla metanolün, oksijenin ve suyun kısmi basıncını ifade eder.

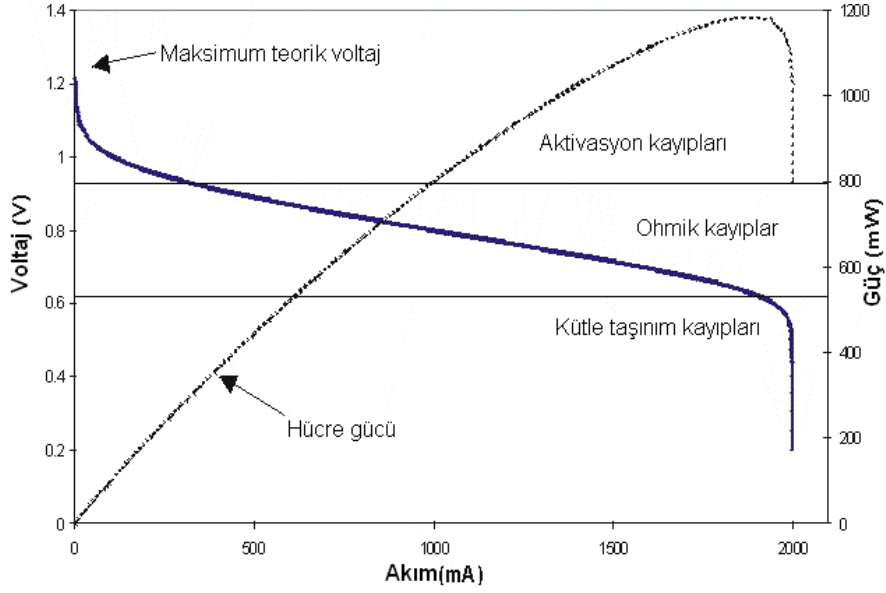
3.4 Polarizasyon Eğrisi

Güç, akım ve voltajın; güç yoğunluğu ise akım yoğunluğu ve voltajın çarpımıdır. Hücre voltajı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren eğriye polarizasyon eğrisi denir. Hücre voltajına karşı, akım yoğunluğu, güç yoğunluğu gibi çeşitli polarizasyon eğrileri çizilebilir. Güç yoğunluğuna karşı akım yoğunluğu eğrisi çizilerek maksimum güç yoğunluğu hesaplanabilir. Maksimum güç yoğunluğuna karşılık gelen akım maksimum akım olarak adlandırılır.

$$W = V.i \quad (3.29)$$

Burada; i akım yoğunluğu (mA / cm²), V gerilim (V), W güç yoğunluğudur (mW /cm²).

Polarizasyon eğrisinden, farklı çalışma koşullarının (metanol konsantrasyonu, girenlerin debileri, sıcaklık) yakıt hücresinin performansına etkileri gözlemlenebilir. Hücre voltajına karşı, akım yoğunluğu, güç yoğunluğu gibi çeşitli polarizasyon eğrileri çizilebilir.



Şekil 3.2. Polarizasyon Eğrisi

Şekil 3.2'e göre hücrenin performansını olumsuz etkileyen üç ana kayıp bulunmaktadır. Bunlar, aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarıdır. Ayrıca elektrotta karma potansiyelin artmasına ve denge elektrot potansiyelinin düşmesine sebep olan parazitik kayıplar da vardır.

Bu parazitik kayıpların en önemli nedeni; yakıtın anottan katoda geçişidir. Özellikle doğrudan metanol yakıt hücrelerinde, istenmeyen bu yakıt geçişi yüksektir ve hücrenin teorik açık devre voltajına ulaşmasını engelleyen en önemli unsurdur.

Aktivasyon kayıpları anot ve katottaki kimyasal bağların kopması veya oluşumu için gerekli olan elektron hareketinden oluşur. Bu aktivasyon kayıpları elektrotlardan elektronların taşınabilmesi için kimyasal reaksiyonlarda harcanır. Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek akım yoğunluklarında çalıştırılan yakıt hücresinde, kimyasal kinetik hızlandığı için reaksiyonu meydana getirmede gereksinim duyulan aktivasyon enerjisi azalmakta ve bu durumda aktivasyon kayıpları düşmektedir. Aktivasyon kayıpları ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki Tafel denklemiyle ifade edilebilir.

$$V_{act} = \alpha \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.30)$$

V_{act} aktivasyon kaybını (V), α Tafel eğimini (V), i akım yoğunluğunu (mA/cm^2) ve i_0 akım değişim yoğunluğunu (mA/cm^2) gösterir

Ohmik kayıplar, iyonların polimer membrandan geçişi sırasında ve elektronların elektrot ve diğer iç bağlantılardan geçişi sırasında karşılaşılan dirençlerden kaynaklanır. Bu dirençler üzerindeki voltaj kaybı akım yoğunluğuyla doğrudan ilişkilidir.

$$V_{ohm} = i \times R_{ohm} \quad (3.31)$$

V_{ohm} ohmik kayıp (V), i akım yoğunluğu (mA/cm^2), R_{ohm} iç elektriksel dirençtir ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Konsantrasyon kayıpları, reaktantların reaksiyon süresince kullanılması ve böylece reaktantların konsantrasyonlarının düşmesiyle ortaya çıkan kayıplardır. Konsantrasyon kaybı nedeniyle voltajdaki düşme aşağıdaki denklemle hesaplanabilir.

$$V_{kons.} = i \cdot c_2 \frac{i}{i_{maks}}^{C_3} \quad (3.32)$$

C_2 ve C_3 ve i_{maks} sıcaklık ve reaktantların kısmi basınçlarına bağlı sabitlerdir. Bu değerler deneysel olarak elde edilebilir. i_{maks} voltajda dikey düşüşe sebep olan akım yoğunluğudur. Konsantrasyon kayıpları yüksek akımla birlikte reaktantların debisinin düşük olması durumunda etkilidir [31].

Hücresinin belirli bir akım yoğunluğundaki çalışma voltajı aşağıdaki denklemle hesaplanabilir.

$$E_{hücre} = E_{adv} - E_{metanol \text{ geçişi}} - \eta_{elektrot-elektrolit} \quad (3.33)$$

Denklemden $E_{metanol \text{ geçişi}}$ anottan katoda olan metanol geçişinden dolayı kaynaklanan voltaj kaybı, $\eta_{elektrot-elektrolit}$ elektrot – elektrolit direncinden dolayı

kaynaklanan voltaj kaybı, $\eta_{\text{ohmik direnç}}$ ohmik dirençlerden dolayı kaynaklanan voltaj kaybı ve $\eta_{\text{difüzyon}}$ ise difüzyon direncinden dolayı kaynaklanan voltaj kaybını ifade etmektedir.

Metanol geçişinden kaynaklanan voltaj kaybı metanol etkinliği denkleminde hesaplanır.

$$E_{\text{metanol geçişi}} = \delta x \alpha_{\text{MeOH}} \quad (3.34)$$

δ anottan katoda metanol geçişinin efektif katsayısını ifade ederken; α_{MeOH} da geçen metanol miktarıdır.

Elektrot elektrolit direncinden kaynaklanan voltaj kaybı Butler – Volmer denklemi ve Taylor açılımıyla elde edilebilir.

Butler – Volmer denklemi;

$$i = i_0 \exp \frac{n(1-\alpha)F\eta}{RT} - \exp \frac{-n\alpha F\eta}{RT} \quad (3.35)$$

i akım yoğunluğu, i_0 akım değişim yoğunluğu, α transfer katsayısı, n reaksiyona giren elektron sayısı ve F Faraday sabitidir (96485 C/mol).

Taylor açılımı ile

$$\begin{aligned} j &= j_0 \left[1 + \frac{n(1-\alpha)F}{RT} \eta + \frac{1}{2} \left(\frac{n(1-\alpha)F}{RT} \right)^2 \eta^2 + \dots \right] - \left[1 + \frac{-n\alpha F}{RT} \eta + \frac{1}{2} \left(\frac{-n\alpha F}{RT} \right)^2 \eta^2 + \dots \right] \\ &= j_0 \left[\frac{n(1-\alpha)F}{RT} - \frac{-n\alpha F}{RT} \right] \eta + \left[\frac{n(1-\alpha)F}{RT} - \frac{-n\alpha F}{RT} \right] \eta^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.36)$$

$\eta \ll 1$ olduğundan birinci derece yaklaşımla aşağıdaki denklem elde edilir. Burada j akım yoğunluğu, j_0 akım değişim yoğunluğudur.

$$\eta_{\text{elektrot elektrolit}} = \frac{RT}{nFj_0} j \quad (3.37)$$

Ohmik direnç aşağıdaki gibi hesaplanabilir. Burada R_e membranın ohmik direncidir.

$$\eta_{\text{ohmik direnç}} = R_e \times j \quad (3.38)$$

Difüzyondan kaynaklanan voltaj kaybı, Nerst difüzyon tabakası denklemiyle hesaplanabilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_0 \quad (3.39)$$

Yukarıdaki denklem akım çekildiğinde şu şekilde yazılabilir:

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (3.40)$$

Difüzyon voltaj kaybı, akım çekildiğinde kullanılan Nerst denkleminde, Nerst difüzyon tabakası denkleminin çıkartılmasıyla elde edilebilir.

$$\eta = E_i - E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_0} \quad (3.41)$$

Difüzyon etkinliği konsantrasyon oranıyla aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{r_0}{r} \exp \frac{nF\eta}{RT} \quad (3.42)$$

Akım yoğunluğu Fick kanunu ve Faraday kanunun birleştirilmesiyle ifade edilir:

$$\frac{j}{nF} = -D \frac{C_0 - C}{l} \quad (3.43)$$

İki eşitliğin birleştirilmesiyle akım yoğunluğu;

$$j = - \frac{nFDC_0}{l} \left(1 - \frac{r_0}{r} \exp \frac{nF\eta}{RT} \right) \quad (3.44)$$

$$= - \frac{nFDC_0}{l} \left(1 - \exp \frac{nF\eta}{RT} \right) \quad (3.45)$$

$$= j_{\lim} \left(1 - \exp \frac{nF\eta}{RT} \right) \quad (3.46)$$

denklemlerle ifade edilebilir. Burada $j_{\lim}$, $\eta \rightarrow -\infty$ yapan limit akım yoğunluğu değeridir.

Böylece difüzyon kaybı şu şekilde ifade edilebilir:

$$\eta_{\text{difüzyon}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-j}{j_{\lim}} = \lambda_d \ln \frac{1-j}{j_{\lim}} \quad (3.47)$$

Denklemlerin birleştirilmesiyle; [32]

$$E_{\text{hücre}} = E_0^* - K_R j + \lambda_d \ln \frac{1-j}{j_{\lim}} \quad (3.48)$$

$$E_0^* = E_0 - \delta a_{\text{MeOH}} \quad (3.49)$$

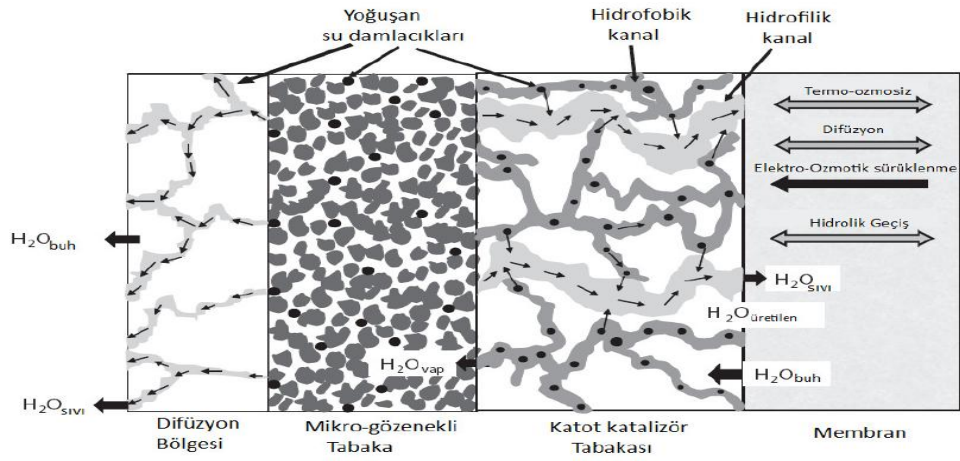
$$K_R j = \frac{RT}{nFj_0} + R_e j \quad (3.50)$$

3.5 Membran Boyunca Suyun Taşınım

Mekanizması

Elektrolit membran boyunca suyun taşınım mekanizması 4 farklı yolla olabilir. Bunlar;

- Difüzyon: Anot ve katot arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklıdır.
- Elektrozmatik Sürüklenme: Gerilim gradyentinden kaynaklıdır.
- Hidrolik Geçiş: Anot ve katot arasındaki basınç farkından kaynaklıdır.
- Termo-ozmosis: Sıcaklık farkından kaynaklıdır.



Şekil 3.3. Membran Boyunca Suyun Taşınım Mekanizması [33]

3.5.1 Difüzyon ile Su Taşınımı

Nafion membrandan suyun taşınımı anot ve katottaki konsantrasyon farkı ile oluşmaktadır ve membrandan taşınan su miktarı Fick kanunu ile modellenenilmektedir [33].

$$n_w = -D_w \frac{dC_w^m}{dx} \quad (3.51)$$

D_w suyun membran içindeki difüzyon katsayısıdır ve suyun difüzyonu, araştırmacılar tarafından λ iyonomer su içeriğinin fonksiyonu olarak hesaplanmıştır.

Kerres ve ark. Nafion 117 için , λ iyonomer su içeriğini aşağıdaki gibi hesaplamışlardır [34].

$$\lambda = 1 + 0,0187k + 0,003 k^2 + 0,317339 \quad (3.52)$$

$$k = 9,38 + 0,138 T^{0C} \quad (3.53)$$

Scott ve ark. ise λ iyonomer su içeriğini aşağıdaki gibi hesaplamışlardır [35].

$$\lambda = 1.5 + 0,026 T^{0C} \quad (3.54)$$

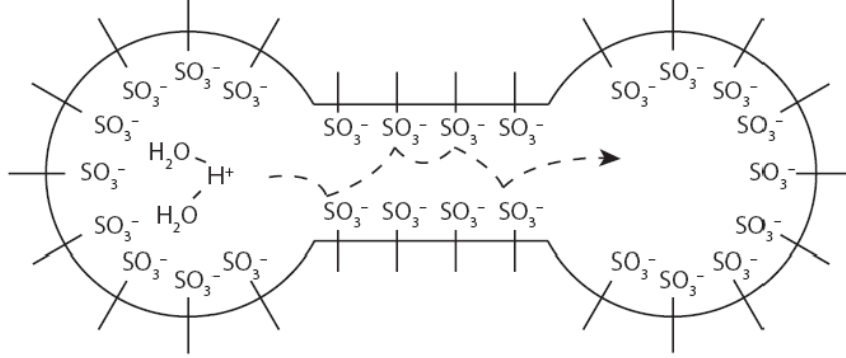
Motupally ve ark. sıcaklığın bir fonksiyonu olarak suyun membran içerisinde difüzyon katsayısını hesaplamışlardır [36].

$$(0 < \lambda \leq 3) \quad D_w = 3,10 \times 10^{-3} \lambda (-1 + \exp^{0,28\lambda} \exp^{\frac{-2436}{T \text{ K}}}) \quad (3.55)$$

$$(3 < \lambda \leq 11) \quad D_w = 4,17 \times 10^{-4} \lambda (1 + 161 \exp^{-\lambda}) \exp^{\frac{-2436}{T \text{ K}}} \quad (3.56)$$

3.5.2 Elektro-ozmotik Sürüklenme

Elektro-ozmotik sürüklenme membrandaki H^+ iyonlarının su molekülerinin kutupsal çekim gücü ile karşı tarafa sürüklenmesi ile gerçekleşmektedir.



Şekil 3.4. Membrandaki Suyun Elektro-ozmatik Sürüklenmesi [33]

Elektro-ozmotik sürüklenme her zaman anottan katoda doğrudur. Elektro-ozmotik sürüklenme ile anottan katoda geçen su miktarı şöyle hesaplanır:

$$n_{H_2O} = n_d \frac{i \times A}{F} \quad (3.57)$$

n_d elektro-ozmatik sürüklenme katsayısıdır ve her bir protonun taşıdığı su molekülü sayısıdır. Ren ve ark. nemli Nafion 117 membran için $\frac{H_2O}{H^+}$ 1-5 arasında değiştiğini belirlemişlerdir [37]. Zawondsiski ve ark. ise $30^\circ C$ tamamen nemli membranın elektro-ozmotik sürüklenme katsayısını $n_d = 2.5$ hesaplamışlardır [38].

3.5.3 Hidrolik Su Geçişi

Hidrolik su geçirgenliği, anot ve katot arasındaki basınç farkından ileri gelmektedir. Katottan anoda geçen su debisi Dracy kanunu ile hesaplanır.

$$n_{H_2O,k} = \frac{\Delta P_{k-a} \times k \times k_r}{\mu \times l} \quad (3.58)$$

Bağıntıda k membranin efektif geçirgenlik katsayısı, μ sıvı viskozitesi, k_r membranin bağıl geçirgenliği, l membranın kalınlığı, ΔP_{k-a} anot ile katot arasındaki basınç farkıdır. Suyun membrandan karşıya geçişi gaz basınç ve kılcal basınç gradyentleriinden kaynaklanmaktadır. Gaz durumunda, anot ve katot arasındaki basınç farkı ihmal edilebilir iken, sıvı faz durumunda anot ve katot arasındaki basınç farkı önemlidir [33].

3.6 Yakıt Hücresinde Reaksiyon Sonucu Oluşan Ürün

Miktarları

3.6.1 Anotta Oluşan Karbondioksit Miktarı

Faraday yasasıyla anotta oluşan karbondioksit miktarını hesaplamak mümkündür.

$$C_{CO_2} = \frac{I \times t}{n \times F} \quad (3.59)$$

Burada C_{CO_2} reaksiyon sonucu oluşan karbondioksit miktarı (mol), I çalışma akımı (A), t çalışma süresi (s), n elektron sayısı (6) ve F Faraday sabitidir (96485 C/mol).

3.6.2 Katotta Oluşan Su Miktarı

Teoride katotta su, oksijenin indirgenme reaksiyonu sonucu oluşur. Bununla birlikte pratikte anottan katota, difüzyon ve elektro-ozmotik sürüklenme nedeniyle de su geçişi olmaktadır. Difüzyon ve elektro-ozmotik sürüklenme nedeniyle katoda geçen suyun akışı aşağıdaki denklemden çıkarılabilir [39]

$$N_{H_2O}^M = -D_{H_2O}^{eff,M} \frac{dC_{H_2O}^M}{dx} + n_d \frac{I_{hücre}}{F} \quad (3.60)$$

n_d elektro-osmotik sürüklenme, membran boyunca hareket eden hidrojen iyonu tarafından sürüklenen su molekülü sayısıdır. $D_{H_2O}^{eff,M}$ membrandaki suyun efektif difüzyon katsayısıdır.

Membran boyunca suyun taşınımı net su taşınım katsayısıyla alakalıdır. α suyun anottan katoda protonik akışla normalize edilmiş akış oranıdır.

$$\alpha = \frac{6FN_{H_2O}^M}{I_{hücre}} \quad (3.61)$$

Net su taşınım katsayısı α ve $N_{H_2O}^M$ denklemleri birleştirilerek elde edilebilir.

$$\alpha = -\frac{6FD_{H_2O}^{eff,M}}{I_{hücre}} \frac{dC_{H_2O}^M}{dx} + 6n_d \quad (3.62)$$

$$\frac{dC_{H_2O}^M}{dx} = \frac{C_{4H_2O}^M - C_{3H_2O}^M}{\delta^M} \quad (3.63)$$

Anot ve katot akış kanalları sürekli akışlı tank reaktör gibi düşünülebilir böylece su akışı aşağıdaki denklemle belirlenir.

$$N_{H_2O} = \frac{q^i}{A^s} C_{H_2O}^{0,i} - C_{H_2O}^i \quad (3.64)$$

i anot veya katot akış kanallarını temsil eder.

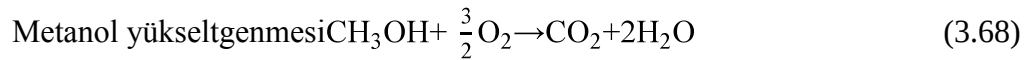
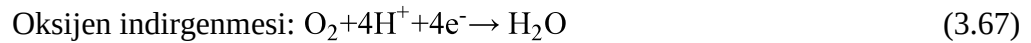
Difüzyon ve katalizör tabakalarındaki su akısı, Fick difüzyon denklemine göre konsantrasyon gradyentiyle alakalıdır. Su akısı aşağıdaki denklemden belirlenebilir.

$$N_{H_2O} = -D_{H_2O}^{eff,i} \frac{dC_{H_2O}^i}{dx} \quad (3.65)$$

Anot tarafındaki su akısı, akım yoğunluğu ve net su taşınım katsayısıyla ilişkilidir.

$$N_{H_2O} = \frac{I_{hücre}}{6F} (\alpha + 1) \quad (3.66)$$

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde hava katoda beslenir. Havada bulunan oksijen katot katalizör tabakasında indirgenir. Ancak beslenen oksijenin bir kısmı, iç akım ve karma voltaja neden olan metanol geçişi nedeniyle harcanır.



Oksijenin indirgenmesiyle oluşan suyun akısı aşağıdaki denklemle elde edilir.

$$N_{H_2O} = v_{H_2O} \times \frac{I_{hücre}}{4F} \quad 3.69$$

$v_{H_2O} = 2$ katot reaksiyonundaki suyun stokiometrik katsayısıdır.

Membrandan geçen metanol katotta elektrokimyasal olarak tamamen reaksiyona girdiğini varsayacak olursak, metanol yükseltgenmesiyle üretilen su aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$N_{H_2O} = v_{\text{taşınan, } H_2O} \times N_{CH_3OH}^M \quad (3.70)$$

$v_{\text{taşınan, } H_2O}=2$ katot reaksiyonunda istenmeyen suyun stokiyometrik katsayısıdır.

$$N_{CH_3OH}^M = \frac{I_{CH_3OH}}{6F} \quad (3.71)$$

$N_{CH_3OH}^M$ membrandan taşınan metanolün geçiş akısı ve I_{CH_3OH} da metanol yükseltgenmesiyle oluşan iç akımdır. Katot tarafından su akısı, oksijen indirgenmesi, metanol taşınım yükseltgenmesi ve anottan katoda taşınan net su akısıyla ilişkilidir.

3.6.3 Membrandan Geçen Metanol Miktarı

Metanol geçiş hızı, birim zamanda birim alandan membrandan geçen metanol miktarıdır ve DMYH çalışma özelliklerini (ADV, yakıt verimliliği, enerji ve güç yoğunluğu) etkileyen önemli bir parametredir. Membranın metanol geçirgenliği DMYH'yi etkileyen önemli bir parametre olduğundan bulunması gereklidir. Bunun için membranla ayrılan 2 bölümlü cam hücre kullanılır. İlk bölüm 1M metanol çözeltisi, diğer bölüm saf su içerir. Membran iki bölüm arasına teflon conta yardımıyla sıkıştırılır. İkinci bölümden çözelti çekilip HPLC 'de zamanın fonksiyonu olarak analiz edilir. Oysaki yakıt hücresinde, membrandan metanol geçirgenliğini akım çekildiğinde belirlemek için bu sistem sağlıklı sonuç vermez. Metanol geçirgenliğini hesaplamak için katot çıkışına gerekli soğutma yapıp, deneme sonunda biriken kondensattan alınan numune HPLC'ye verilip ve çıkış gazında metanolün katotta yükseltgenmesinden oluşan CO_2 miktarları göz önüne alınarak metanol geçirgenliği hesaplanabilir.

Anot kanallarından difüzyon tabakasına geçen metanol akısı Fick kanunuyla belirlenebilir[40].

$$N_{ad} = -D_{ad}^{CH_3OH} x \frac{\partial C_{ad}^{CH_3OH}}{\partial x} \quad (3.72)$$

N_{ad} anot difüzyon tabakasındaki metanol akısı (mol/s), D_{ad} anot difüzyon tabakasındaki difüzyon katsayısı (cm^2/s), C_{ad} anot difüzyon tabakasındaki molar konsantrasyon, x ise yatay koordinat molar fraksiyondur (mol/mol).

N_M metanol geçiş akısı olmak üzere şöyle belirlenir.

$$N_m = -D_m^{CH_3OH} \frac{\partial C_m^{CH_3OH}}{\partial x} + n_d^{CH_3OH} \frac{J}{F} \quad (3.73)$$

n_d elektro-osmatik sürüklenme katsayısı, J akım yoğunluğu (A/cm^2), F Faraday sabitidir.

Yüksek akımda metanol sürüklenme etkisi önemli olabilir. Metanol sürüklenmesi göz önüne alındığında, gerçek metanol akış hızı akım yoğunluğu türünden aşağıdaki gibi hesaplanabilir [41].

$$i_{geçiş} = i_{difüzyon} + i_{sürüklenme} \quad (3.74)$$

$i_{difüzyon}$ difüzyondan kaynaklı metanol geçiş hızı, $i_{sürüklenme}$ akım yoğunluğunun fonksiyonu olan protonların sürüklenmesinden kaynaklı metanol geçiş hızıdır.

3.7 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinin Anot ve Katot Ürünlerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar

DMYH'lerinde; hem anotta hem de katotta metanolün hepsi CO_2 'e yükseltgenemeden ara basamaklarda kalabilir. Bu ürünlerin tayin edilmesi için kantitatif analiz şarttır. Literatürde anot ve katot ürünlerin tayininde, yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Fan ve ark. Fourier transform infrared – diffuse reflection (FTIR-DRS) spektroskopisi kullanarak; anotta yüksek metanol kısmı basıncında (38kPa), formik asit, formaldehit metanol ve bunun yanında da karbondioksiti kalitatif olarak belirlediler [42].

Ota ve ark. formaldehiti kromotropik asit kullanarak kalorimetrik yöntemle, formik asiti ise iyodometrik titrasyonla kantitatif olarak belirlediler [43].

Belgsir ve ark. HPLC cihazını kullanarak, anotta sadece metanolün yükseltgenme reaksiyonuyla ortaya çıkan karbondioksiti buldular. HPLC'de tespit edilebilir miktarda formaldehit ve formik asit bulamadılar [44].

Liu ve ark. gaz kromatografisi kullanarak; anottaki metanol yükseltgenmesinin ana ürününün karbondioksitten ziyade formaldehit olduğunu kantitatif olarak tespit ettiler [45].

Wasmus ve ark. kütle spektroskopisiyle, anottaki metanol yükseltgenme ürünlerinin saf metanol beslendiğinde formaldehit, metanol çözeltisi beslendiğinde ise karbondioksit olduğunu kantitatif olarak tespit ettiler [46].

Literatürde katot ürünlerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar çok azdır. Literatürdeki çalışmalar, metanol geçişini katot çıkışındaki karbondioksit konsantrasyonunun ölçülmesiyle tespit edip, bunun için gaz kromatografisi ya da CO ve CO_2 miktarlarını ölçen FID ve NDIR kullanılarak belirlemişlerdir.

Bae ATR-IR spektroskopisiyle anot ve katottaki karbonil gruplu organik ürünleri (formaldehit, formik asit, karbondioksit) kalitatif ve kantitatif tespit etti [25].

3.8 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinde Verim

Hesapları

Polarizasyon eğrisi doğrudan metanol yakıt hücresinin performansını değerlendirebilmek için en popüler araç olmasına rağmen, sistemde metanol geçişi önemlidir ve bu geçişler polarizasyon eğrisiyle tamamen belirlenemez. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde, optimize edilmiş koşullar altında bile, metanol geçişi nedeniyle verim kaybı olur. Bu sebeple; polarizasyon eğrisi, hücre performansını tamamen karakterize edebilmek için tek başına yetersizdir. Toplam verim kavramı yakıt hücresi polarizasyonu ve metanol geçişinin etkilerinin beraber incelenebilmesi için ortaya çıkarılmış bir kavramdır. Doğrudan metanol yakıt hücresinin toplam verimi, voltaj ve yakıt veriminin bileşkesinden oluşur. Hücresinin voltaj verimi ε_v , polarizasyon eğrisinden yararlanarak hücre akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak belirlenir.

$$\varepsilon_v = \frac{V_{h \text{ hücre}}}{V_{Th}} \quad (3.75)$$

$V_{hücre}$ verilen akım yoğunluğundaki hücre voltajı ve V_{Th} hücresinin teorik maksimum voltajıdır. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde; açık devre voltajı bile kayıplardan dolayı teorik voltajdan düşüktür. Metanolün alt ısı değeri -638,5 kJ/mol'dür ve hücresinin %100 verimle çalıştığını kabul etsek bile üretilebilecek voltaj aşağıdaki gibi hesaplanır [8].

$$\frac{\Delta H}{nF} = \frac{-638,5}{-6 \times 96485} = 1,1 \text{ V} \quad (3.76)$$

60 mW/cm² güç yoğunluğunun üzerinde çalışan yakıt hücresinin voltajı 0,3 Volttur. Böylece; hücre voltaj verimi aşağıdaki denklemlerle bulunur.

$$\varepsilon_v = \frac{0,3}{1,1} \times 100 = 27\% \text{ olur} \quad (3.77)$$

DMYH'sinin termodinamik verimi;

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} \times 100 = \frac{702,3 \text{ kJ}}{726,4 \text{ kJ}} = \%96,7 \text{ olur.} \quad (3.78)$$

Yakıt verimi hesaplanırken; metanol geçişi dikkate alınmalıdır. Geçen metanol katotta yükseltgenir, yararlı güç üretmediğinden verimi düşürür. Anotta reaksiyona giren ve yararlı güç üreten metanol, faydalı yakıt olarak adlandırılır. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde yakıt verimliliği hesaplanırken anotta tepkimeye giren metanole karşılık sistemde harcanan metanolün oranı göz önüne alınır. Buna göre ϵ_{Rxn} yakıt verimi faraday verimi ile hücre voltaj veriminin çarpılmasıyla elde edilir.

$$\epsilon_{\text{Rxn}} = \frac{V_{\text{hücre}}}{V_{\text{Th}}} \times F.V \quad (3.79)$$

Ayrıca yakıt hücresinin ürettiği elektrik enerjisiyle tüketilen yakıtın verdiği enerjinin oranı da yakıt verimini verir.

$$\epsilon_{\text{Rxn}} = \frac{V_{\text{hücre}} \times t \times I}{n_{\text{tüketilen}} \times C_p} \quad (3.80)$$

Burada; $n_{\text{tüketilen}}$ reaksiyona giren metanolün mol sayısıdır. C_p ise metanolün teorik spesifik enerjisi olup birimi 700,5 kJ/mol'dür.

Hücrenin toplam verimliliği, yakıt ve voltaj verimliliğinin çarpımıdır. ϵ_{toplam} toplam yakıt verimliliği;

$$\epsilon_{\text{toplam}} = \epsilon_V \cdot \epsilon_{\text{Rxn}} \quad (3.81)$$

4. MATERİYAL VE METOD

Doğrudan metanol yakıt hücresinde çalışma koşullarının performansa etkisini belirlemek için polarizasyon deneyleri yapıldı. Polarizasyon eğrisinden yola çıkılarak yakıt hücresinin maksimum performansı tespit edilmeye çalışıldı. Maksimum performanstaki çalışma şartlarından yararlanarak, yakıt hücresi üçer saatlik süreçlerde, maksimum akımda çalıştırılarak, madde balansının tespiti için anot ve katot bölümlerinden numuneler alınıp, HPLC ve UV-Vis cihazlarında analiz edildi. Madde balansı hesaplarından membrandan geçen metanol, karbondioksit ve suyun geçirgenlik akıları hesaplandı. Ayrıca, belli sürede çalıştırılan yakıt hücresinin enerji göstergelerinden olan yakıt verimi, metanol kullanım verimliliği, elektrik enerjisi, faraday verimliliği hesaplandı.

Bu bölümde, deneyde kullanılan kimyasallar, deney düzeneğinin kurulumu ve deneyde kullanılan cihazların özellikleri ve çalışma koşulları hakkında bilgi verilmiştir.

4.1 Kimyasal Malzemeler

Tablo 4.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Malzeme	Özellik
Metanol	%99.5, Merck
H ₂ O	Çift Distile
MgSO ₄ .7H ₂ O	%99-105, Merck
C ₁₀ H ₈ Na ₂ O ₈ S ₂ .2H ₂ O	%98.5, Merck
H ₂ CO ₂	%98, Merck
HCHO	%37, Merck

4.2 Deney Düzeneginde Kullanılan Ekipmanlar ve Cihazlar

Yakıt hücresinin performans analizlerinde, Fideris® şirketinin ürettiği “Methanol Test Kit”(MTK) cihazı kullanıldı.

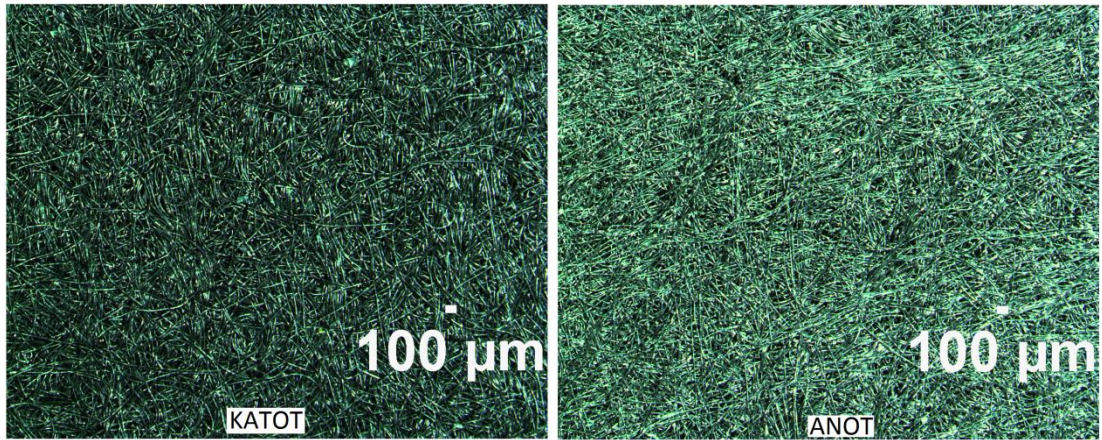


Şekil 4.1. Fideris MTK

MTK test istasyonu, metanol taşıma sistemi, oksidant gaz taşıma sistemi ve elektronik yükten oluşur. MTK’ nın yük bankası alt sistemi; yük bankasından ne kadar akım geçeceğini seçerek, empedans miktarını kontrolünü yapabilen değişken direnç gibi davranır. Anot akış hızı, manyetik dişli pompa sayesinde kontrol edilir ve ölçülür. Pompanın maksimum hızı 85 ml/dk’dır. MTK test istasyonu, anottan geçen metanol çözeltisinin yeniden metanol deposuna geri dönmesini sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. MTK’nın içinde, metanol çözeltisinin ısınması için ısıtıcı sistemi ve çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi içinse soğutucu sistemi mevcuttur. Gazın akış hızını ölçen ve sabit tutan kütle akış kontrolörü vardır. Kütle akış kontrolörünün maksimum debisi 10 L/dk’dır. Fideris, MTK test istasyonu ile beraber yakıt hücresi araştırmacılarının metanol debisini, hava akış debisini, metanol çözeltisinin sıcaklığını, yakıt hücresi sıcaklığını, amper ve volt değerlerini istenilen değerde sabit tutabilmeleri için yazılım paketi sunmuştur.

Yakıt hücresinde, Baltic Fuel Cell'den satın alınan aşağıdaki özelliklere sahip ticari membran elektrot bileşkesi (MEB) kullanıldı.

- 5-tabakalı doğrudan metanol MEB
- Aktif Alan: 5 cm x 5 cm
- Toplam Alan: 10 cm x 10 cm
- Katot Katalizör Yüğü: 1.2-1.4 mg Pt/cm² (Karbon üstüne platin)
- Anot Katalizör Yüğü: 3 mg PtRu/cm² (PtRu siyah; molar oranı 1:1)
- Membran: NAFION® N117
- Gaz Difüzyon Tabakaları: Katot Freudenberg IX91CX320, Anot Freudenberg T10A;
 - Katot Freudenberg IX91CX320 Özellikleri:
 - Karbon kağıt, 5x5 cm, 240µm kalınlık, Örgüsüz mikro tabakalı.
 - Anot Freudenberg T10A Özellikleri:
 - Karbon kağıt, 5x5 cm, 200 µm kalınlık, Örgüsüz.



Şekil 4.2. Katot ve Anot Stereo Mikroskop Fotoğrafları

Yakıt hücresi ile ilgili bilgiler ise şu şekildedir:

Akış kanalları üçlü paralel serpantin şeklindedir ve Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Kanalların uzunluğu 38 cm, genişliği 1.5 mm ve derinliği 1 mm'dir



Şekil 4.3. Üçlü Paralel Serpantin Akış Kanalları

Conta kalınlığı ve sıkıştırma miktarı yakıt hücresinin performansını etkileyen parametrelerdendir. Sızdırmazlık elemanı olarak 254 μm kalınlığında cam elyaf conta kullanıldı. Sıkıştırma miktarı aşağıdaki formülle 4 Nm olarak hesaplandı.

$$T = \frac{FK_b D_b}{N_b} \quad (4.1)$$

T: Sıkma Torku, Nm

F: Sıkma kuvveti, N (1 MPa)

K_b : Sürtünme Katsayısı (Somun için, kuru halde 0,2)

D_b : Somun çapı, m

N_b : Somun Sayısı

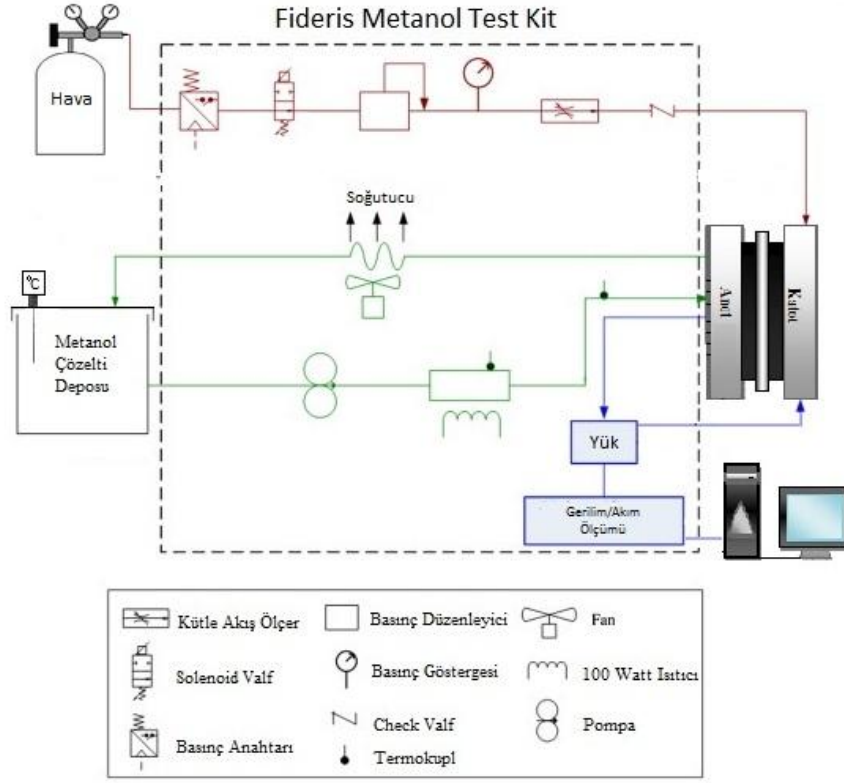
Gaz difüzyon tabakaları ve çift kutuplu plaka arasındaki kontak direncini minimize etmek için gerekli basınç 1 MPa olarak alındı. Çift kutuplu plakanın alanı 100 cm^2 'dir. Gerekli hesaplamalar yapılarak sıkma kuvveti 10000 Nm bulundu.

$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2 \quad (4.2)$$

$$F = P \times A \quad (4.3)$$

$$F = 10^6 \text{ N/m}^2 \times 0.01 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ N} \quad (4.4)$$

$$T = (10000 \text{ N} \times 0,2 \times 0,008 \text{ m}) / 4 \quad (4.5)$$

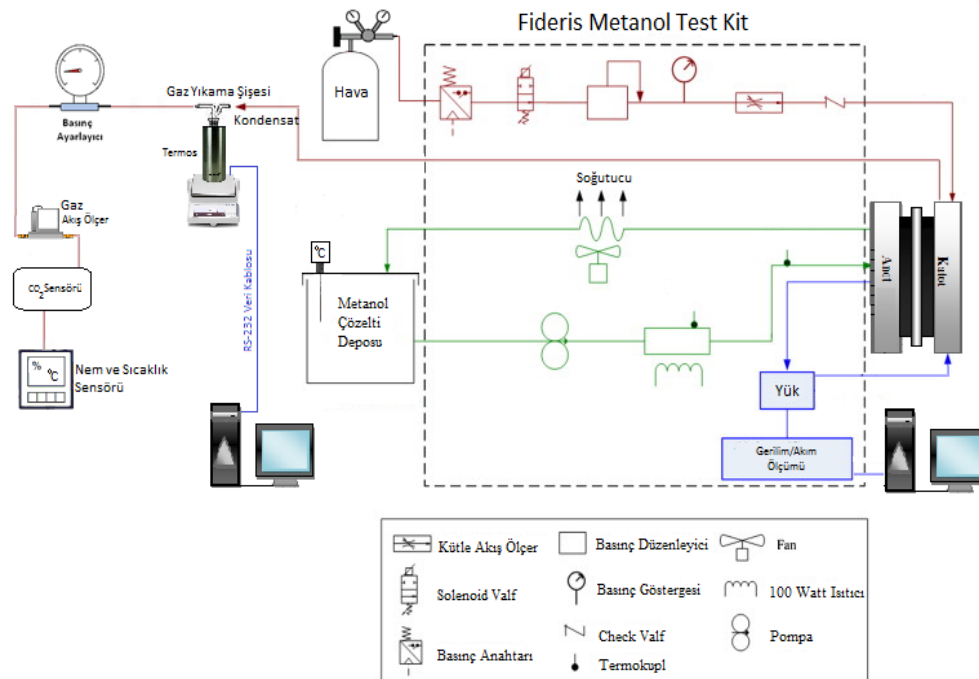


Şekil 4.4. Polarizasyon Eğrisi Deney Düzeneği

Polarizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar baz alınarak, 3 saat sürelerle sabit akımda çalıştırılan yakıt hücresi sisteminde madde balansının kurulabilmesi , yakıtın taşınım ve enerji hesaplamalarının yapılabilmesi için yeni bir deney düzeneği kuruldu.



Şekil 4.5. Deney Düzeneği Eklentileri



Şekil 4.6. Deney Düzeneği Eklentileri Şeması

4.2.1 Emko K-Tipi Termokupl

Fideris MTK ile ayarlanan metanol çözelti sıcaklığıyla depo sıcaklığının dengeye gelmesi için deponun sıcaklığının ölçülmesi gerekir. Ayrıca, madde balansı yapılırken, 3 saat sonunda metanol çözelti deposunda çözünen karbondioksit gazının

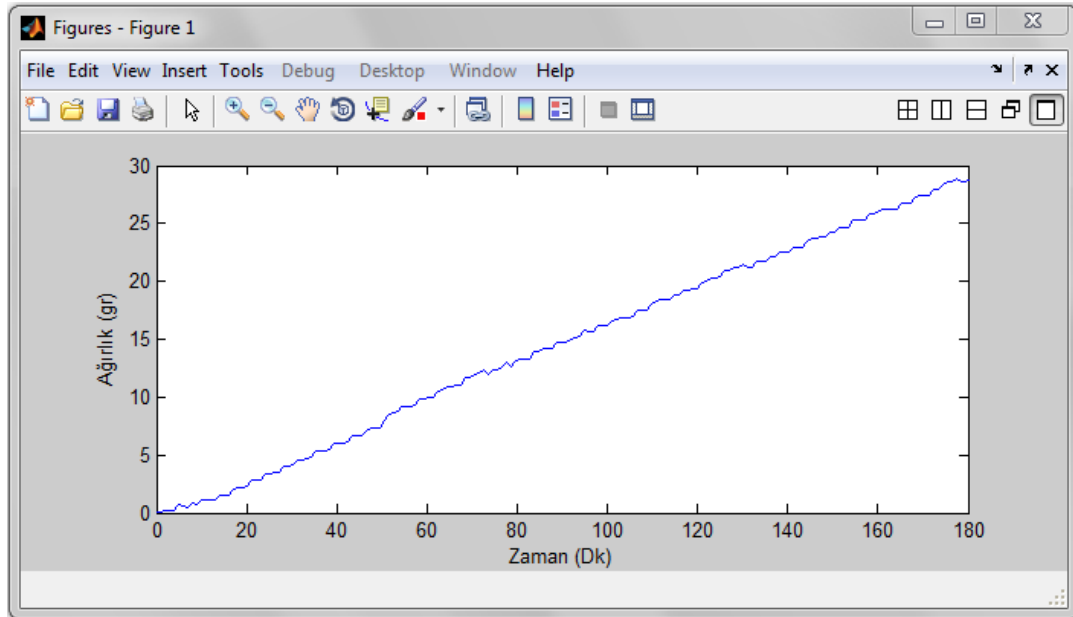
miktarı için metanol çözelti sıcaklığın ölçülmesi de şarttır. Deney sırasında, Emko K-Tipi Termokupl kullanılarak deponun sıcaklığı ölçüldü.

4.2.2 Mettler Toledo Gb 2002 Tartı



Şekil 4.7. Mettler Toledo Gb 2002 Tartı

Katot çıkışında biriken kondensat ağırlığının takip edilmesinde kullanıldı. Tartıdan elde edilen değerlerin kayıt altına alınabilmesi için verilen sürelerde tartının okuduğu değerlerden örnekler alan bir bilgisayar programından yararlanıldı. Bu program, tartının RS-232 bağlantısından veri alarak ve bu verileri kaydederek grafiğe aktaracak şekilde Matlab ortamında yazılıp derlendi. Ayrıca, taşınan ve reaksiyonla oluşan su miktarının bulunmasında grafikteki eğrinin eğiminden yararlanıldı.



Şekil 4.8. Tartı Programının Grafik Çıktısı

4.2.3 Aignep Basınç Ayarlama Valfi



Şekil 4.9. Aignep Basınç Ayarlama Valfi

Çıkış basıncının 1 atm olacak şekilde ayarlanabilmesi için kullanıldı. Böylece, madde balansında havanın çıkış basıncı 1 atm alınarak, hesaplamalar yapıldı.

4.2.4 TFA Dostman / Wertheim Sıcaklık ve Nemölçer

TFA Dostman/Wertheim sıcaklık ve nem ölçer -10°C ile $+60^{\circ}\text{C}$ arasında sıcaklık ölçüp, rölatif nemi ise % 10-90 arasında ölçer. -10°C ile $+30^{\circ}\text{C}$ arasındaki ölçümlerde $\pm \% 0,8$ hata, $30-60^{\circ}\text{C}$ arasında $\pm \% 1$ hata gösterir. % 30-80 rölatif nem arasında $\pm \% 3,5$ hata, % 80-90 rölatif nem arasında ise $\pm \% 5$ hata gösterir. Katot çıkış gazının sıcaklık ve rölatif nem değerinin ölçülmesinde TFA Dostman/Wertheim sıcaklık ve nem ölçer kullanıldı. Böylece, 3 saatlik deney sonunda kondensatın istenilen derecede soğutup soğutulmadığı ölçülen rölatif nem ile tayin edildi. Madde balansında çıkış gazının sıcaklığı ve rölatif nem miktarı dikkate alınıp, kondensatın yeterince soğutulamamasından geçen su miktarı da hesaplandı.

4.2.5 Alicat Scientific Gaz Akış Ölçer

Gaz akış ölçer, bir sistem boyunca gazların debisini (kütlesel veya hacimsel) ölçen cihazdır. Deney sırasında Alicat Scientific gaz akış ölçer ile çıkış gazının debisi birim dakikada standart litre (SLPM) olarak ölçüldü. Standart şart olarak; cihazın kullanım kılavuzunda yazan değerler; 25°C ve 1 bardır. Madde balansı yapılırken, standart değerler atmosferik basınca çevrildi.



Şekil 4.10. Alicat Scientific Gaz Akışölçer

Alicat Scientific gaz akış ölçerinin çalışma prensibi; Poiseuille denklemine dayanır.

$$Q = \frac{P_1 - P_2}{8\eta l} \pi r^4 \quad (4.6)$$

Q =Volumetrik akış hızı

P_1 = Girişteki statik basıncı

P_2 =Çıkıştaki statik basıncı

r =borunun yarıçapı

η =akışkanın mutlak vizkositesi

l =borunun uzunluğu

Madde balansı yapılırken; havanın mutlak vizkositenin nemden etkilenip etkilenmediği araştırılıp, etkilenmediği görüldü. Örneğin; 20⁰ C ve %80 rölatif nemi olan havanın mutlak vizkositesi 0,01804 cp iken, aynı sıcaklıkta %20 rölatif nem içeren havanın mutlak vizkositesi 0,01816 cp'dır.

4.2.6 Oldham CTX 300 CO₂ Sensörü



Şekil 4.11. Oldham CTX 300 CO₂ Sensörü

Katottan çıkan CO₂'in miktarını takip etmek için kullanıldı.

Karbondiyoksit sensörünün çalışma prensibi spektroskopik gaz analizi prensibine dayanır. Elektromanyetik radyasyonun kızılötesi aralığındaki belirli dalga boyunun indirgenmesiyle gaz konsantrasyonu ölçülür. Lambert – Beer denklemine göre bu korelasyon şöyle tanımlanır [47].

$$I = I_0 \times e^{-k \cdot \lambda \cdot c} \quad (4.7)$$

I_0 : Gelen ışının şiddeti

I : Işının gazdan geçtikten sonraki şiddeti

k : Sönüm katsayısı

λ : Absorbsiyon yolunun uzunluğu

c : Gaz konsantrasyonu

Sensör dengesindeki kaymaları telafi edebilmek için cihaz iki farklı dalgaboyunda ölçüm yapar. Biri karbondiyoksit içeriğiyle etkilenirken diğeri ise atmosferik gazlardan etkilenmez. Atmosferik gazlardan etkilenmeyen ölçüm, karbondiyoksit konsantrasyonu ölçümünde referans olarak kullanılır. İki dalgaboyundaki radyasyon kızılötesi dedektörü ile ısıl gerilime dönüştürülür ve sonuç olarak da gaz konsantrasyonu ölçümü yapılır.

$$R = U_{CO_2} / (U_{ref} \times U_{CO_2,0ppm}) \quad (4.8)$$

R hesaplanan oran, U_{CO_2} ve U_{ref} ısıtılma gerilim ve $U_{CO_2,0ppm}$ 0ppm'deki CO_2 'nin kısmı basınç altındaki ısıtılma gerilimidir.

4.3 Polarizasyon Eğrisi Deneyi ve Deney Planı

Yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi çizilmeden önce, MEB'nin dengeye gelebilmesi için ön şartlandırma yapıldı. Ön şartlandırmada; anot tarafına 5 ml/dak debiyle 70°C sıcaklıkta 1 M metanol çözeltisi beslenirken, katot tarafına 500 ml/dak debiyle %20 bağıl nem içeren hava beslenildi. 8 saat süren ön şartlandırmada katalizörün CO zehirlenmesini önlemek için her yarım saatte bir 1 dakikalığına hava kapatıldı.

Yakıt hücresinin çalışmasında etkili olan faktörlerden; metanol akış hızı, hava akış hızı, metanol çözeltisinin sıcaklığı ve yakıt hücresinin sıcaklığı Fideris test cihazının bilgisayar yazılımından ayarlandı. Fideris MTK'daki bütün ara bağlantı hortumları armafleks ile, yakıt hücresi seramik yünü ile, metanol çözelti deposu ise köpük kullanılarak ısı kaybını önlemek için yalıtıldı.

Deneylerde yakıt hücresi çalışma koşullarından; metanol çözeltisi konsantrasyonu, yakıt hücresi sıcaklığı, hava ve metanol akış hızı olmak üzere 4 değişkenin performansa etkisi temel durum dizaynı kullanılarak incelendi.

Temel durum dizaynı çok iterasyonlu deney düzeneklerinde yalnızca gerekli olabilme ihtimali yüksek olan veri setlerini tespit edebilmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu tarz deney düzeneklerinde temel durum dizaynı; gerekli olan değerlerin elde edilebilmesi için ve gerektiğinde yeniden dizayn veya daha uygun yeni veri setlerinin öngörülmesinde temel fikir verir.

Yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi çizilirken, cihazın bilgisayar yazılımını desteklediği, akım polarizasyonu yazılımından yararlanıldı. Buna göre deney sürecinde, açık devre voltajının dengeye gelmesi için 1 dakika boyunca beklenip, yakıt hücresinden çekilen akım değerleri her on saniyede 0,1 A'lık adımlarla artırılarak; akıma karşılık gelen volt değerleri alınıp, polarizasyon eğrisi çizildi.

Tablo 4.2. Polarizasyon Eğrisi Deney Planı

$C_{\text{met}} (M)$	$T (^{\circ}C)$	$q_{\text{met}} (ml/dak)$	$Q_{\text{hava}} (ml/dak)$
0,5	25	10	200
1	35	20	400
1,5	45	30	600
2	55	40	800
2,5	65	50	1000
3	75	60	1200

Tabloda temel durum olarak; kalın punto ile gösterilen metanol çözeltisi 2M, metanol çözeltisinin ve yakıt hücresinin sıcaklığı $55^{\circ}C$, metanol debisi ve hava debisi sırasıyla 40 ml / dak ve 800 ml/ dak alındı. Önce, metanol konsantrasyonları değiştirilip, temel durumdaki diğer parametreler sabit tutuldu. Aynı şekilde sırasıyla sıcaklık, metanol debisi ve hava debileri değiştirilip, temel durum için baz alınan koşuldaki parametreler aynen alınıp, yakıt hücresi performansına etkileri incelendi.

4.4 DMYH'nin Taşınım ve Enerji Deneyleri ve Deney Planı

Polarizasyon eğrisiyle tespit edilen yüksek performans değerlerine ait metanol konsantrasyonu ve metanol sıcaklığı kullanılarak, yeniden temel durum tasarımı yapıldı. Bu denemelerde metanol akış hızı ve gaz akış hızı sabit tutularak; yakıt verimliliği, CO_2 metanol ve su akışının, metanol derişimi ve yakıt hücresi sıcaklığıyla değişimi incelendi.

Fideris MTK test cihazı ve yakıt hücresinden oluşan sistem, maksimum akım değerinde sabit tutularak üç saat çalıştırıldı. Üç saatlik deneylerde ön hazırlık olarak, 1 litrelik metanol çözeltisi deposuna belirli konsantrasyonda metanol çözeltisi

konuldu. Pompanın hava yapmasını engellemek için metanol yakıt hücresi sisteminde sirküle edildi. Böylece, metanol ve yakıt hücresi sıcaklığının izoterm olması sağlandı. Fideris MTK test cihazının katot gaz çıkışındaki ürünlerin analizlerinin yapılması için; katot gaz çıkışı, soğutulmuş gaz yıkama şişesine bağlandı. Deney boyunca gaz yıkama şişesinde ürünler yoğunlaştırıldı. Kondensatın tartıdan alınan ağırlığı, madde balansı kurulurken dikkate alındı. Soğutmada yoğunlaşamayan kısım ise, gaz akış ölçere beslendi. Gaz akış ölçerden çıkan gaz, CO₂ sensörüne gönderilip katotta yükseltgenen metanolün miktarı ve membrandan geçen CO₂ miktarı tayin edildi. CO₂ sensöründen çıkan gaz, sıcaklık ve nem ölçere beslenerek, gazın sıcaklık ve nemi ölçüldü. Denemelerde kullanılan hava % 20 bağıl nem içermektedir. Bu ölçümden elde edilen nem değeriyle kondensatın yeterince soğutulup soğutulmadığı anlaşıldı.

Deney sırasında beşer dakika aralıklarla gerilim değerleri, hacimce % CO₂ miktarı, kondensatın ağırlığı, havanın debisi, nem ve sıcaklık ölçerdeki değerler ve termokupldan okunan rezervuardaki metanol çözeltisinin sıcaklık değerleri kaydedildi. Madde balansının tam olarak sağlanabilmesi için başlangıçta rezervuara konulan metanol çözeltisinin ağırlığı ve yoğunluğu ölçülüp kaydedildi. Ayrıca metanol çözelti deposundan her 30 dakikada 2 ml’lik numuneler çekilerek HPLC ve UV-Vis spektrofotometrisindeki analizler için ayrıldı. Deneyler sonunda da depodaki metanol çözeltisinin ve kondensatın ağırlığı ve yoğunluğu ölçüldü. Çözelti deposunda ve kondensatta oluşan ürünler HPLC ve UV-Vis spektrofotometresinde analiz edildi.

Tablo 4.3. DMYH’nin Taşınım ve Enerji Deney Planı

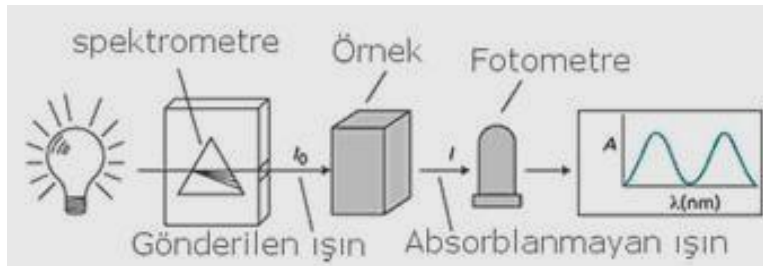
C _{met} (M)	T (° C)	q _{met} (ml/dak)	Q _{hava} (ml/dak)
1	55	35	1200
1,25	60	35	1200
1,5	65	35	1200
1,75	70	35	1200
2	75	35	1200

Temel durum olarak; 1,5 M metanol derişimi, 55⁰ C ve 75⁰ C yakıt hücresi sıcaklıkları alındı. 35 ml /dak metanol akış hızı ve 1200 ml / dak hava akış hızı da deneyler boyunca sabit alındı. Deneylerde önce metanol derişimi 1 ile 2 M arasında değiştirilip; 55⁰ C ve 75⁰ C deki yakıt hücresi sıcaklığında deneyler yapıldı. Daha sonra 1,5 M metanol derişiminde 60, 65, 70⁰ C sıcaklıklarda deneyler yapılarak, sıcaklığın metanol verimliliğine, CO₂, metanol ve su akılarına olan etkileri incelendi.

4.5 Analizlerde Kullanılan Cihazlar

4.5.1 UV/VIS Spektrofotometresi

Spektrofotometre, çözelti içerisindeki maddelerin miktarının tespit edilmesinde kullanılır. Temel mantığı; hazırlanan çözeltilerden belirli spektrumda ışık geçirilmesi ve bu ışığın ne kadarının çözelti tarafından absorplandığını bulması esasına dayanır. Çözeltinin içerdiği madde miktarı ne kadar fazla ise daha fazla ışın çözelti tarafından soğurulur. Spektrofotometre kullanılarak, çözeltinin içinden geçebilen-çözelti tarafından absorplanmayan –ışığın yoğunluğu tespit edilerek çözelti içerisindeki aranan madde kantitatif olarak tespit edilir. Spektrofotometrenin içerdiği başlıca iki yapısı vardır. Bunlardan birisi ışık kaynağı olan spektrometre ve fotometre olarak adlandırılan ışık detektörüdür.



Şekil 4.12. UV-Vis Spektrofotometre Şeması

Analiz yapılacak numune, spektrometre ve fotometre arasına genellikle kuvarzdan yapılan ve küvet olarak adlandırılan tüp içine yerleştirilir. Her madde, ışını farklı dalga boylarında absorpladığı için, belli dalga boylarında analiz yapılacak örneğe ışın gönderilir ve ışını en fazla absorpladığı dalga boyu bulunur. Gönderilen

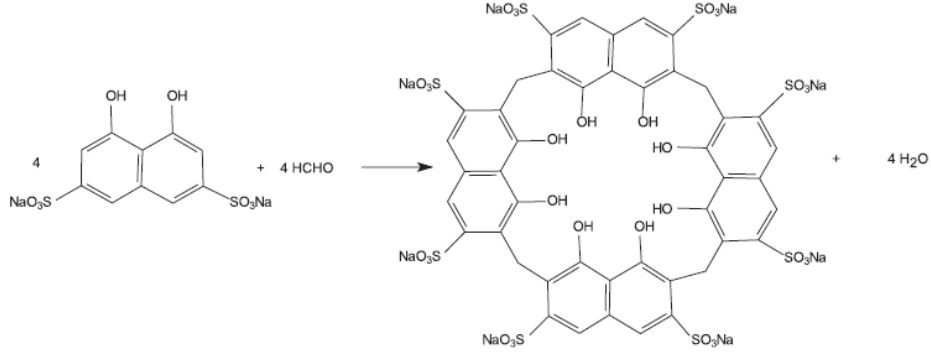
ışın küvetin içinden geçtikten sonra fotometreye ulaşır. Spektrofotometreden gönderilen ışın ile fotometreye ulaşan ışın arasındaki fark absoplanma miktarını verir. Absoplanma birimi absorbanstır ve Lambert-Beer yasasından hesaplanır.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_1} \quad (4.9)$$

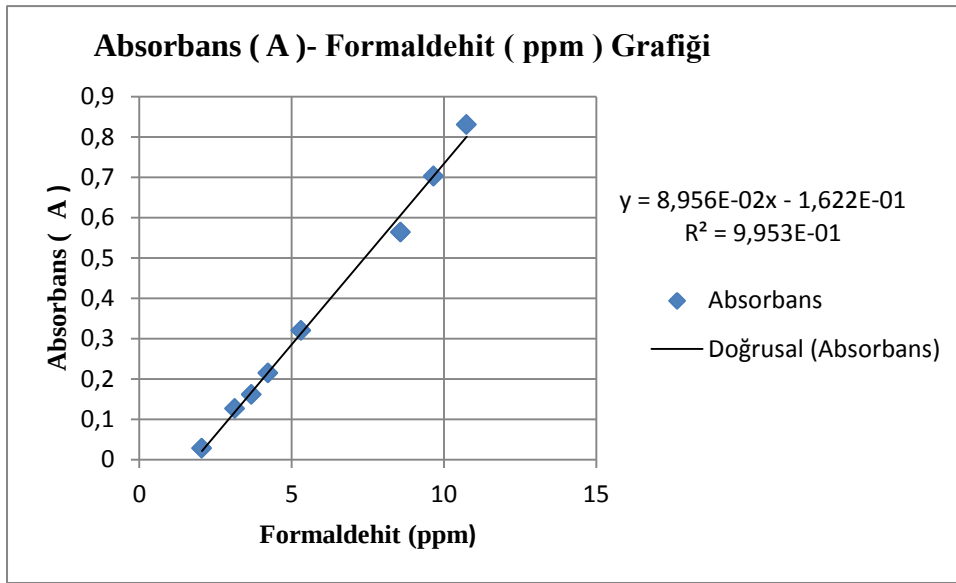
Denklemden A absorban; I_0 spektrometreden gönderilen ışının yoğunluğu, I_1 ise küvetten geçtikten sonraki ışının yoğunluğunu tespit eder.

Derişim-absorbans grafiğinin çizilmesi için öncelikle, referans-blank-olarak, içinde incelenen madde olmayan bir çözelti hazırlanır. Referans çözelti su, indikatör ve varsa tampon çözelti içermelidir. Referans çözelti ile ölçüm yapıldığında, spektrofotometrenin ölçeği sıfırlanır. Daha sonra hazırlanan örnek çözelti ile absorbansa karşı derişim grafiği çizilir. Lineerliğin devam ettiği aralığa kadar konsantrasyon değerleri belirlenir. Böylece metod tamamlanmış olur.

Deneylerde formaldehitin belirlenmesi için Perkin-Elmer Lambda 35 UV-VIS spektrofotometresi kullanıldı. Formaldehit tayini için Pezza ve ark. bulduğu analitik metottan yararlanıldı [48]. Önce, %37'lik formaldehit çözeltisi kullanarak, 30-110 ppm aralığında formaldehit içeren standart çözeltiler hazırlandı. Formaldehit ile kompleks oluşturan kromotropik asitin %5'lik sulu çözeltisi (w/v) ve reaksiyona kırmızı renk veren $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ %60'lık çözeltisi (w/v) hazırlandı. Hazırlanan standart çözeltilerden 1 ml'lik mikropipet yardımıyla çekilip, 10 ml'lik ölçekli tüplere aktarıldı. Tüplere sırasıyla 0,3ml %5lik kromotropik asit çözeltisi, 3 ml $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ %60'lık çözeltisi ilave edilip, tüplerin ağzı teflon kapakla kapatılıp, iyice karıştırıldı. Referans için aynı prosedür uygulanıp, sadece 1 ml formaldehit örneği yerine çift destile su kullanıldı. Tüpler, reaksiyonun gerçekleşmesi için 1 saat boyunca $100^{\circ}C$ su banyosunda bırakıldı. 1 saat sonra tüpler su banyosundan alınıp, soğutmaya bırakıldı. İyice soğuyan tüplerin içine, 10 ml ölçek seviyesine kadar su ilave edilip, iyice karıştırıldı. Önce referans çözelti 1cm kuvarz tüplere alınıp, spektrofotometrenin ölçeği sıfırlandı. Ardından standart çözeltiler konulup, 535 nm 'de (maksimum absorban) absorban ölçümleri kaydedildi..



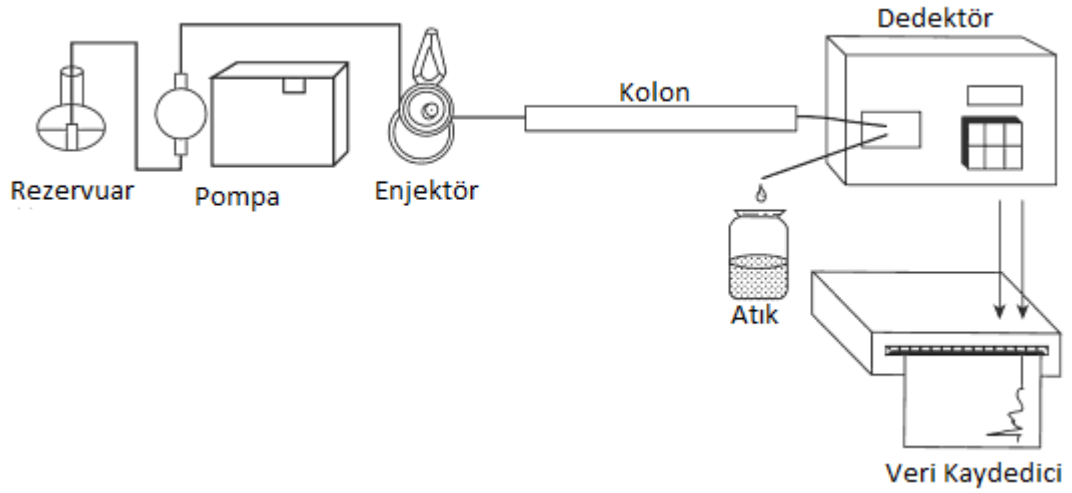
Şekil 4.13. Formaldehitin Kromotropik Asitle Oluşturduğu Makrosiklik Bileşim



Şekil 4.14. Formaldehit Kalibrasyon Eğrisi

4.5.2 HPLC

Yüksek performans sıvı kromatografisi karışımdaki komponentleri ayırmak ve/veya miktarlarını belirlemek için analitik kimya ve biyokimya da kullanılan sıvı kromatografi tekniğidir. En basit haliyle HPLC sistemi yüksek basınçlı solvent pompası, enjektör, kolon, detektör ve veri kaydediciden oluşur [49].



Şekil 4.15. HPLC Şeması

Rezervuardaki mobil faz pompa yardımıyla kolona, enjektör kısmından verilen numune ise kolonda mobil faz ile birleşir ve numune kolon içinde ilerler. Numune, hareketli faz ve sabit faz (kolonun içindeki dolgu maddesi) arasında dağılarak komponentlerine ayrılır. Komponentlerine ayrılan numune, detektör akış hücresine geçer. Detektör sinyal gerilimindeki değişiklikleri konsantrasyon değişiklikleri olarak okur ve veri kaydediciye gönderir.

Formik asit ve metanol analizlerinde, Agilent 1200 Serisi HPLC cihazı ve Shodex Rspak KC-811 kolonu kullanıldı.



Şekil 4.16. Agilent 1200 Series HPLC Cihazı

Shodex Rspak KC-811 dolgulu kolonu sülfanatlanmış stiren-divinil benzen kopolimer iyon değişimli reçine jeller içerir. Kolon, düşük molekül ağırlıklı organik asitleri, alkol ve nitril gibi suda çözünebilen organikleri ayırmada yüksek performans gösterir.

Sabit akımda çalışan yakıt hücresinin anot ve katodunda zamanla oluşan formik asiti tayin etmek için, %98'lik saf formik asit kullanılarak, 20-200 ppm arasında standart çözeltiler hazırlanıp, Hplc'ye verildi ve kalibrasyon eğrisi oluşturuldu.

HPLC'de formik asit analizi için oluşturulan metot aşağıdaki gibidir:

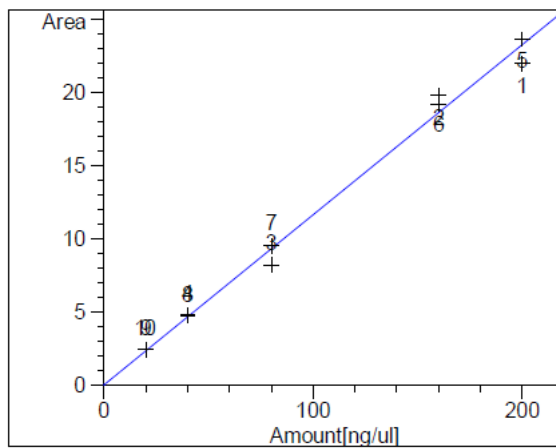
Kolon sıcaklığı: 50° C

Mobil faz: 3mM Perklorik asit

Mobil faz akış hızı: 1 ml/dk

Detektör: UV 220 nm

Alıkonma zamanı: 8.791 dk



formik asit at exp. RT: 8.791
MWD1 D, Sig=220,16 Ref=360,100
Correlation: 0.99690
Residual Std. Dev.: 0.73241
Formula: $y = mx + b$
m: 1.16598e-1
b: 2.27702e-2
x: Amount
y: Area

Şekil 4.17. Formik Asit Kalibrasyon Eğrisi

Metanol analizi için 0,002 M - 2M arasında standart çözeltiler hazırlandı.
Oluşturulan metot şöyledir:

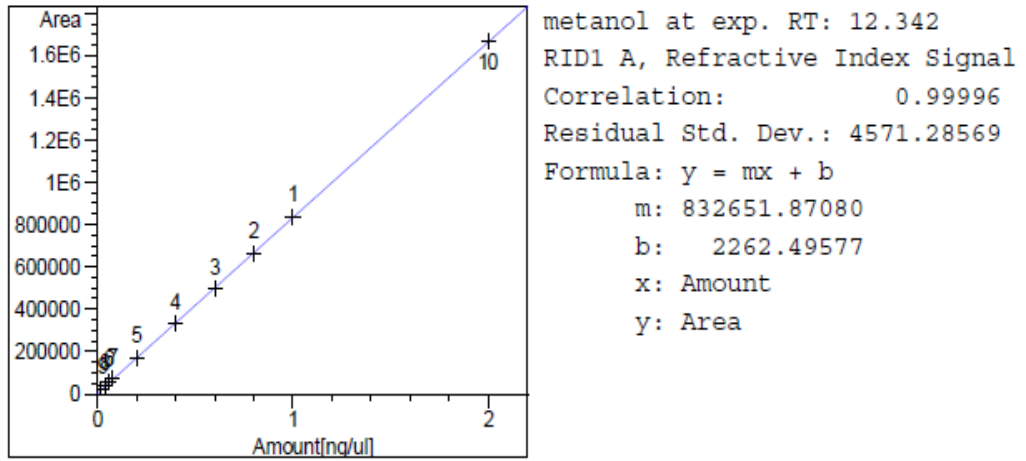
Kolon sıcaklığı: 50 °C

Mobil faz: 3mM Perklorik asit

Mobil faz akış hızı: 1ml/dk

Detektör: RI Detektör

Alıkonma zamanı: 12.342



Şekil 4.18. Metanol Çözeltisi Kalibrasyon Eğrisi

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1 Polarizasyon Deneyleri

5.1.1 Metanol Konsantrasyonunun Performansa Etkisi

Bu deneylerde, metanol konsantrasyonu 0.5-3 M arasında değiştirilerek polarizasyon eğrileri elde edildi. Polarizasyon eğrilerinden maksimum güç, maksimum akım, ADV ve volt değerleri elde edildi. Yakıt hücresi ve metanol çözelti sıcaklığı 55 °C, metanol debisi ve hava debisi sırasıyla 40 ml/dak ve 800 ml/dak sabit tutuldu.

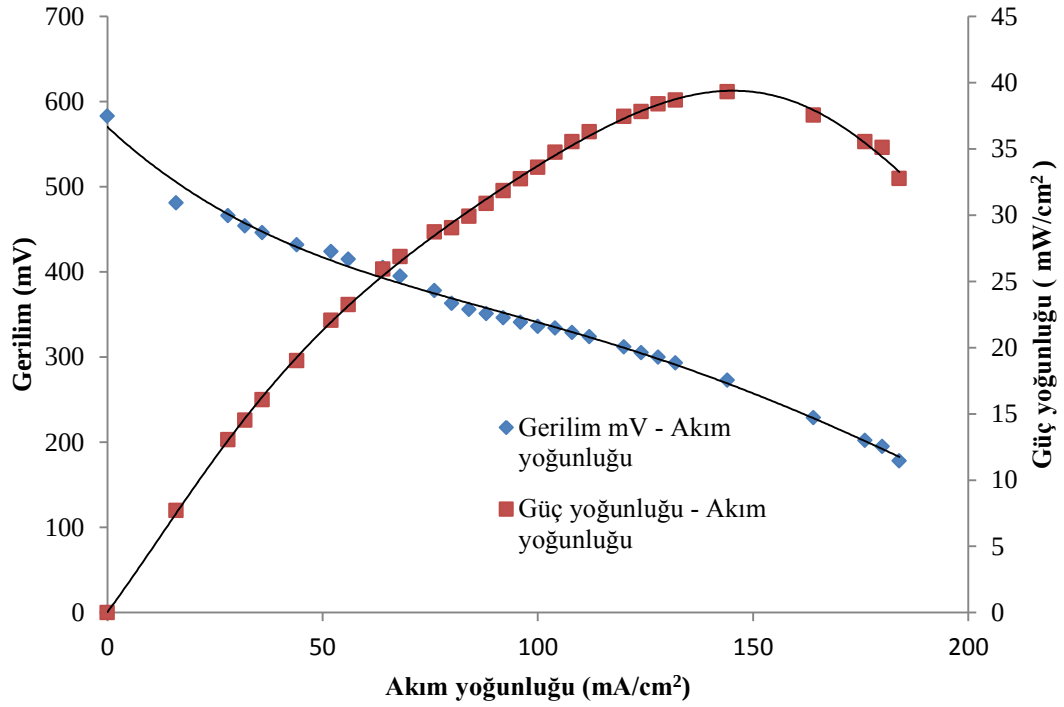
Tablo 5.1. Metanol Konsantrasyonunun Performansa Etkisi

C_{met} (M)	ADV (mV)	I_{max} (mA)	W_{max} (mW/cm ²)	V_{maks} (mV)
0.5	595	4400	52	293
1	620	4900	56	284
1.5	600	5300	59	278
2	608	5400	62	288
2.5	598	4900	55	280
3	571	4600	50	269

Tablo 5.1 incelendiğinde, artan metanol konsantrasyonu ile güç yoğunluğunun 2 M'a kadar arttığı, daha sonra da azaldığı görülmektedir. Bu azalışın nedenleri arasında, artan metanol konsantrasyonu ile membrandan difüze edilen metanol miktarının artması ve katotta sıvı miktarının artmasıyla oksijenin katalizör tabakasına ulaşmasının engellenmesidir. Tablodan, en iyi metanol derişiminin 1 – 2 M arasında olduğu görülmektedir.

Ravikumar ve ark. aktif yakıt hücrelerinde maksimum güç yoğunluğunu 1-2 M arasındaki metanol konsantrasyonlarında elde ettiler [50].

Liu ve ark. 0.5 – 3 M arasındaki metanol konsantrasyonlarının performansa etkisini inceleyerek, hücre sıcaklığını 70°C ve hava debisini 600 ml/dk ve metanol debisini 6 ml/dak'da sabit tuttular. Polarizasyon eğrilerinden, en iyi konsantrasyonun 1-2 M arasında olduğunu ve 2M'dan büyük konsantrasyonlarda akım yoğunluğunun azaldığını sonucuna vardılar [51].



Şekil 5.1. Deney 6'nın Polarizasyon Eğrisi

5.1.2 Sıcaklığın Performansa Etkisi

Bu deneylerde, metanol çözeltisi sıcaklığı ve yakıt hücresi sıcaklığı $25 - 75^{\circ}\text{C}$ arasında değiştirilerek polarizasyon eğrileri elde edildi. Metanol konsantrasyonu 2M, metanol debisi 40 ml/dak ve hava debisi 800 ml/dak sabit tutuldu.

Tablo 5.2. Sıcaklığın Performansa Etkisi

T($^{\circ}\text{C}$)	ADV (mV)	I _{maks} (mA)	W _{maks} (mW/cm ²)	V _{maks} (mV)
25	564	2500	27	268
35	576	3400	31	227
45	593	3600	37	258
55	595	4400	44	249
65	627	5000	57	283
75	622	5000	63	315

Tablo 5.2 incelendiğinde, artan sıcaklıkla güç yoğunluğunun arttığı görüldü. Sıcaklığın artmasıyla, CO ile Pt-Ru anot katalizörlerinin zehirlenmesi azalır, reaksiyon hızı artar, anot elektrodunda metanol yükseltgenmesi artar ve elektrolitin ohmik direnci azalır.

Liu ve ark. 30 – 80 $^{\circ}\text{C}$ arasında sıcaklığı 10 $^{\circ}\text{C}$ 'lik adımlarla artırarak hücre sıcaklığının performansa etkisini incelediler. Hava debisini 600 ml / dak, metanol debisini 4 ml / dak, metanol konsantrasyonunu 3 M'da sabit tutarak polarizasyon eğrileri çizdiler. Polarizasyon eğrilerinden, akım yoğunluğunun sıcaklıkla arttığı sonucuna vardılar. Akım yoğunluğunun artmasını, sıcaklığın artmasıyla anot kinetiğinin hızlanmasına bağladılar [51].

5.1.3 Metanol Akış Hızının Performansa Etkisi

Bu deneylerde, metanol akış hızları 10-70 ml / dak arasında artırılarak, polarizasyon eğrileri elde edildi. Metanol konsantrasyonu 2 M, yakıt hücresi sıcaklığı ve metanol sıcaklığı 55 $^{\circ}\text{C}$ ve hava debisi 800 ml / dak sabit tutuldu.

Tablo 5.3. Metanol Debisinin Performansa Etkisi

q_{met} (ml/dak)	ADV (mV)	I_{maks} (mA)	W_{maks}(mW/cm²)	V_{maks} (mV)
10	610	4000	44	273
20	590	4100	43	261
25	598	4400	46	261
35	603	4300	47	275
40	610	4500	45	249
50	581	4100	41	249
60	640	4000	40	253
70	583	4300	39	227

Tablo 5.3 incelendiğinde, metanol debisinin performansa etkisinin fazla olmadığı görüldü ve en yüksek güç yoğunluğu 35 ml / dak metanol debisinde gözlemlendi. 35 ml/dak'dan daha yüksek debilerde güç yoğunluğunun azaldığı görüldü. Bu durumun nedeni, hidrodinamik etkiden dolayı metanolün anottan katota geçişinin artması olarak açıklanır.

Liu ve ark. 0.5-10 ml / dak arasında metanol debilerinin performansa etkisini incediler. Deneme sırasında, metanol konsantrasyonunu 1M, hücre sıcaklığını 70 °C, hava akış hızını 600 ml / dak sabit tutup, polarizasyon eğrileri çizdiler. Genel olarak hücre voltajı ve akım yoğunluğunun belli bir noktaya kadar arttığını gözlemlediler [51].

Guo ve ark. sabit mol beslemesi ile düşük anot debisinde karbondioksit habbelerinin boyutunda artma olup, akış kanallarını bloke ettiğini ve bu durumunda performansı düşürdüğünü ve yüksek anot debilerinin akış yataklarından karbondioksit habbelerini uzaklaştırdığı gözlemlediler [52].

5.1.4 Hava Akış Hızının Performansa Etkisi

Bu deneylerde, hava debileri 200-1500 ml / dak arasında artırılarak, polarizasyon eğrileri elde edildi. Metanol konsantrasyonu 2 M , yakıt hücresi sıcaklığı ve metanol sıcaklığı 55 °C ve metanol debisi 40 ml / dak sabit tutuldu.

Tablo 5.4. Hava Akış Hızının Performansa Etkisi

Q_{hava} (ml/dak)	ADV (mV)	I_{maks} (mA)	W_{maks} (mW/cm ²)	V_{maks} (mV)
200	632	2400	27	278
400	591	3300	39	295
600	654	3800	41	269
800	611	4200	45	266
1000	611	4500	46	256
1200	686	4200	49	291
1500	605	4400	50	285

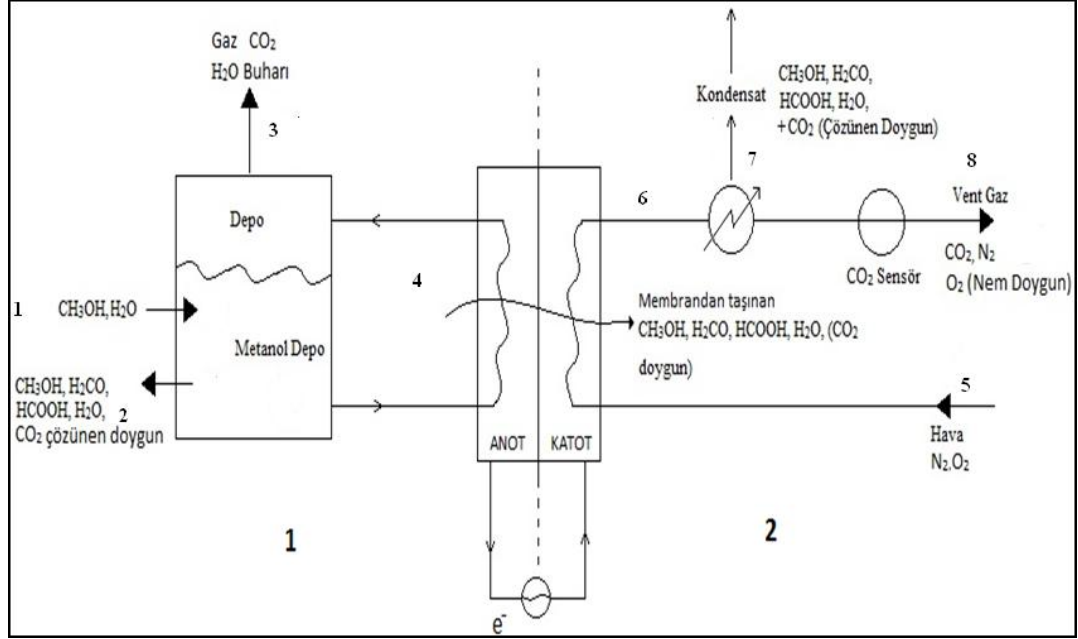
Tablo 5.4 incelendiğinde, artan hava debisiyle performansın arttığı görüldü. Bu durumun nedeni, düşük hava debilerinde oksijen konsantrasyonunun kanal boyunca azalması ve böylece düşük akım yoğunluğuna neden olmasıdır. Ayrıca, hava akış hızı, gaz difüzyon tabakası ve kanallardan suyun uzaklaşmasını sağlar.

Liu ve ark. yaptıkları çalışmada metanol konsantrasyonu 2 M, hücre sıcaklığı 75 °C, metanol akış hızını 5 ml / dak sabit tutup; hava akış hızının performansa etkisini incelediler. Artan hava akış hızıyla hücre performansının arttığı gözlemlenildi [51].

Park ve ark. yaptıkları çalışmada, hava debilerinin performansa etkilerini karşılaştırıp, hava debisinin artışı ile performansın arttığını gözlemlenildi [53].

5.2 DMYH Taşınım ve Enerji Deneyleri

5.2.1 DMYH'nde Taşınım ve Enerji Hesaplamaları



Şekil 5.2. DMYH Madde Akış Diyagramı

Sistem 2 kısıma ayrıldı.

Metanolün elektrokimyasal ilerleme derecesi aşağıdaki gibidir.



Sistem 1

Toplam C balansı

$$n_{2M} + n_{3M} + n_{4M} = n_{1M} - \varepsilon_1 \quad (5.4)$$

$$n_{2F} + n_{3F} + n_{4F} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (5.5)$$

$$n_{2FA} + n_{3FA} + n_{4FA} = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \quad (5.6)$$

$$n_{2CO_2} + n_{3CO_2} + n_{4CO_2} = \varepsilon_3 \quad (5.7)$$

H^+ balansı

$$\sum_{i=2,3,4} (4 n_{iM} + 2 n_{iF} + 2 n_{iFA} + 2 n_{iH_2O} + \frac{I_{xt}}{F}) = 4 n_{1M} + 2 n_{1H_2O} \quad (5.8)$$

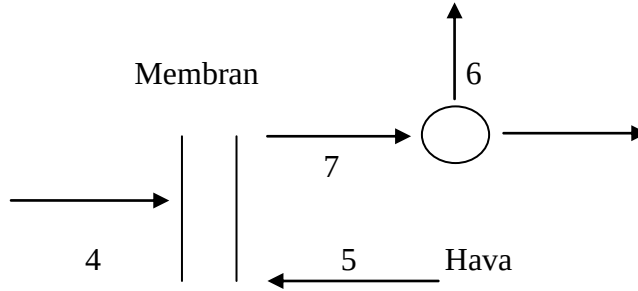
O balansı

$$\sum_{i=2,3,4} (n_{iM} + n_{iF} + 2 n_{iFA} + n_{iH_2O} + 2 n_{iCO_2}) = (n_{1M} + n_{1H_2O}) \quad (5.9)$$

Yük balansı

$$\frac{I_{xt}}{F} = 2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \quad (5.10)$$

Sistem 2 Metanolün Kimyasal Oksidasyonu



Şekil 5.3. Sistemin 2. Kısım

C balansı

$$n_{4M} - n_{6M} = \beta_1 \quad (5.14)$$

$$n_{4F} - n_{6F} = \beta_2 - \beta_1 \quad (5.15)$$

$$n_{4FA} - n_{6FA} = \beta_3 - \beta_2 \quad (5.16)$$

$$-n_{4CO_2} + n_{6CO_2} + n_{7CO_2} = \beta_3 \quad (5.17)$$

Su balansı

$$-n_{4su} + n_{5su} + n_{6su} + n_{7su} = \beta_1 + \beta_2_{kimyasal} + \frac{I \times t}{96485}_{elektrokimyasal} \quad (5.18)$$

$$\text{Kimyasal } O_2 \text{ mol gereksinimi : } \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \quad (5.19)$$

$$\text{Elektrokimyasal } O_2 \text{ mol gereksinimi : } \frac{I \times t}{4 \times 96485} \quad (5.20)$$

Membrandan taşınan CH_3OH , CO_2 , H_2O akılarının hesaplanması ($mol/cm^2.s$) cinsinden;

$$\text{Aktif alan} = m \times m = m^2 (cm^2) \quad (5.21)$$

$$J_{CH_3OH} = n_{4M} (mol) / (Aktif alan (cm^2) \times zaman t (s)) \quad (5.22)$$

$$J_{CO_2} = n_{4CO_2} (mol) / (Aktif alan (cm^2) \times zaman t (s)) \quad (5.23)$$

$$J_{H_2O} = n_{4H_2O} (mol) / (Aktif alan (cm^2) \times zaman t (s)) \quad (5.24)$$

Elektrik enerjisi hesaplaması

$$\text{Elektrik enerjisi (kJ)} = \text{Volt (V)} \times \text{Amper (A)} \times \text{zaman (s)} / 1000 \quad (5.25)$$

Faraday - Faraday Verim Hesabı

$$\text{Faraday} = I(\text{A}) \times t(\text{s})/96485 \quad (5.26)$$

$$\text{Faraday verimi \%} = \frac{\text{Faraday}}{\text{Reaksiyonda harcanan metanol mol} \times n} \times 100 \quad (5.27)$$

n= elektron transferi

Metanol kullanım verimliliği, Faraday verimliliği ile aynıdır.

Enerji verimliliği 2 türden hesaplanabilir.

Bu hesaplamalardan birincisinde; % teorik gerilim, enerji verimliliği hesabında dikkate alınarak yapılır.

$$\text{Enerji verimi 1 \%} = \text{Faraday verimi} \times \frac{\text{Yakıt hücresi voltu}}{\text{Teorik hücre voltu}} \times 100 \quad (5.28)$$

İkinci hesaplama türünde ise; metanolün teorik spesifik enerjisi enerji verimliliği hesabında dikkate alınarak yapılır.

$$\text{Enerji verimi 2 \%} = \frac{\text{Üretilen elektrik enerjisi}}{\text{Harcanan metanol'ün spesifik enerjisi}} \times 100 \quad (5.29)$$

5.2.2 DMYH’nde Taşınım ve Enerji Hesaplamalarının

Sonuçları

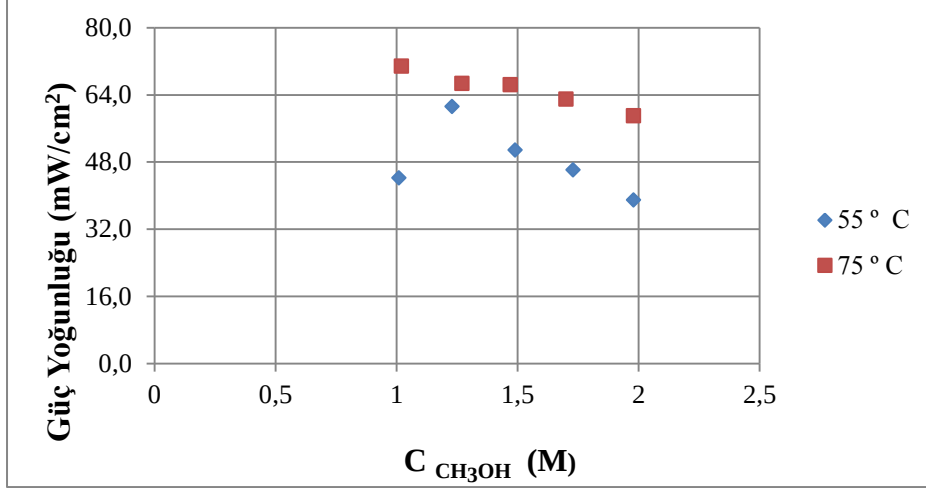
Tablo 5.5. Deney Koşulları ve Komponent Akıları

Deney No	Deney Değişkenleri				Komponent akıları (mol/cm ² .s)		
	T (°C)	C _M (M)	I (mA/cm ²)	V (V)	CO ₂ Akısı*10 ⁷	H ₂ O Akısı*10 ⁶	CH ₃ OH Akısı *10 ⁷
1	55	1.01	176	0.251	0.81	7.63	2.06
2	55	1.23	204	0.300	1.26	9.71	3.19
3	55	1.49	204	0.249	0.41	6.64	4.92
4	55	1.73	192	0.240	0.15	6.47	5.53
5	55	1.98	180	0.216	0.14	6.12	6.19
6	75	1.02	204	0.347	0.31	13.2	4.44
7	75	1.27	204	0.327	0.94	13.3	4.97
8	75	1.47	196	0.339	0.63	13.2	6.36
9	75	1.70	196	0.321	0.50	12.1	6.69
10	75	1.98	188	0.314	0.30	12.9	8.00
11	60	1.49	164	0.265	0.97	8.30	4.54
12	65	1.48	164	0.306	1.21	10.0	4.67
13	70	1.48	164	0.327	1.76	8.57	4.34

Tablo 5.6. Deneylerin Enerji Sonuçları

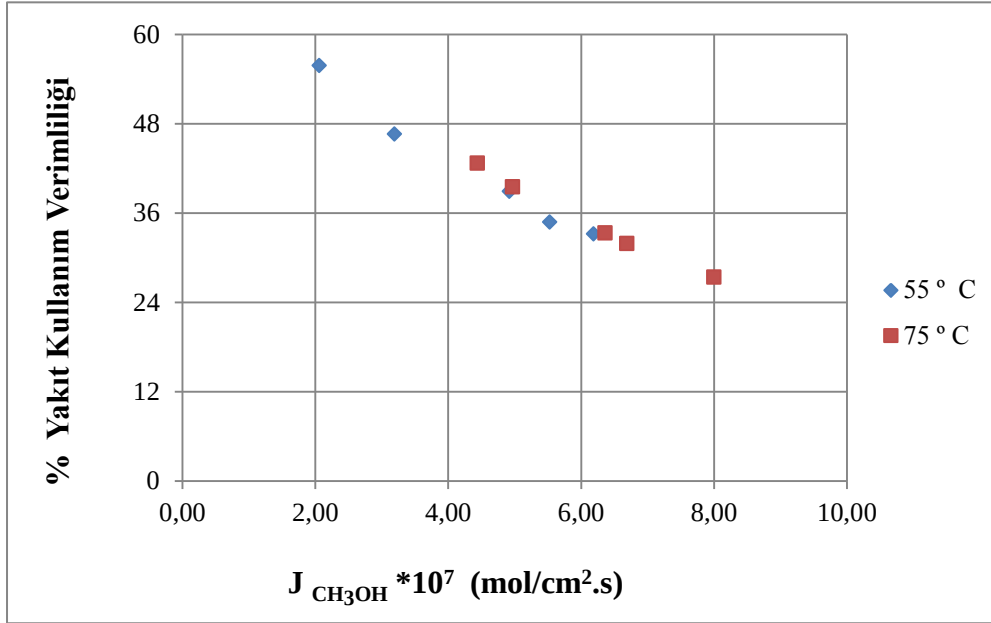
Deney No	Deney Değişkenleri				Enerji sonuçları			
	T (°C)	C _M (M)	I (mA/cm ²)	V (V)	Güç Yoğunluğu	Yakıt kullanım verimi	Enerji Verimi 1	Enerji Verimi 2
1	55	1.01	176	0.251	44,2	55,8	11,6	11,7
2	55	1.23	204	0.300	61,2	46,6	11,6	11,7
3	55	1.49	204	0.249	50,8	38,9	8	8,1
4	55	1.73	192	0.240	46,1	34,8	6,9	7,0
5	55	1.98	180	0.216	38,9	33,2	5,9	6,1
6	75	1.02	204	0.347	70,8	42,7	12,3	12,5
7	75	1.27	204	0.327	66,7	39,5	10,7	11,0
8	75	1.47	196	0.339	66,4	33,3	9,3	9,5
9	75	1.70	196	0.321	62,9	31,9	8,5	8,6
10	75	1.98	188	0.314	59,0	27,4	7,1	7,3
11	60	1.49	164	0.265	43,5	42,6	9,3	9,6
12	65	1.48	164	0.306	50,2	37,2	9,4	9,7
13	70	1.48	164	0.327	53,6	38,2	10,3	10,7

Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'nın sonuçlarından yola çıkarak, birbirini etkileyen etkiler grafiğe geçirilip, daha rahat yorumlanması sağlandı.



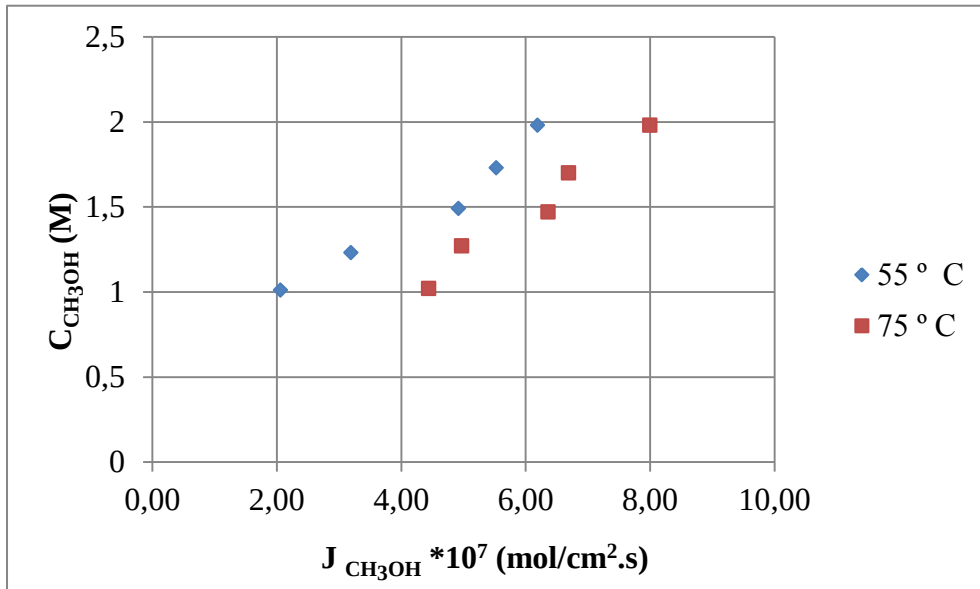
Şekil 5.4. Güç Yoğunluğu (mW/cm²) – Metanol Derişim Grafiği

Şekil 5.4'den 55⁰C hücre sıcaklığında yapılan deneylerde en fazla güç yoğunluğu 1.25 M metanol derişiminde elde edildi ve artan metanol derişimiyle güç yoğunluğunun giderek azaldığı görüldü. 75⁰ C hücre sıcaklığında yapılan deneylerde ise en fazla güç yoğunluğunun 1 M metanol derişiminde olduğu görüldü. Artan metanol derişimiyle güç yoğunluğunun giderek azaldığı görüldü. Güç yoğunluğunun giderek azalmasının nedeni, artan metanol derişimiyle membrandan daha fazla metanol difüzlenmesidir. Hücre sıcaklığının güç yoğunluğuna etkisi incelendiğinde, artan sıcaklıkla güç yoğunluğunun arttığı görüldü. Bu durumun nedeni ise, sıcaklığın reaksiyon kinetiğini artırmasıdır.



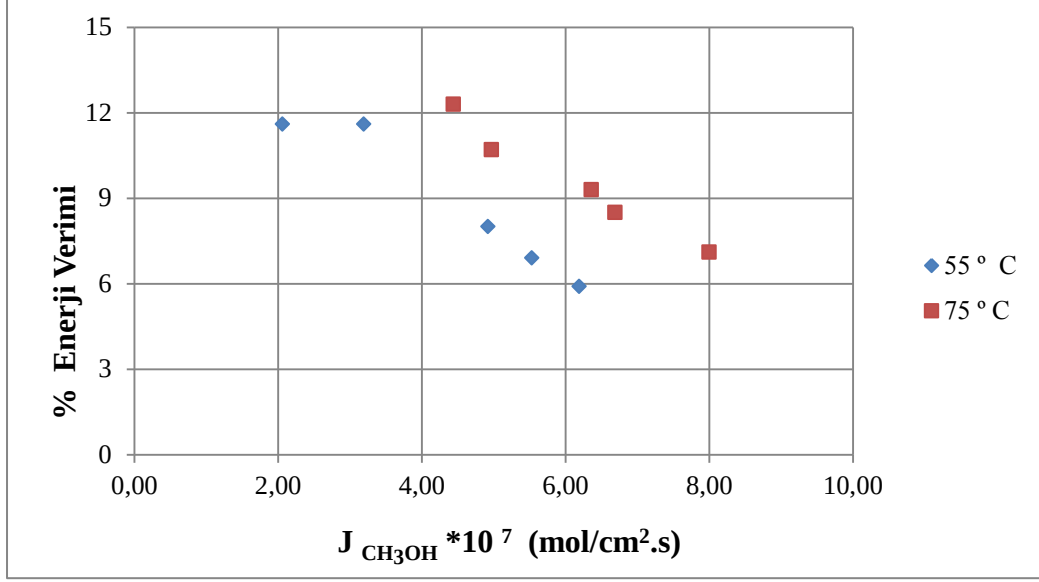
Şekil 5.5. % Yakıt Kullanım Verimliliği- Metanol Akısı Grafiği

Şekil 5.5’den hem 55⁰ C hem de 75⁰ C hücre sıcaklığında yapılan deneylerde; artan metanol akısıyla (anottan katoda geçen metanol) yakıt veriminin azaldığı görüldü. Bunun nedeni, artan metanol derişimiyle membrandan daha fazla metanolün difüzlenmesi ve katoda geçen metanolün enerjisinden yararlanılamamasıdır. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise, sıcaklığın artmasıyla metanol akısının arttığı görüldü. Bu durumun nedeni, sıcaklığın artması ile difüzyon katsayısının artması ve buna bağlı olarak, Fick kanununa göre metanol akısının artmasıdır.



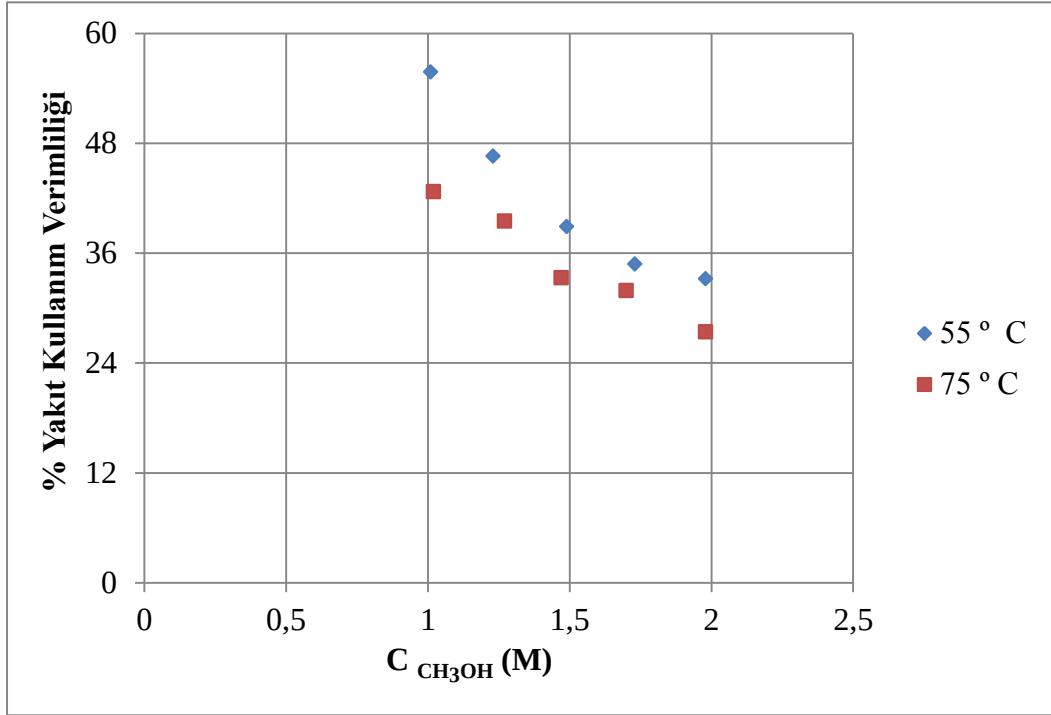
Şekil 5.6. Metanol Derişimi - Metanol Akısı Grafiği

Metanol konsantrasyonu artıkça, membrandan difüzlenme fazla olacak, dolayısıyla anottan katota geçen metanol akısı artacaktır. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde; Fick kanununa göre artan sıcaklıkla beraber, difüzlenme de artacak ve membrandan daha fazla metanol geçecektir.



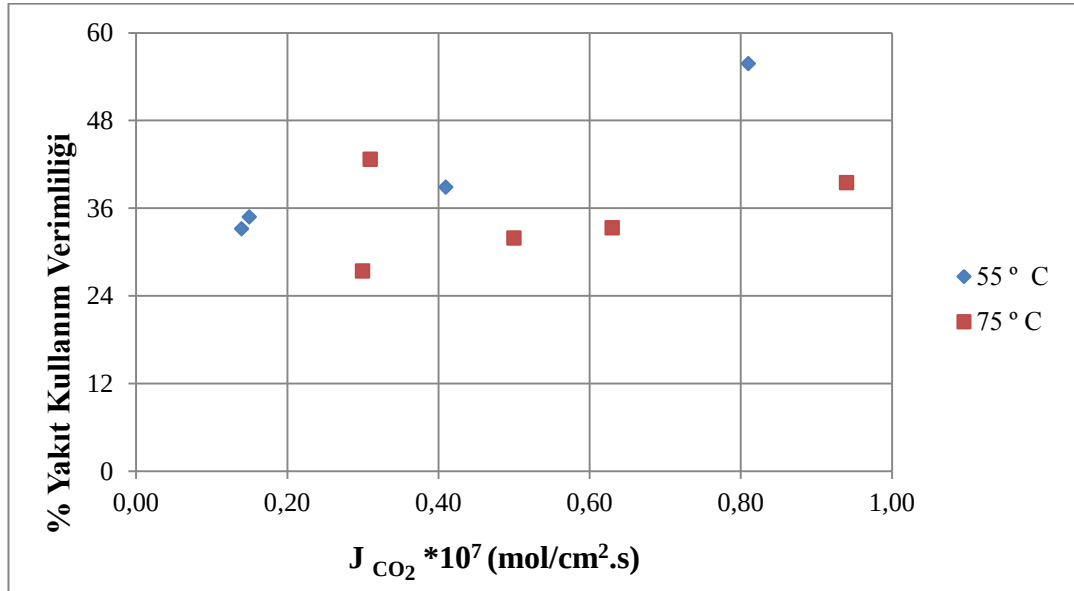
Şekil 5.7. % Enerji Verimi – Metanol Akısı Grafiği

Enerji verimi, tüketilen yakıtın kimyasal enerjisinin, üretilen elektrik enerjisine oranıdır. Şekil 5.7’den membrandan karşıya geçen metanolün artmasıyla yakıt hücresinin enerji verimi düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni, karşıya geçen metanolün kimyasal enerjisinden yararlanılamamasıdır. Hücre sıcaklığının; enerji verimi ve metanol akısına etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla metanol membrandan daha fazla difüzlendiğinden enerji verimini düşürdüğü görülür.



Şekil 5.8. % Yakıt Kullanım Verimliliği – Metanol Derişim Grafiği

Metanol konsantrasyonunun yakıt kullanım verimine etkisi incelendiğinde, artan metanol konsantrasyonuyla yakıt kullanım veriminin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi, konsantrasyon artıkça membrandan daha fazla metanolün difüzlenmesidir.

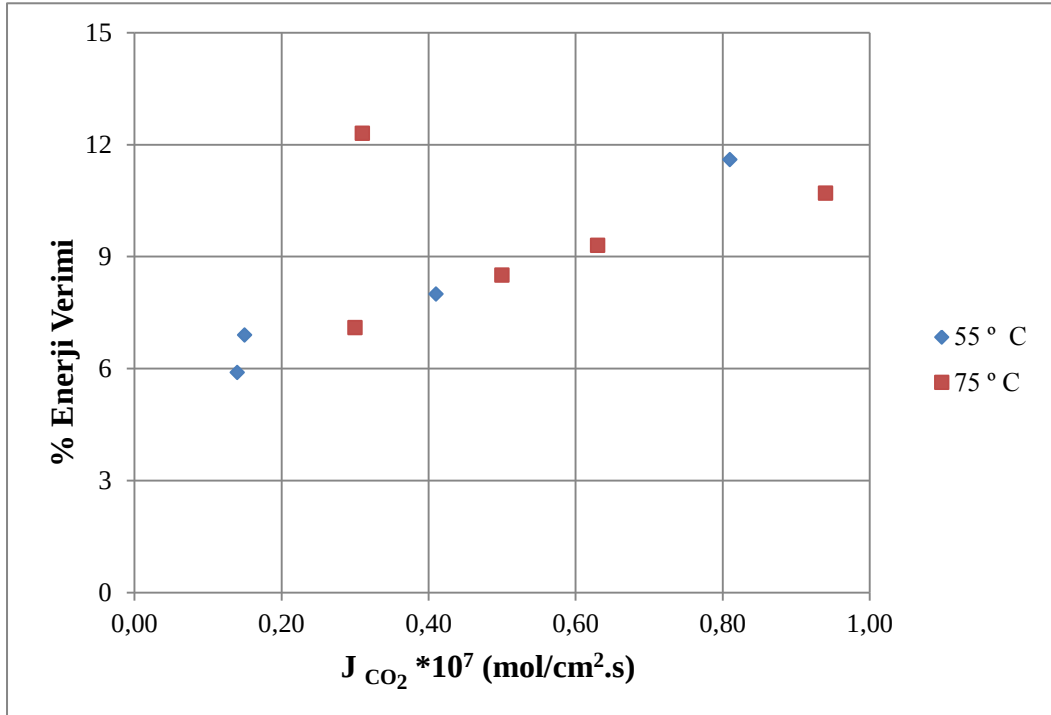


Şekil 5.9. % Yakıt Kullanım Verimliliği-CO₂ Akısı Grafiği

Yakıt verimi artığında, CO₂ akısının da arttığı gözlemlendi. Verimin artması, anotta yakıtın yükseltgenmesinin daha fazla olduğunu gösterir ve dolayısıyla anotta

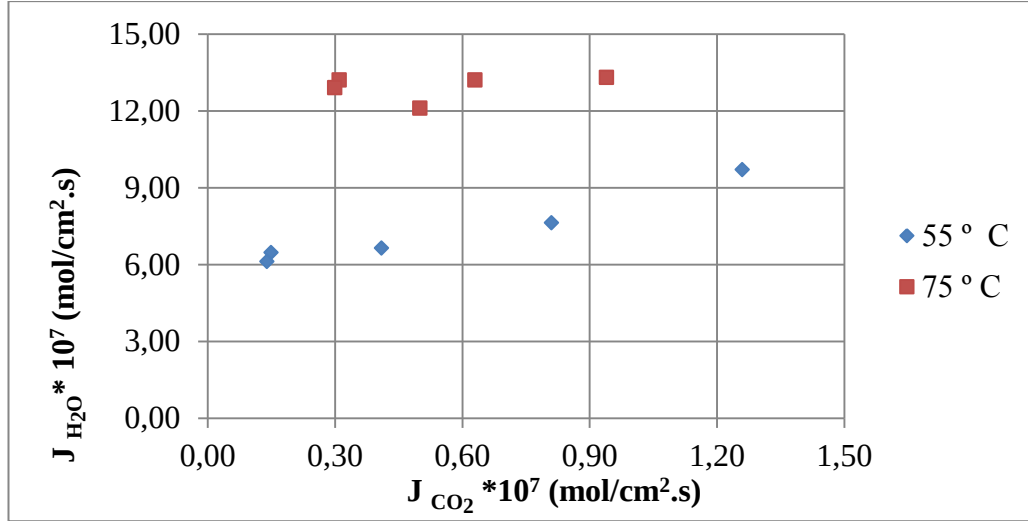
daha fazla CO₂ oluşur. Anotta oluşan CO₂ derişiminin artması, CO₂'in membrandan daha fazla difüzlenmesine neden olur. Yakıt hücresi sıcaklığının; membrandan geçen CO₂ akısına etkisi incelendiğinde, hücre sıcaklığının artmasıyla; CO₂'in metanol çözeltisindeki çözünürlüğü azalır ve CO₂ membrandan daha az difüzlenir.

Jiang ve ark. 2M metanol derişiminde, 80⁰ C, 60⁰ C ve 30⁰ C hücre sıcaklıklarında yaptıkları denemelerde, Nafion membran boyunca karşıya geçen CO₂ akış hızını ölçmüşlerdir. Karşıya geçen CO₂ akış hızının, hücre sıcaklığının artmasıyla azaldığını gözlemlemişler. Bunun nedenini sıcaklığın artmasıyla CO₂'in metanol çözeltisindeki çözünürlüğünün azalmasını olarak yorumlamışlardır [54].



Şekil 5.10. % Enerji Verimi – CO₂ Akısı Grafiği

Şekil 5.10'dan membrandan difüzlenen CO₂ akısının artması, yakıtın daha fazla yanmasının göstergesidir. Anottaki yakıtın CO₂'e yükseltgenmesiyle, yakıtın kimyasal enerjisi daha fazla kullanılacak ve böylece enerji verimi artmış olacaktır.



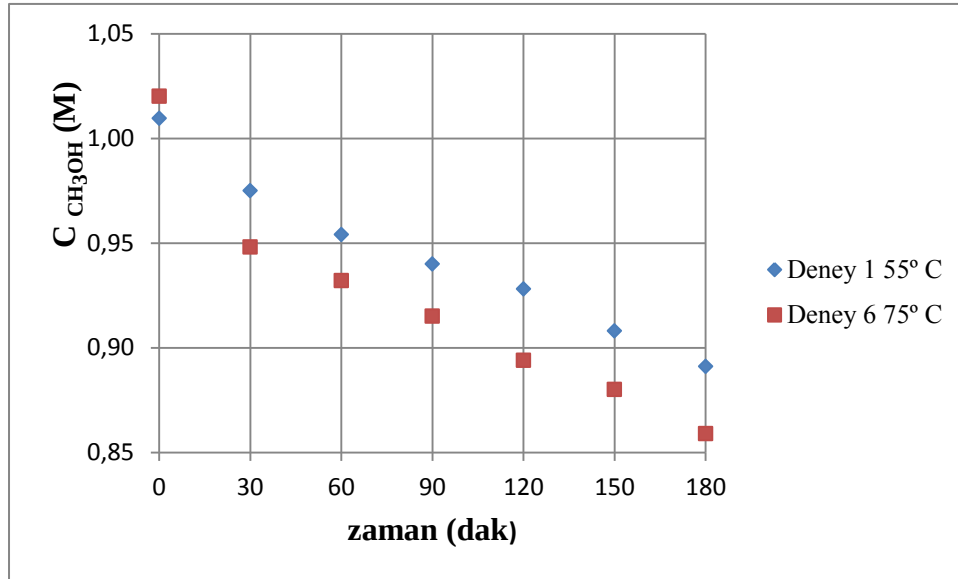
Şekil 5.11. H₂O Akısı – CO₂ Akısı Grafiği

Şekil 5.11’de membrandan difüzlenen CO₂ akısıyla, membrandan difüzlenen H₂O ilişkisi incelendiğinde, yakıt hücresinin sıcaklığının artmasıyla, J_{CO_2}/J_{H_2O} oranının arttığı görüldü.

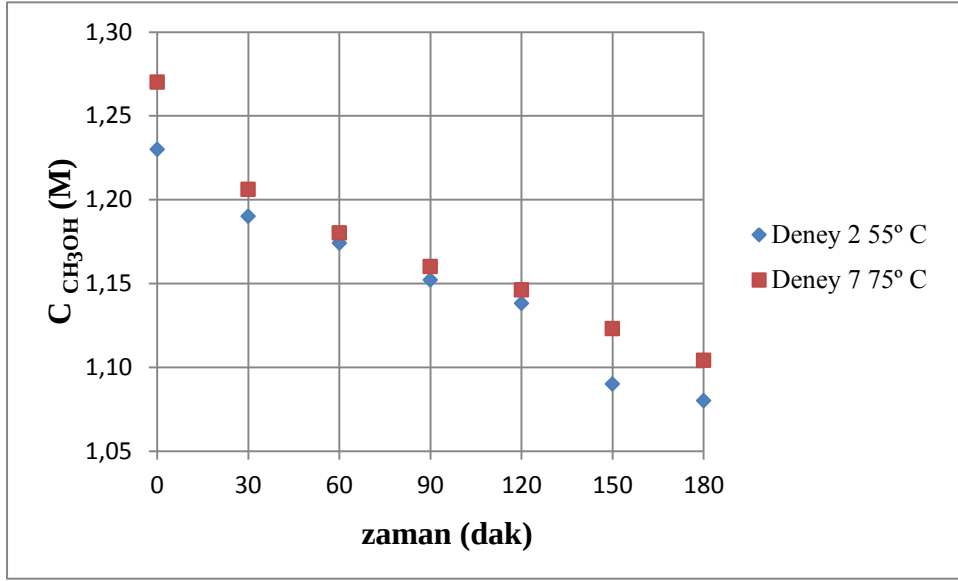
Tablo 5.7. Metanol Derişiminin (M)- Zamana (Dakika) Göre Değişimi

Deney No	t ₀	t ₃₀	t ₆₀	t ₉₀	t ₁₂₀	t ₁₅₀	t ₁₈₀	Kondensat
1	1.01	0.98	0.95	0.94	0.93	0.91	0.89	0.076
2	1.23	1.19	1.17	1.15	1.14	1.09	1.08	0.060
3	1.49	1.41	1.38	1.36	1.34	1.31	1.29	0.078
4	1.73	1.67	1.65	1.61	1.59	1.57	1.53	0.087
5	1.98	1.90	1.87	1.86	1.83	1.82	1.79	0.125
6	1.02	0.95	0.93	0.92	0.89	0.88	0.86	0.055
7	1.27	1.21	1.18	1.16	1.15	1.12	1.10	0.090
8	1.47	1.39	1.37	1.34	1.33	1.31	1.29	0.073
9	1.70	1.64	1.61	1.59	1.57	1.55	1.52	0.102
10	1.98	1.89	1.86	1.84	1.83	1.80	1.78	0.124
11	1.49	1.45	1.44	1.41	1.39	1.38	1.36	0.102
12	1.48	1.45	1.42	1.40	1.39	1.37	1.35	0.092
13	1.48	1.44	1.41	1.39	1.37	1.36	1.34	0.094

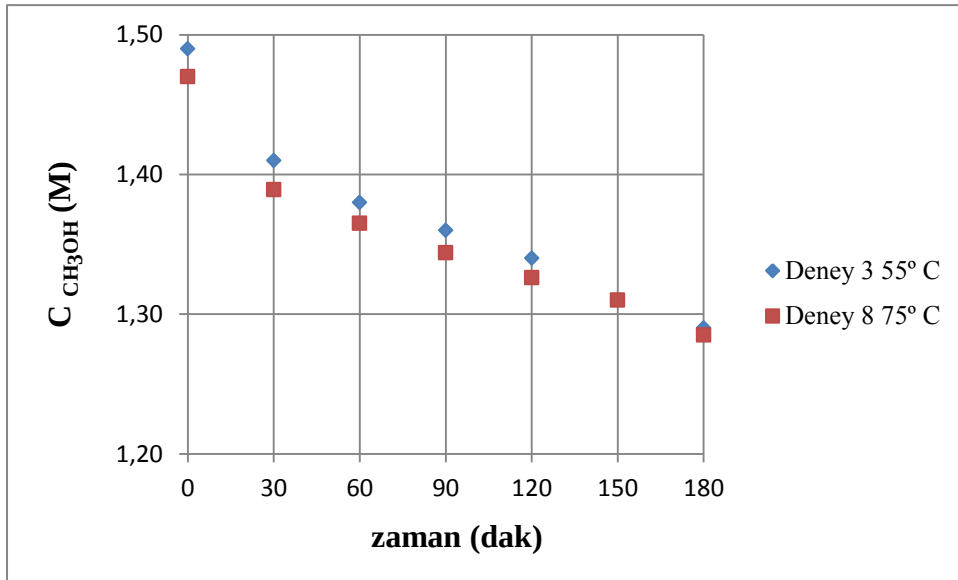
Tablo 5.7 sabit akımda 3 saat boyunca çalışan yakıt hücresinin her yarım saatte metanol deposundan alınan numuneleri ve kondensatta oluşan metanol derişiminin HPLC'deki analiz sonucunu göstermektedir. 3 saat boyunca sabit akımda çalışan yakıt hücresinin anot bölgesindeki metanol derişiminin azaldığı görüldü. Metanolün elektrokimyasal reaksiyonuyla diğer ürünlere dönüştüğünü ve ayrıca metanolün anottan katota geçişiyle açıklandı. Kondensattaki ürünler analiz edildiğinde, çok düşük miktarda metanole rastlanması, metanolün nafion membrandan geçişi ve katotta oksidasyona uğramaması yüzündendir. Literatürde, katot ürün analizlerini inceleyen çalışma sayısı birkaç tane ile sınırlıdır. 2006 yılında Bae, doğrudan metanol yakıt hücresinin katot tarafında hava üflemeli, anot tarafı ise 24°C ve 60°C 1 M metanol çözeltisi enjekte ederek, katot ürünlerini inceledi. Metanol konsantrasyonunu açık devre voltajında ve 24°C'de 650 ppm olarak buldu. 60 °C ve yüksek polarizasyonda ise metanol konsantrasyonunu 85ppm olarak buldu. Bu değerlerin sağlık açısından zararlı olduğunu ve DMFC için katot kütürün miktarlarının tespit edilmesi gerektiğini belirtti [25].



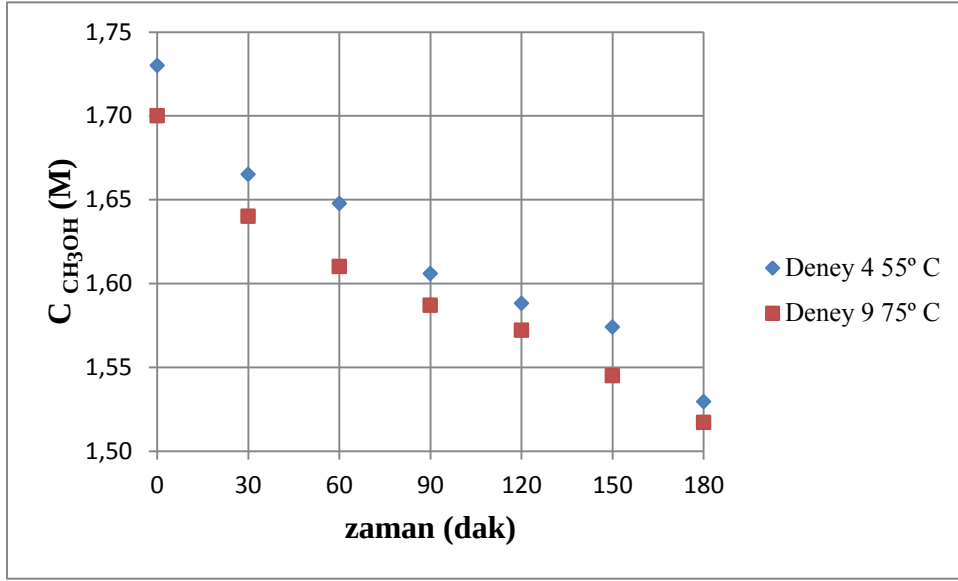
Şekil 5.12. Deney 1 ve Deney 6'daki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi



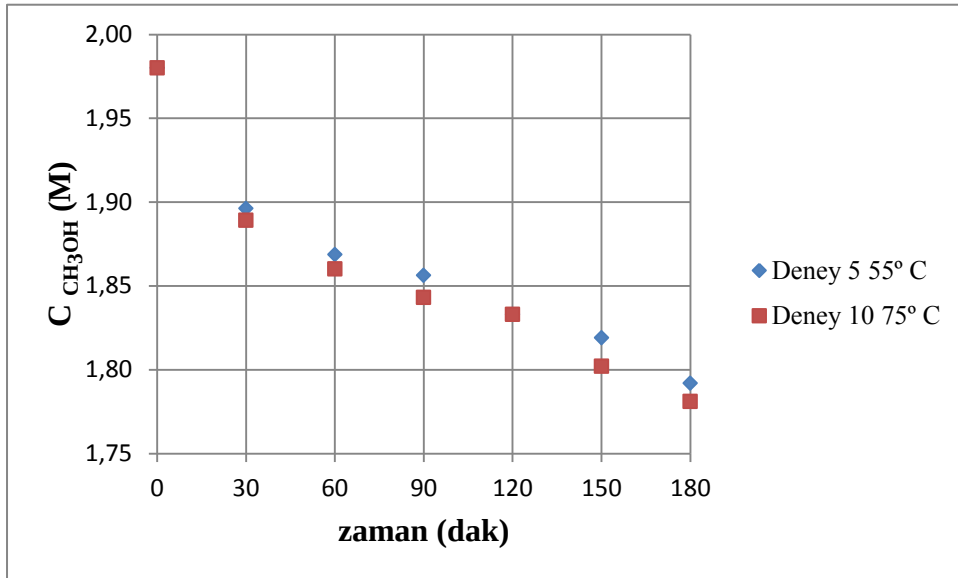
Şekil 5.13. Deney 2 ve Deney 7’deki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi



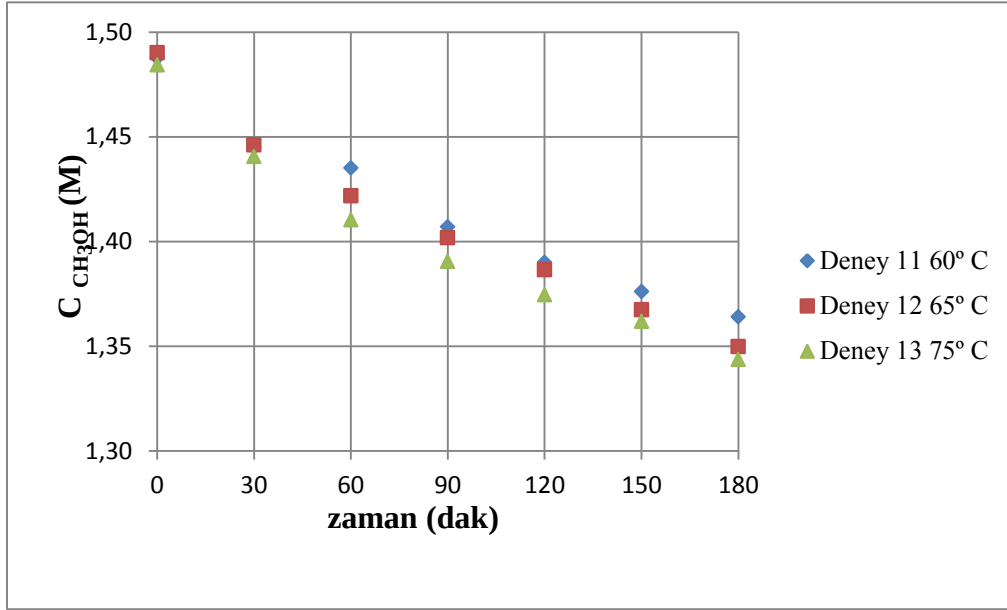
Şekil 5.14. Deney 3 ve Deney 8’deki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi



Şekil 5.15. Deney 4 ve Deney 9'daki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi



Şekil 5.16. Deney 5 ve Deney 10'daki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi



Şekil 5.17. Deney 11, Deney 12 ve Deney 13’deki Metanolün Zamana Bağlı Olarak Değişimi

Deney planına göre hazırlanan başlangıç metanol derişiminin aynı olmasına rağmen, başlangıç metanol derişimlerinin ve metanol derişiminin zamana bağlı değişiminin farklı olduğu grafiklerden görölmektedir. Bunun nedeni, yakıt hücresinin sıcaklığının değiştirilmesiyle, metanolün zamana bağlı olarak değişiminin ve farklı yakıt hücresi sıcaklıkları nedeniyle başlangıç metanol konsantrasyonunun değişmesidir. Sıcaklığın artmasıyla yakıt hücresinin katalitik kinetiğinin hızlanması ve buna bağlı olarak reaksiyona giren metanol miktarının artması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda metanolün daha fazla harcandığı görüldü.

Tablo 5.8. Formik Asit Derişiminin (M)- Zamana (Dakika) Göre Değişimi

Deney No	t ₀	t ₃₀	t ₆₀	t ₉₀	t ₁₂₀	t ₁₅₀	t ₁₈₀	Kondensat
1	0	0.0100	0.0145	0.0179	0.0215	0.0242	0.0285	0.0016
2	0	0.0104	0.0183	0.0242	0.0282	0.0328	0.0358	0.0017
3	0	0.0157	0.0227	0.0303	0.0377	0.0411	0.0496	0.0033
4	0	0.0205	0.0283	0.0366	0.0440	0.0490	0.0548	0.0033
5	0	0.0210	0.0294	0.0388	0.0474	0.0556	0.0645	0.0048
6	0	0.0089	0.0130	0.0153	0.0181	0.0205	0.0231	0.0014
7	0	0.0078	0.0155	0.0197	0.0231	0.0321	0.0345	0.0018
8	0	0.0106	0.0167	0.0215	0.0266	0.0321	0.0345	0.0018
9	0	0.0232	0.0239	0.0296	0.0339	0.0042	0.0455	0.0031
10	0	0.0176	0.0261	0.0320	0.0394	0.0442	0.0492	0.0063
11	0	0.0097	0.0164	0.0218	0.0289	0.0331	0.0370	0.0016
12	0	0.0149	0.0201	0.0258	0.0302	0.0344	0.0392	0.0025
13	0	0.0139	0.0184	0.0242	0.0285	0.0316	0.0344	0.0032

Tablo 5.8 sabit akımda 3 saat boyunca çalışan yakıt hücresinin her yarım saatte metanol deposundan alınan numuneleri ve kondensatta oluşan formik asit derişiminin HPLC'deki analiz miktarını göstermektedir. 3 saat boyunca sabit akımda çalışan yakıt hücresinin anot bölgesindeki formik asit derişiminin giderek arttığı görüldü. Anot kısmında oluşan metanolün elektrokimyasal reaksiyonuyla 4e⁻ vererek formik asite dönüştüğü ve kondensatta analiz edilen formik asitin, membrandan geçen metanolün katotta yükseltgenmesiyle yüzündendir. Bae, doğrudan metanol yakıt hücresinin katot tarafında hava üflemeli, anot tarafı ise 24⁰C ve 60⁰C 1 M metanol çözeltisi enjekte ederek, katot ürünlerini inceledi. Formik asit konsantrasyonunu açık devre voltajında ve 24⁰Cde 160 ppm, 60⁰C de yüksek polarizasyonda 56 ppm olarak buldu [25].

Tablo 5.9. Formaldehit Derişiminin (M)- Zamana (Dakika) Göre Değişimi

Deney No	t ₀	t ₃₀	t ₆₀	t ₉₀	t ₁₂₀	t ₁₅₀	t ₁₈₀	Kondensat
1	0	0.00067	0.00075	0.00080	0.00084	0.00085	0.00088	0.00169
2	0	0.00070	0.00071	0.00072	0.00073	0.00077	0.00081	0.00114
3	0	0.00062	0.00063	0.00066	0.00067	0.00071	0.00074	0.00099
4	0	0.00065	0.00074	0.00075	0.00077	0.00078	0.00086	0.00197
5	0	0.00066	0.00073	0.00081	0.00084	0.00089	0.00102	0.00327
6	0	0.00063	0.00064	0.00069	0.00078	0.00080	0.00083	0.00170
7	0	0.00067	0.00069	0.00073	0.00074	0.00077	0.00078	0.00141
8	0	0.00067	0.00069	0.00073	0.00075	0.00078	0.00081	0.00122
9	0	0.00066	0.00073	0.00079	0.00083	0.00087	0.00094	0.00375
10	0	0.00068	0.00069	0.00089	0.00090	0.00091	0.00094	0.00500
11	0	0.00061	0.00064	0.00075	0.00077	0.00079	0.00086	0.00326
12	0	0.00063	0.00065	0.00067	0.00077	0.00079	0.00087	0.00300
13	0	0.00065	0.00067	0.00075	0.00076	0.00082	0.00090	0.00351

Tablo 5.9 sabit akımda 3 saat boyunca çalışan yakıt hücresinin her yarım saatte metanol deposundan ve kondensattan alınan numuneler analizi sonucunda formaldehit miktarını göstermektedir. 3 saat boyunca sabit akımda çalışan yakıt hücresinin anot bölgesindeki formaldehit derişiminin giderek arttığı görüldü. Anot kısmında oluşan metanolün elektrokimyasal reaksiyonuyla $2e^-$ vererek formaldehite dönüştüğü ve kondensatta analiz edilen formaldehitin, membrandan geçen metanolün katotta yükseltgenmesiyle yüzündendir. Bae, doğrudan metanol yakıt hücresinin katot tarafında hava üflemeli, anot tarafı ise 24°C ve 60°C 1 M metanol çözeltisi enjekte ederek, katot ürünlerini inceledi. Formik asit konsantrasyonunu açık devre voltajında ve 24°C de 590 ppm, 60°C de yüksek polarizasyonda 350 ppm olarak buldu [25].

Analizler sonucunda anotta oluşan ürünlerden (formaldehit ve formik asit) formaldehitin dönüşümünün giderek sabit kaldığı ve formik asite göre oldukça düşük derişimlerde olduğu görüldü. Kondesat incelendiğinde de formaldehitin derişiminin oldukça düşük olduğu görüldü. Bu ürünlerin miktarları literatürdeki çalışmalarla birebir karşılaştırılamamıştır. Çünkü metanolün yükseltgenmesinden

oluşan ürün miktarını sıcaklık, volt, katalizör miktarı ve tipi gibi reaksiyon koşulları belirler.

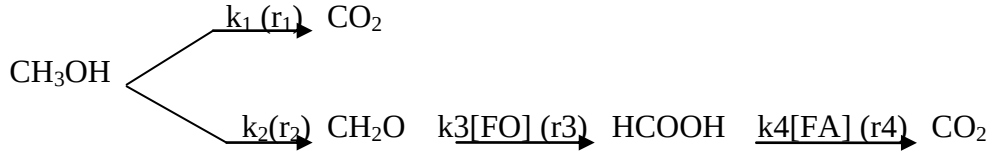
Kondensattaki ürünler incelendiğinde metanol, formik asit ve formaldehite rastlandığından ve bu ürünlerin insan sağlığına ve çevreye zarar vermesi sebebiyle, doğrudan metanolla çalışan taşınabilir cihazların katot çıkışına katalitik dönüştürücü konulmalıdır.

5.3 DMYH Kinetik Şema Aracılığıyla Modellenmesi

Literatürde, metanolün elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonunun kinetik mekanizmasını için, reaksiyonların ara adımlarını belirlemede FTIR, DEMS gibi cihazların yanında; Tafel eğimi kullanılır [55].

Bu model çalışmasında ise metanolün yükseltgenme reaksiyonu global reaksiyon olarak düşünülüp, üç kinetik şema üzerinden deney verileriyle doğrulandı. Ayrıca, faraday yasasından yararlanılıp modelin doğrulanması sağlandı. Deney verilerinden yola çıkarak; metanolün derişimi yüksek ve dönüşümü düşük olduğundan, reaksiyon derecesi metanole göre 0. dereceden olduğu görüldü. Sundmacher ve ark. yaptığı çalışmada, düşük potansiyel ve yüksek konsantrasyonda metanole göre reaksiyon derecesi 0. dereceden olduğu gösterip, teyit etti. Literatürde, formik asit ve formaldehite göre reaksiyon derecesi herhangi bir referans bulunamadığından dolayı modelde 1. dereceden kabul edildi. Reaksiyon hızı, kesikli reaktöre göre yazılıp, diferansiyel denklem integre edildi. Hız sabitleri Sigma Plot 12 yazılımı kullanılarak nonlineer regresyon ile bulundu.

5.3.1 Kinetik Şema 1



Şekil 5.18. Kinetik Şema 1

Bu kinetik şemada, metanolün $2e^-$ vererek formaldehite, formaldehitin $2e^-$ vererek formik asite, formik asitin $2e^-$ vererek CO_2 'e seri reaksiyonla yükseltgendiği kabul edildi.

$$\text{Faraday} = \frac{I}{F} = 6r_1 + 2r_2 + 2r_3 + 2r_4 \quad (5.30)$$

$$\text{Faraday} = \frac{I}{F} = 6k_1 + 2k_2 + 2k_3[\text{FO}] + 2k_4[\text{FA}] \quad (5.31)$$

Metanole göre reaksiyonu yazdığımızda;

$$[\text{M}] = [\text{M}]_0 - (k_1 + k_2)t \quad (5.32)$$

Formaldehitin zamana göre oluşumu yazıldığında;

$$\frac{d[\text{FO}]}{dt} = r_2 - r_3 = k_2 - k_3[\text{FO}] \quad \{r_2 \text{ 0. mertebe, } r_3 \text{ 1. mertebe } t=0 \text{ iken } [\text{FO}]=0\} \quad (5.33)$$

İntegre edilirse;

$$[\text{FO}] = \frac{k_2}{k_3} (1 - e^{-k_3 t}) \quad (5.34)$$

Formik asit zamana göre oluşumu yazıldığında;

$$\frac{d[\text{FA}]}{dt} = r_3 - r_4 = k_3[\text{FO}] - k_4[\text{FA}] \quad (5.35)$$

$$\frac{d[\text{FA}]}{dt} = k_2 (1 - e^{-k_3 t}) - k_4[\text{FA}] \quad (5.36)$$

İntegre edilirse,

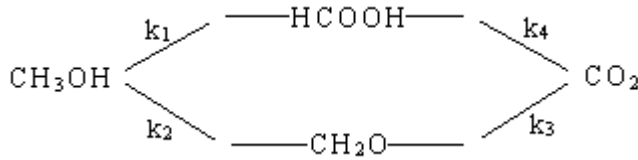
$$[\text{FA}] = \frac{a}{c-b-c} (b-c + ce^{-bt} - be^{-ct}) \quad (5.37)$$

$$[FA] = \frac{k_2}{k_4} \frac{k_3(1-e^{-k_4t}) + k_4(e^{-k_3t} - 1)}{k_3 - k_4} \quad (5.38)$$

13 denemenin deney verileri yerine yazılarak non-lineer regresyon yapıldığında; kinetik şemanın formaldehit için deney verilerinin uyduduğu, ancak formik asit için deney verileriyle uyuşmadığı görüldü.

5.3.2 Kinetik Şema 2

1. Kinetik şema deney verileriyle uyuşmayınca 2. kinetik şemaya geçildi, formaldehit ve formik asitin paralel reaksiyon olduğu varsayıldı.



Şekil 5.19. Kinetik Şema 2

Formaldehitin zamana göre oluşumu yazıldığında;

$$\frac{d[FO]}{dt} = r_2 - r_3 - r_5 = k_2 - (k_3 + k_5)[FO] \quad (5.39)$$

İntegre edilirse;

$$[FO] = \frac{k_2}{k_3 + k_5} (1 - e^{-(k_3 + k_5)t}) \quad (5.40)$$

Formik asit zamana göre oluşumu yazıldığında;

$$\frac{d[FA]}{dt} = r_1 + r_5 - r_4 = k_1 + k_5 [FO] - k_4 [FA] \quad (5.41)$$

$$\frac{d[FA]}{dt} = k_1 + \frac{k_2 k_5}{k_3 + k_5} (1 - e^{-(k_3 + k_5)t}) - k_4 [FA] \quad (5.42)$$

$$[FA] = \frac{k_2 k_5}{k_3 + k_5} \frac{k_4(k_3 + k_5 + k_4)}{k_4(k_3 + k_5 + k_4)} ((k_3 + k_5)(1 - e^{-k_4t}) - k_4(1 - e^{-(k_3 + k_5)t})) + \frac{k_1}{k_4} (1 - e^{-k_4t}) \quad (5.43)$$

$$[FO] = \frac{k_2}{k_3+k_5} (1-e^{-(k_3+k_5)t}) \quad (5.44)$$

$$k' = k_3+k_5 \text{ olsun;} \quad (5.45)$$

$$[FA] = \frac{k_5}{k-k_4} \left(\frac{k_2}{k_4} (1-e^{-k_4 t}) - [FO] \right) + \frac{k_1}{k_4} ((1-e^{-k_4 t})) \quad (5.46)$$

$$\text{Faraday} = \frac{I}{F} = 4k_1 + 2k_2 + (4k_2 + 2k_5)[FO] + 2k_4[FA] \quad (5.47)$$

k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 hız sabitleri aşağıdaki gibi bulunur;

$$(C_M, t) \rightarrow (k_1+k_2) \quad C_M = C_{M0} - (k_1+k_2)t \quad (5.48)$$

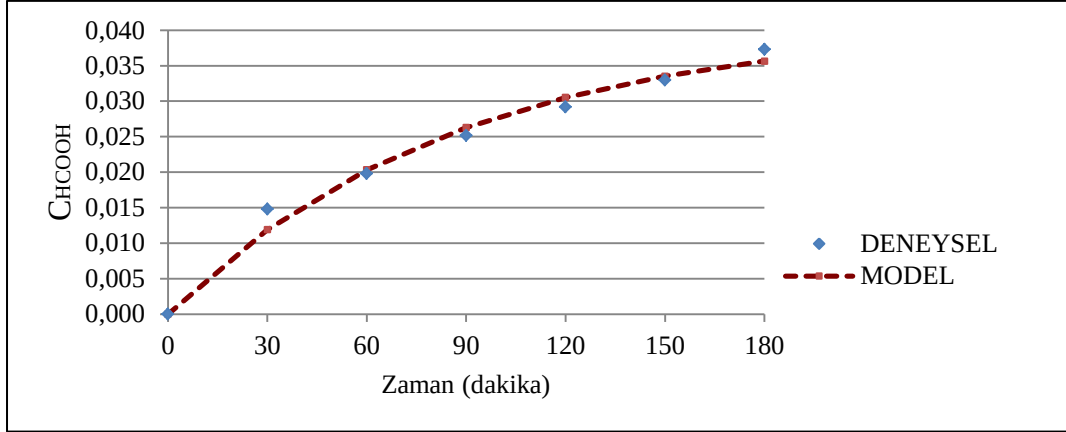
$$(C_{FO}, t) \rightarrow k_2, (k_3+k_5) \quad C_{FO} = \frac{k_2}{k_3+k_5} (1-e^{-(k_3+k_5)t}) \quad (5.49)$$

$$(C_{FA}, t) \rightarrow k_4, k_5 \quad C_{FA} = \frac{k_5}{k-k_4} \left(\frac{k_2}{k_4} (1-e^{-k_4 t}) - [FO] \right) + \frac{k_1}{k_4} ((1-e^{-k_4 t})) \quad (5.50)$$

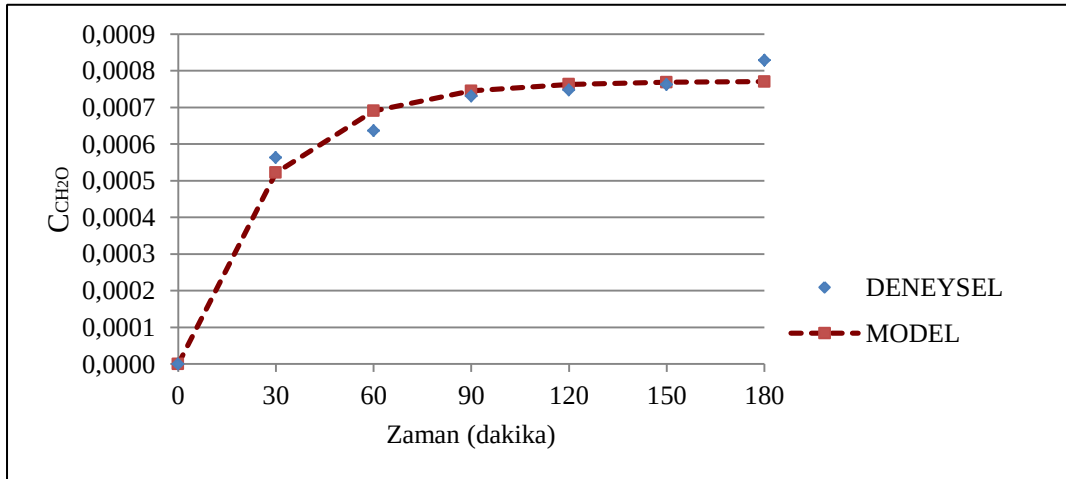
Tablo 5.10. Kinetik Şema İkinci Hız Sabitleri

Deney No	T(°C)	[M] ₀	I(A)	$k_1 \times 10^4$ mol/l.dak	$k_2 \times 10^5$ mol/l.dak	$k_3 \times 10^2$ 1/dak	$k_4 \times 10^2$ 1/dak	$k_5 \times 10^{17}$ 1/dak	$\frac{I}{F} \times 10^3$ Model	$\frac{I}{F} \times 10^3$ Deneysel
1	55	1.01	4.4	4.47	4.17	5.10	1.50	3.50	2.31	2.74
2	55	1.23	5.1	5.8	3.45	4.66	1.79	1.00	3.27	3.17
3	55	1.49	5.1	5.62	3.10	4.56	1.10	100	3.02	3.17
4	55	1.73	4.8	5.99	3.43	4.23	1.00	1000	3.22	2.98
5	55	1.98	4.5	5.47	2.86	3.39	0.60	1000	2.76	2.80
6	75	1.02	5.1	4.97	2.65	3.56	2.24	100	2.16	3.17
7	75	1.27	5.1	3.02	3.59	5.01	0.70	100	1.65	3.17
8	75	1.47	4.9	4.94	3.51	4.82	1.57	100	2.03	3.05
9	75	1.7	4.9	4.78	3.14	3.82	0.92	100	2.57	3.05
10	75	1.98	4.7	5.14	2.95	3.37	0.90	99.50	2.72	2.92
11	60	1.49	4.1	4.39	3.45	4.52	1.15	1.00	2.41	2.55
12	65	1.49	4.1	4.69	2.90	3.76	1.15	1.00	2.55	2.55
13	70	1.48	4.1	4.71	7.39	6.99	1.34	1.00	2.84	2.55

Kinetik şema 2'nin deney verileriyle uyduğu görüldü. Model Faraday yasası ile kontrol edilerek, deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Tablo 5.10'da verildi. Tablodaki sonuçlardan 6, 7 ve 8. deneylerin Faraday sonuçları ile model sonuçlarının arasında, deneysel hatalar yüzünden rölatif hatanın çok fazla olduğu görüldü. Ayrıca hız sabitleri incelendiğinde; formaldeitin formik asite dönüşümünün oldukça yavaş olduğu görüldü.

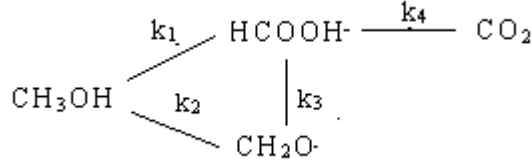


Şekil 5.20. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formik Asit Derişim - Zaman Grafiğı



Şekil 5.21. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formaldehit Derişim - Zaman Grafiğı

5.3.3 Kinetik Şema 3



Şekil 5.22. Kinetik Şema 3

Kinetik Şema 2 ile karşılaştırmak için kinetik şema 3 oluşturuldu.

Metanole göre reaksiyonu yazdığımızda;

$$[M] = [M]_0 - (k_1 + k_2)t \quad (5.51)$$

Formaldehitin zamana göre oluşumu yazıldığında;

$$\frac{d[FO]}{dt} = r_2 - r_3 = k_2 - k_3[FO] \quad (5.52)$$

İntegre edilirse;

$$[FO] = \frac{k_2}{k_3} (1 - e^{-k_3 t}) \quad (5.53)$$

Formik asit zamana göre oluşumu yazıldığında;

$$\frac{d[FA]}{dt} = r_1 + r_3 - r_4 = k_1 + k_3 [FO] - k_4 [FA] \quad (5.54)$$

$$\frac{d[FA]}{dt} = k_1 + k_2 (1 - e^{-k_3 t}) - k_4 [FA] \quad (5.55)$$

$$\frac{d[FA]}{dt} = k_1 + k_2 - k_2 e^{-k_3 t} - k_4 [FA] \quad (5.56)$$

İntegre edilirse;

$$[FA] = \frac{(k_1+k_4)}{k_4}(1-e^{-k_4t}) + \frac{k_3}{k_3 \cdot k_4}(e^{-k_3t} - e^{-k_4t}) \quad (5.57)$$

$$[FA] = \frac{(k_1+k_4)}{k_4}(1-e^{-k_4t}) + \frac{k_3}{k_3 \cdot k_4} \left\{ \frac{k_2}{k_3}(1-e^{-k_4t}) - [FO] \right\} \quad (5.58)$$

$$\text{Faraday} = \frac{I}{F} = 4k_1 + 2k_2 + 2k_3[FO] + 2k_4[FA] \quad (5.59)$$

k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 hız sabitleri aşağıdaki gibi bulunur;

$$(C_M, t) \rightarrow (k_1+k_2) \quad C_M = C_{M0} - (k_1+k_2)t \quad (5.60)$$

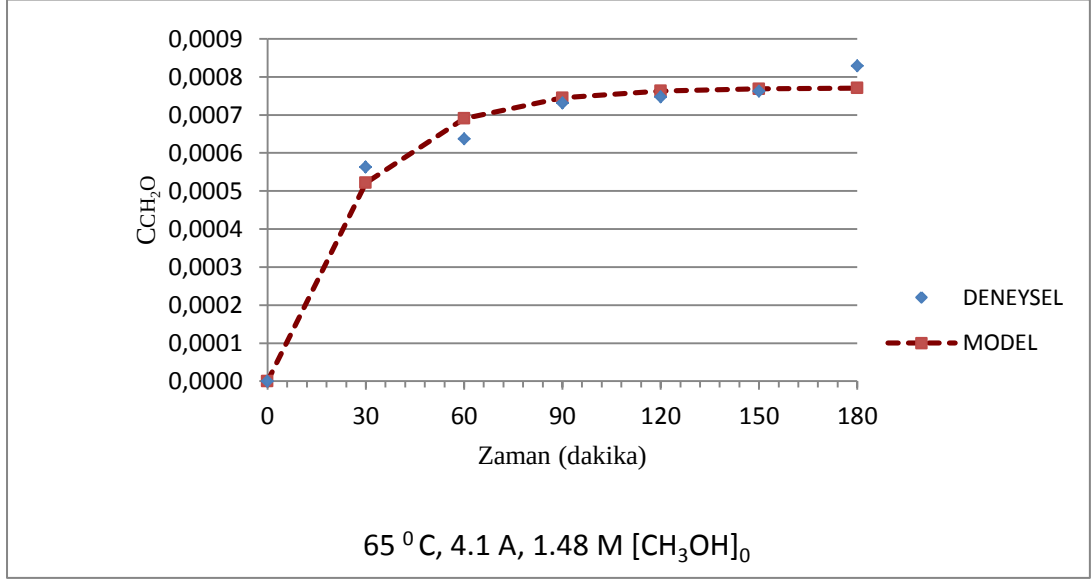
$$(C_{FO}, t) \rightarrow k_2, k_3 \quad [FO] = \frac{k_2}{k_3}(1-e^{-k_3t}) \quad (5.61)$$

$$(C_{FA}, t) \rightarrow k_4 \quad [FA] = \frac{(k_1+k_4)}{k_4}(1-e^{-k_4t}) + \frac{k_3}{k_3 \cdot k_4} \left\{ \frac{k_2}{k_3}(1-e^{-k_4t}) - [FO] \right\} \quad (5.62)$$

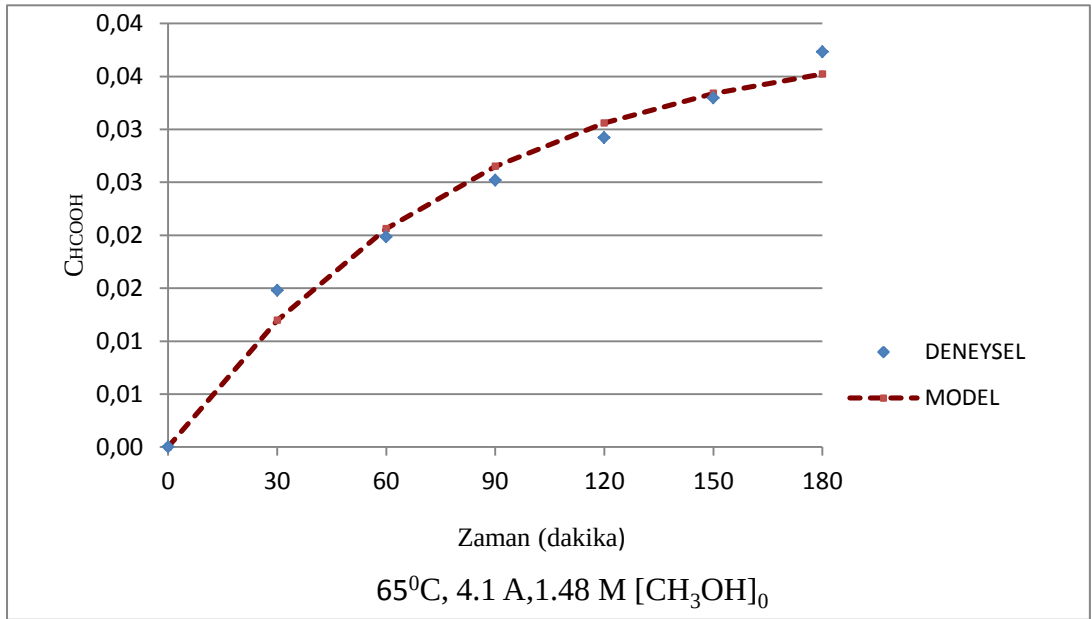
Tablo 5.11. Kinetik Şema Üçün Hız Sabitleri

Deney No	T(°C)	[M] ₀	I(A)	k ₁ ×10 ⁴ mol/l.dak	k ₂ ×10 ⁵ mol/l.dak	k ₃ ×10 ² 1/dak	k ₄ ×10 ² 1/dak	$\frac{I}{F} \times 10^3$ Model	$\frac{I}{F} \times 10^3$ DeneySEL
1	55	1.01	4.4	4.47	4.17	5.10	1.98	2.61	2.74
2	55	1.23	5.1	5.80	3.45	4.66	1.92	3.27	3.17
3	55	1.49	5.1	5.62	3.10	4.56	1.18	3.02	3.17
4	55	1.73	4.8	5.99	3.43	4.23	1.03	3.19	2.98
5	55	1.98	4.5	5.47	2.86	3.39	0.67	2.75	2.80
6	75	1.02	5.1	4.97	2.65	3.56	2.79	2.16	3.17
7	75	1.27	5.1	3.02	3.59	5.01	0.85	2.86	3.17
8	75	1.47	4.9	4.94	3.51	4.82	1.64	2.70	3.05
9	75	1.7	4.9	4.78	3.14	3.82	1.02	2.56	3.05
10	75	1.98	4.7	5.14	2.95	3.37	0.99	2.71	2.92
11	60	1.49	4.1	4.39	3.45	4.52	1.29	2.43	2.55
12	65	1.49	4.1	4.69	2.90	3.76	1.26	2.55	2.55
13	70	1.48	4.1	4.71	7.39	6.99	1.64	2.85	2.55

Kinetik şema 3'ün deney verileriyle uyuştugu görüldü. Model, Faraday yasası ile kontrol edilerek, deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Tablo 5.11'de verildi. Tablodaki sonuçlardan 6, 7 ve 8. deneylerin Faraday sonuçları ile model sonuçlarının arasında, deneysel hatalar yüzünden rölatif hatanın çok fazla olduğu görüldü.

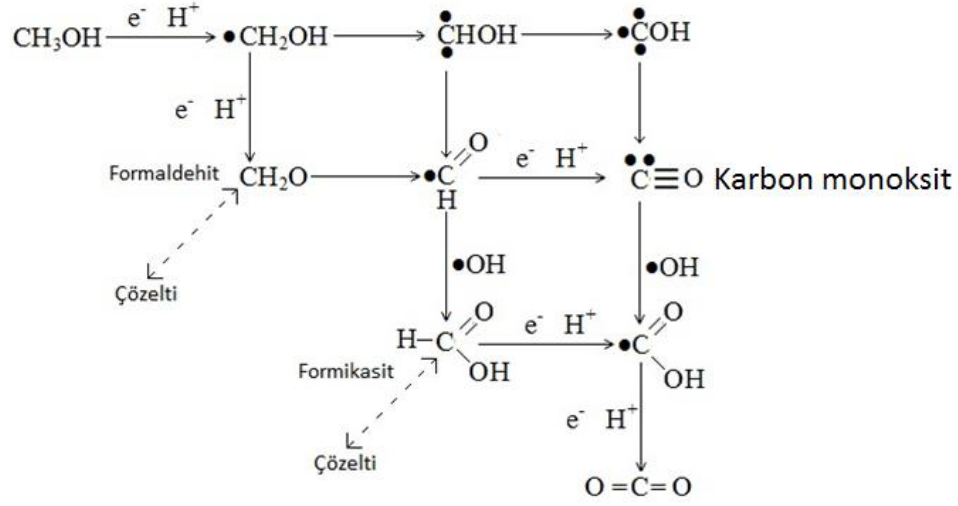


Şekil 5.23. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formaldehit Derişim - Zaman Grafiğı

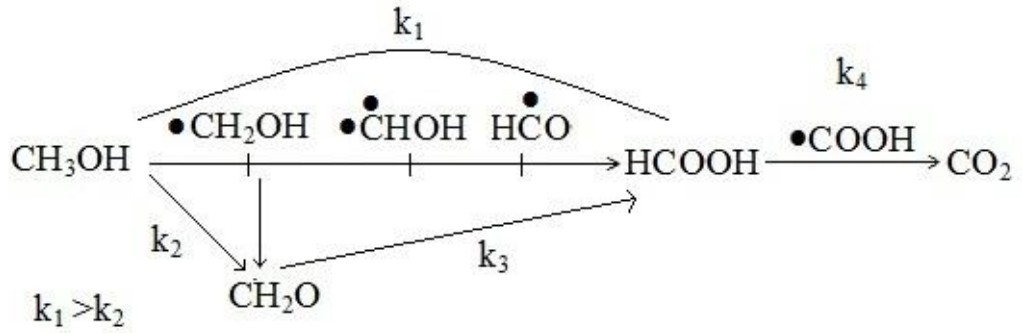


Şekil 5.24. 12. Deney Deneysel ve Modelsel Formikasit Derişim - Zaman Grafiğı

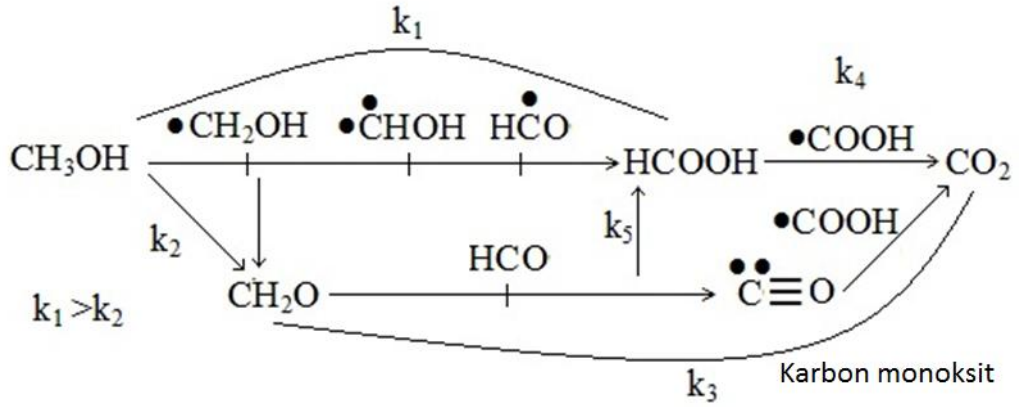
Metanolün anotta yükseltgenme mekanizması aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.25. Metanolün Anotta Yükseltgenme Mekanizması



Şekil 5.26. Kinetik Şema 2



Şekil 5.27. Kinetik Şema 3

Kinetik şemalar incelendiğinde, (Şekil 5.26 ve 5.27) her iki şemada da $k_1 > k_2$ 'dir. Formik asit ve formaldehit için ortak ve ilk adım CH_2OH radikal adımıdır.

Ortak adım; $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ radikal adım hızlı olmalıdır.

CH_2OH radikal $\rightarrow \text{CHOH}$ radikal ve $\text{CHOH} \rightarrow \text{HCO}$ radikal adımları, $\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ formaldehit adımından daha hızlı olmalıdır. Her iki şema da CHOH radikal $\rightarrow \text{COH}$ radikal adımını öngörmüyor.

Kinetik Şema 3'te; formaldehit formik aside hemen hemen hiç dönüşmeden; $k_5 \approx 0$, doğrudan CO üzerinden CO_2 'e dönüşüyor. Son şemada CO ara ürün olarak görülmemiştir.

6. ÖNERİLER

Yapılan deneylerden farklı olarak, yakıt hücresinin optimum performansının bulunabilmesi için farklı metanol derişimlerinde, farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında, farklı akım yoğunluklarında ve farklı metanol ve oksidant akış hızlarında deneyler yapılmalıdır.

Ayrıca kondensatta zamanla biriken metanolün yakıt deposuna geri döndürülmesi ile yakıt hücresinin toplam veriminin arttırabilir. Böylelikle kullanılmayan yakıt çevreyi kirletmeden, tekrar kullanılabilir hale getirilebilir.

Yakıt hücresinin daha yüksek enerjili olabilmesi için yakıt hücresi yığınları da ayrıca kurulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] S. G. Meibuhr, 1966, "Review of United States Fuel-Cell Patents Issued from 1860-1947, *Electrochimica Acta*, 11, 1301-1308
- [2] F. Barbir, 2005, *Pem Fuel Cells: Theory and Practice*
- [3] A. Çavuşoğlu, 2005, "Yakıt Pilleri ve Kullanım Alanları", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi
- [4] A.E. Oğuz, 2006, "Hidrojen Yakıt Pilleri ve Pem Yakıt Hücresinin Analizi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi
- [5] Fuel Cells - Doitpoms Teaching and Learning Packages, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 2009, <http://www.doitpoms.Ac.Uk/Tlplib/Fuel-Cells/Types.Php?Printable=1>
- [6] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
- [7] V.B Oliveira, C.M. Rangel and A.M.F.R. Pinto, 2010, "Effect of Anode and Cathoda Flow Field Design on The Performance of a Direct Methanol Fuel Cell", *Chemical Engineering Journal* 157, 174-180
- [8] J. Larminie, A. Dicks, 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition, John Wiley&Sons, USA
- [9] M. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. Einsla, and J. E. McGrath, 2004, "Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMS)", *Chemical Reviews*, 104, 4587-4612
- [10] Ş. Karahan, 2004, "Hibrit Elektrikli Araçlar", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi
- [11] AS. Aricoa, S. Srinivasan and V. Antonucci, 2001, "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development", *Fuel Cells* 1, 133-161

- [12] A. J. Appleby, 1987, "Fuel Cells: Trends In Research and Applications", Hemisphere Publishing Corporation
- [13] J. Larminie, A. Dicks, 2003, Fuel Cell Systems Explained, Second Edition, John Wiley&Sons, USA
- [14] Colleen Spiegel, 2008, Pem Fuel Cell Modelling & Simulation Using Matlab, Academic Press
- [15] S. Agro, T. DeCarmine, S. DeFelice, L. Thoma, 2005, Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program, 790
- [16] P. Piel, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon, P. Zelenay, 2004, "Ruthenium Crossover in direct Methanol Fuel Cell with Pt-Ru Black Anode, J. of the Electrochem. Soc. 151 (12) A2053-A2059
- [17] Alexandre Hacquard, 2005, Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance, A Thesis Submitted to the Faculty of Worcester Polytechnic Institute
- [18] M. F. Hogarth and G. A. Hards, 1996, "Direct Methanol Fuel Cells: Technological Advances And Further Requirements" Platinum Metal Reviews, 40, 150-159
- [19] A. Hamnett, 1997, "Mechanism and Electrolysis in the Direct Methanol Fuel Cell, Catalysis Today, 38, 445-457
- [20] Chris Rayment, Scott Sherwin, 2003, Introduction to Fuel Cell Technology, Department of Aerospace and Mechanical Engineering University of Notre Dame, in 46556, U.S.A.
- [21] H. K. Lee., J. H. Park, D. Y. Kim, T. H. Lee, 2004, "A Study on the Characteristics of the Diffusion Layer Thickness and Porosity of the PEMFC", Journal of Power Sources, 131, 200-206
- [22] U. Altın, 2006, "DMFC için Çift Kutuplu Tabaka Geliştirilmesi ve Performansının İncelenmesi", Niğde Üniversitesi

- [23] JH. Wee, 2007, "Feasibility Study on Direct Methanol Fuel Cells for Laptop Computers Based on A Cost Comparison with Lithium–Ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 173, 424–36
- [24] J.Smith, B Angel. , 2003, "New Application for DMFC", *Journal of the Fuel Cell*, 44:1, 22-29
- [25] In Tae Bae, 2006, "Detection of Reaction Products at DMFC Cathodes By ATR-IR Spectroscopy and Mass Spectrometry" *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (11) A2091-A2097
- [26] J. C. Amphlett, R. F. Mann And B. A. Reppley, 1996, "On Board Hydrogen Purification for Steam Reformation/PEM Fuel Cell Vehicle Power Plants" *Int. Journal for Hydrogen Energy*, 673-678
- [27] G. Kolb, 2008, *Fuel Processing: For Fuel Cells*, John Wiley&Sons
- [28] A. Lam, D. P. Wilkinson, J. Zhang, 2008, "Novel Approach to Membraneless Direct Methanol Fuel Cells Using Advanced 3D Anodes", *Electrochimica Acta*, 53, 23, 6890-6898
- [29] Y. H. Pan, 2006, "Advanced air-breathing Direct methanol Fuel Cells For Portable Applications", *Journal of Power Sources*, 161, 282-289
- [30] B. Pignataro, 2010, *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Nanotechnology, Materials and Devices*, Wiley-VCH
- [31] J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, H. Peng, 2004, *Control Of Fuel Cell Power Systems: Principles, Modeling, Analysis, And Feedback Design*, Springer
- [32] Seong J.Y., Bae Y.C., Sun Y.K., 2005, "Thermodynamic Properties of Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 145, 598–603
- [33] Matthew M. Mench, 2008, *Fuel Cell Engines*, John Wiley & Sons

- [34] F. Meier, J. Kerres, 2002, "Characterization of Polyaryl-Blend-Membranes in DMFC." *Journal of New Material for Electrochem. Systems*, 5, 91-96
- [35] K. Scott, W. Cruickshank, 1997, "Performance and Modelling of A Direct Methanol Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell" *Journal of Power Sources* 65, 159-171
- [36] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and G. Gottesfeld, 1991, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2334-2342
- [37] X. Ren and S. Gottesfeld, 2001, Electroosmotic Drag of Water in Poly(perfluorosulfo acid) Membranes, *J. Electrochem. Soc.* , 148, A87-A93
- [38] T. A. Zawodzinski, J. Dawey, J. Valerio and S. Gottesfeld, 1995, "The Water Content Dependence of Electro-osmotic Drag in Proton Conducting Polymer Electrolytes, *Electrochimica Acta*, 40, 297-302
- [39] V.B. Oliveira, C.M. Rangel, A. M. F. R. Pinto, 2009, Water Management in Direct Methanol Fuel Cells *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8245-8256
- [40] H. Guo, C. Ma, 2004, "2D Analytical Model Of A Direct Methanol Fuel Cell", *Electrochemistry Communications* 6, 306-312
- [41] *J. Electrochem. Soc.* Vol. 143, 4 1996
- [42] Q. Fan, C. Pu. , and E. S. Smotkin, 1996, " In Situ Fourier Transform Infrared-Diffuse Reflection Spectroscopy of Direct Methanol Fuel Cell Anodes and Cathodes" *J. Electroanal. Chem.* , 143, 3053-3057
- [43] K. Ota, Y. Nakagawa and M. Takahashi, 1984, "Reaction Products of Anodic Oxidation of Methanol in Sulfuric Acid" *J. Electroanal. Chem.* , 179, 179-186
- [44] E.M. Belgsir, H. Huser, J. M. Leger and C. Lamy, 1987, "A Kinetic Analysis of the Oxidation of Methanol at Platinum-Based Electrodes by Quantitative Determination of the Reaction Products Using Liquid Chromatography" *J. Electroanal. Chem.* 225, 281-286

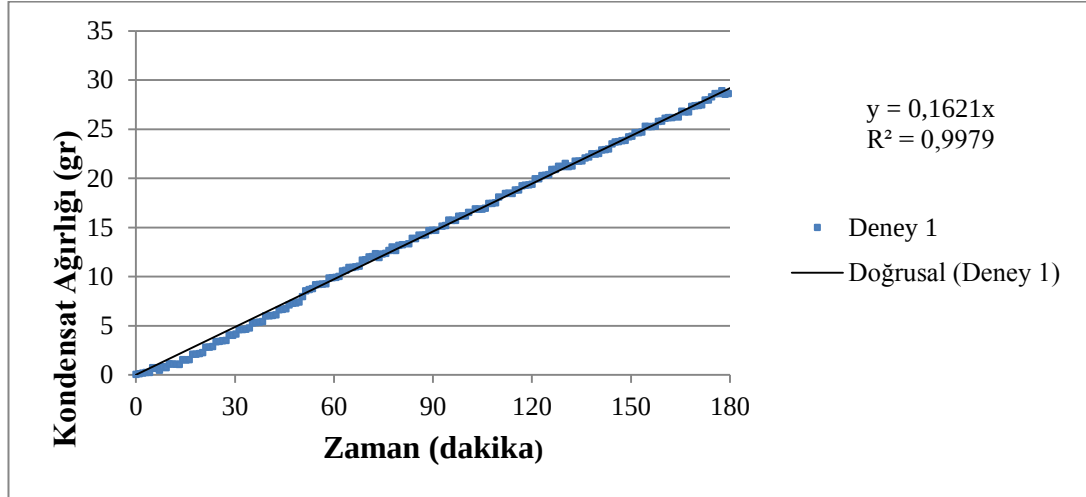
- [45] R. Liu and P.S. Fedkiw 1992, "Partial Oxidation of Methanol on a Metallized Nafion Polymer Electrolyte Membrane", *Journal of the Electrochem. Soc.* , 139, 3514-3523
- [46] S. Wasmus, J. T. Wang and R.F. Savinell, 1995, "Real-time Mass Spectrometric Study Of Methanol Oxidation in Direct Methanol Fuel Cell" *Journal of the Electrochem. Soc.*, 142, 3825
- [47] J. Valldorf and W. Gessner, 2005 "Advanced Microsystems for Automotive Applications 2005", Springer
- [48] F. Gasparini, P. L. Weinert, L. S. Lima, L. Pezza and H. R. Pezza, 2008 "A Simple and Green Analytical Method for the Determination of Formaldehyde" *J. Braz. Chem. Soc.* ,19, 8, 1531-1537
- [49] Marvin C. McMaster, 2006, *HPLC: A Practical User's Guide*, Wiley Interscience, 2th Edition
- [50] M. K. Ravikumar, A. K. Shukla, 1996, "Effect of Methanol Crossover in a Direct Methanol Fuel Cell" *J. Electrochem. Soc.* 143, 2601-2606
- [51] J. Ge. And H. Liu, 2005, "Experimental Studies of Direct Methanol Fuel Cell" *Journal of Power Sources*, 142, 56-69
- [52] H. Guo, J. Jia, L. Kong J. ,F. Ye, C.F. Ma, "Two-Phase Flow in Anode Interdigital Flow Bed of A Liquid Fed Direct Methanol Fuel Cell", College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, China
- [53] Jun-Young Park, Jin-Hwa Lee, Jirae Kim, Sangil Han, Inseob Song, 2008, "Stable Operation of Air-blowing Direct Methanol Fuel Cells with High Performance", *Journal of Power Sources*, 179, 1-8
- [54] Rongzhong Jiang, Zand Deryn Chu, 2002, "CO₂ Crossover Through a Nafion Membrane in a Direct Methanol Fuel Cell" *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (7) A156-A159

- [55] Vidakovic T. , Christov M., Sundmacher K. , 2005, “ Rate Expression for Electrochemical Oxidation of Methanol on a Direct Methanol Fuel Cell Anode ”
Journal of Electroanalytical Chemistry 580 (2005) 105-121

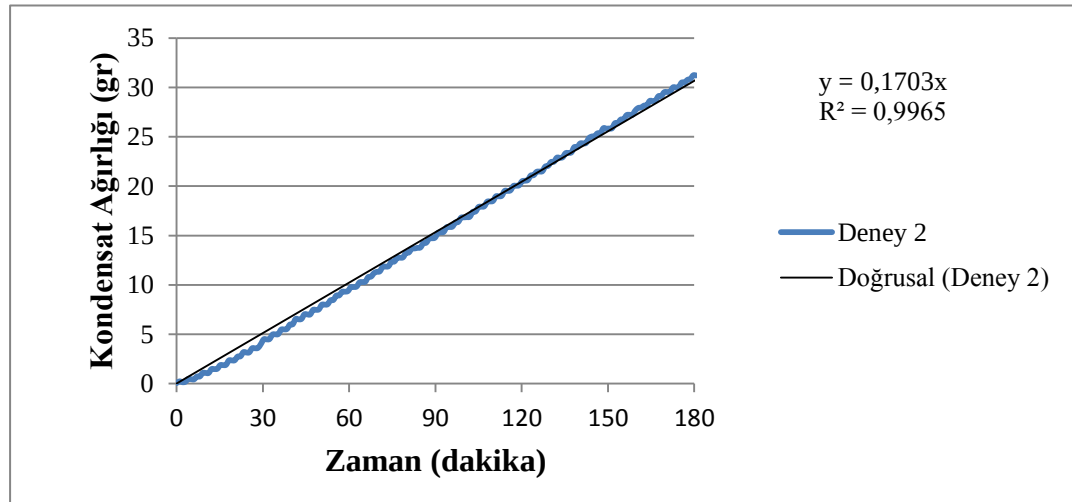
ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İzmir’de doğan Zeynep İLBAY, ilköğrenimini Ayvalık Atatürk İlkokulu’nda, orta öğrenimini Bilecik Anadolu Lisesi’nde ve lise öğrenimini Bilecik Refik Aslan Öztürk Fen Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimi almaya başladı.

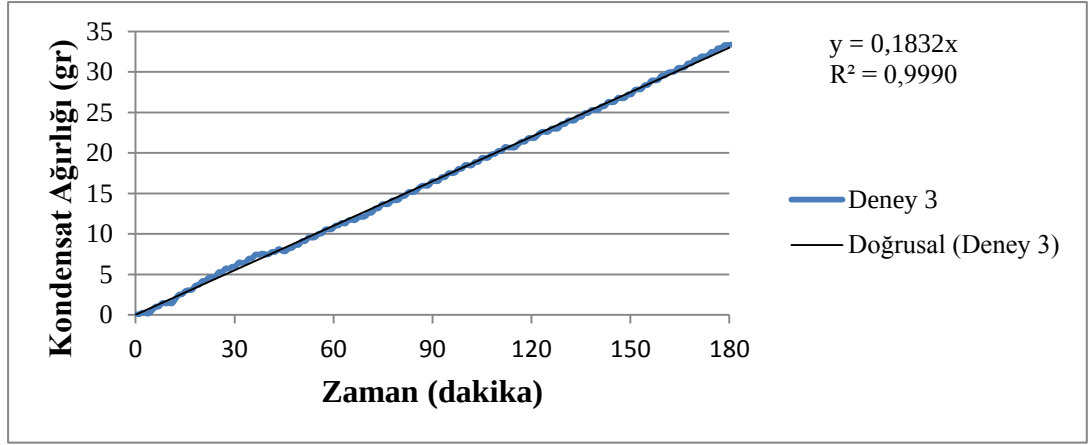
EK-1



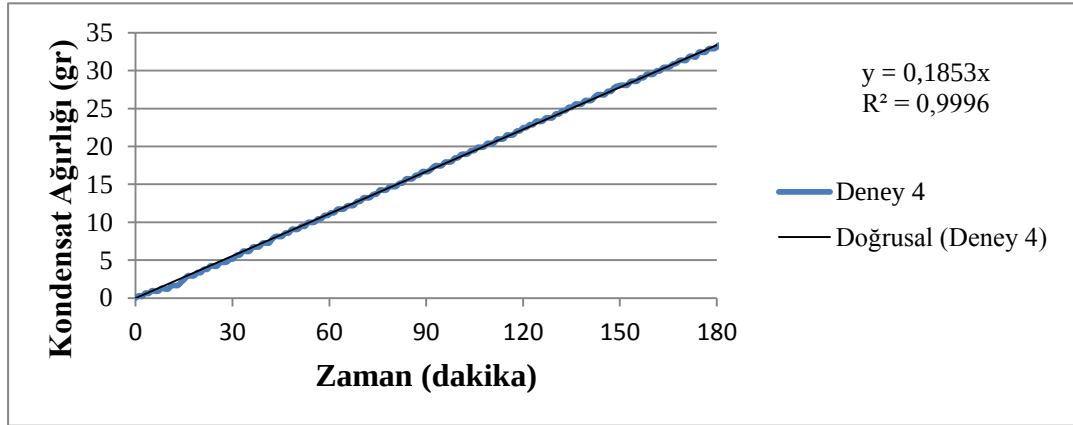
Şekil 1. Deney 1'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



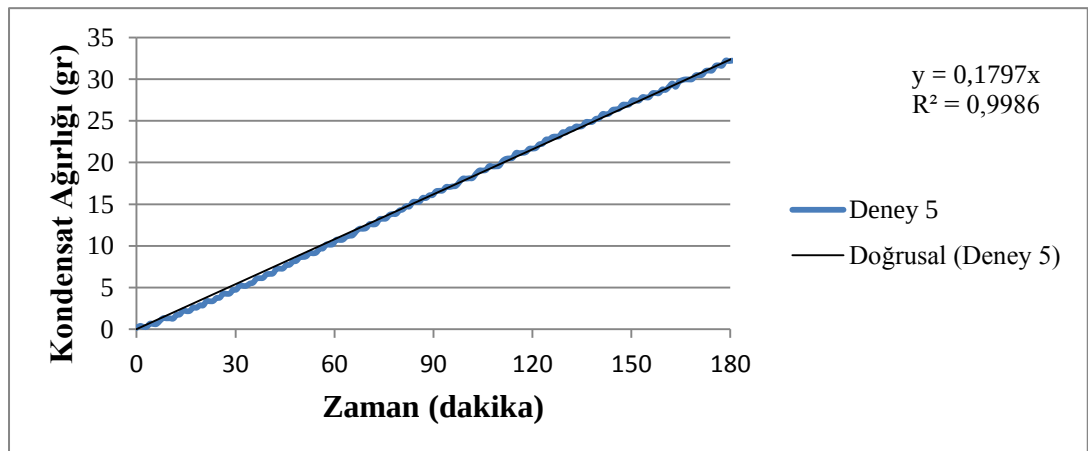
Şekil 2. Deney 2'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



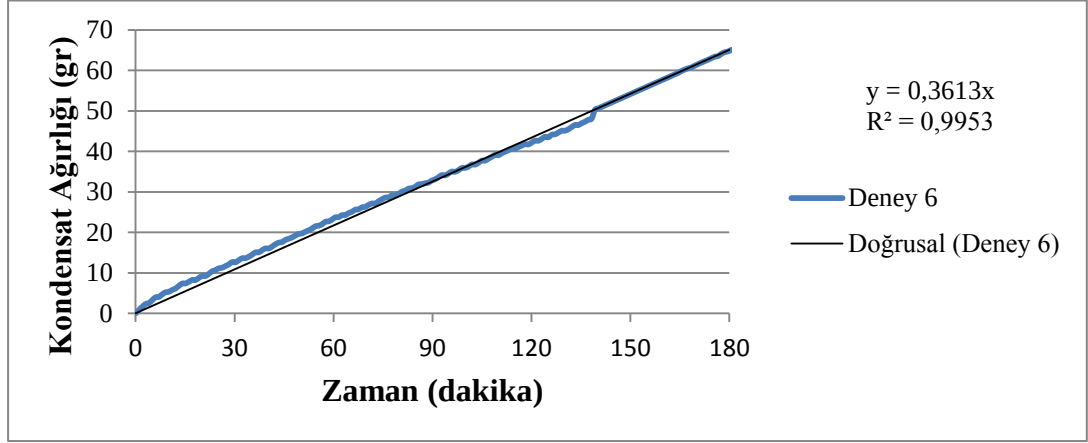
Şekil 3. Deney 3'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



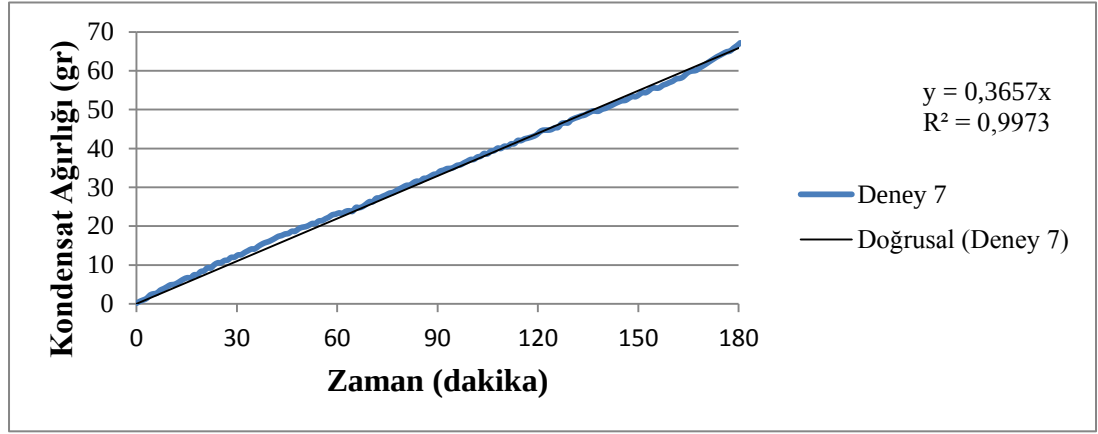
Şekil 4. Deney 4'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



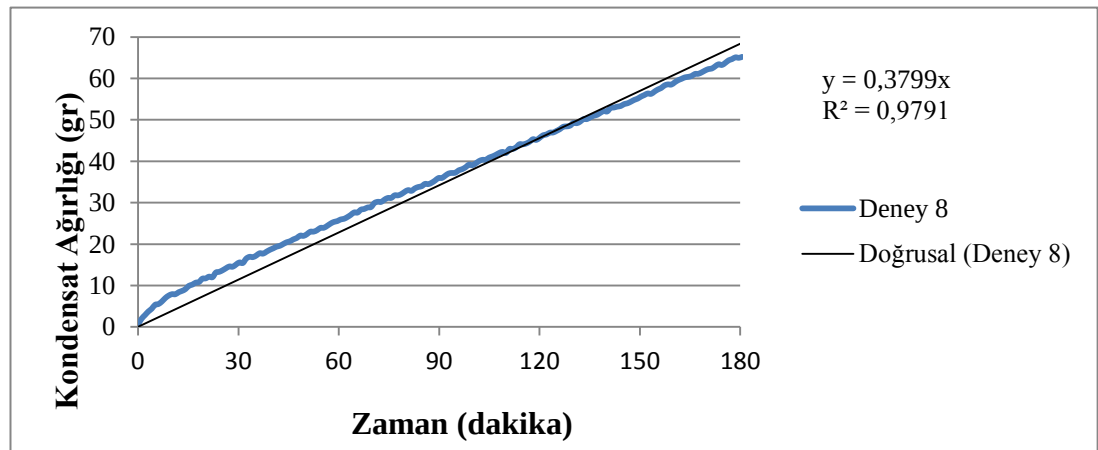
Şekil 5. Deney 5'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



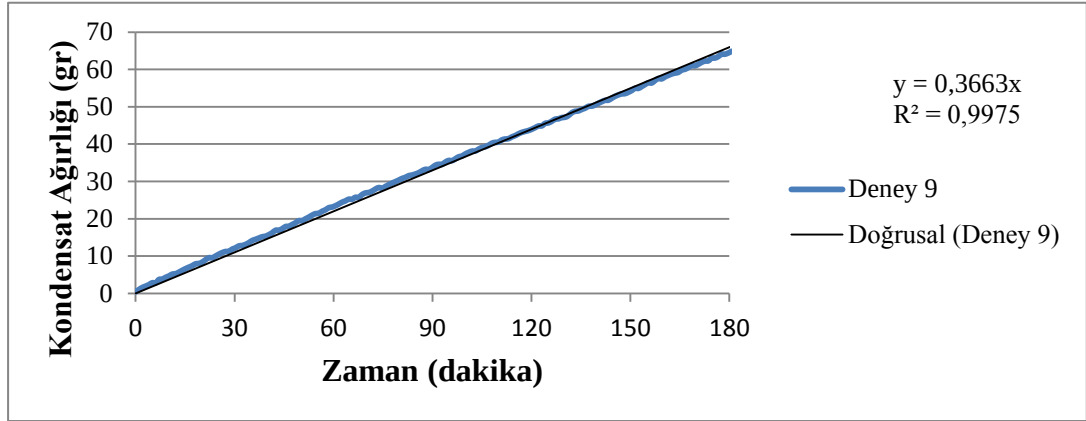
Şekil 6. Deney 6'a ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



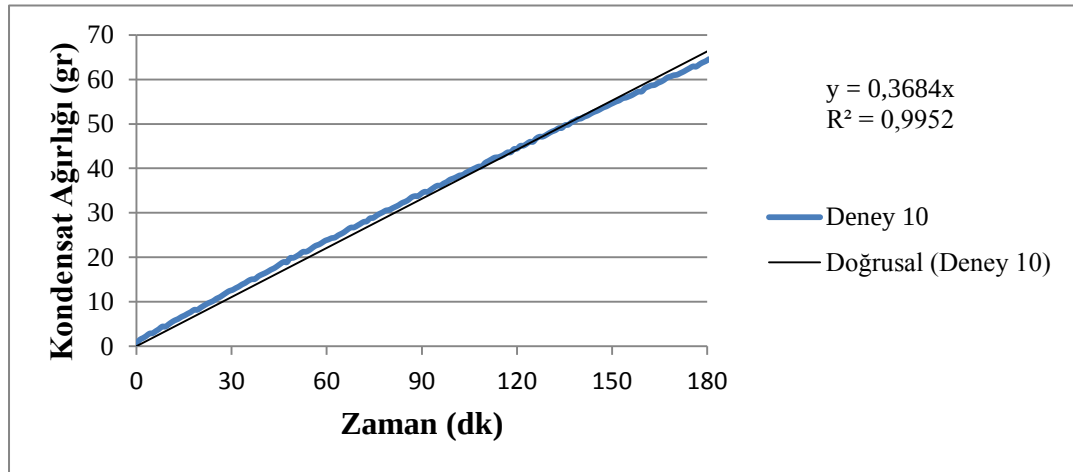
Şekil 7. Deney 7'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



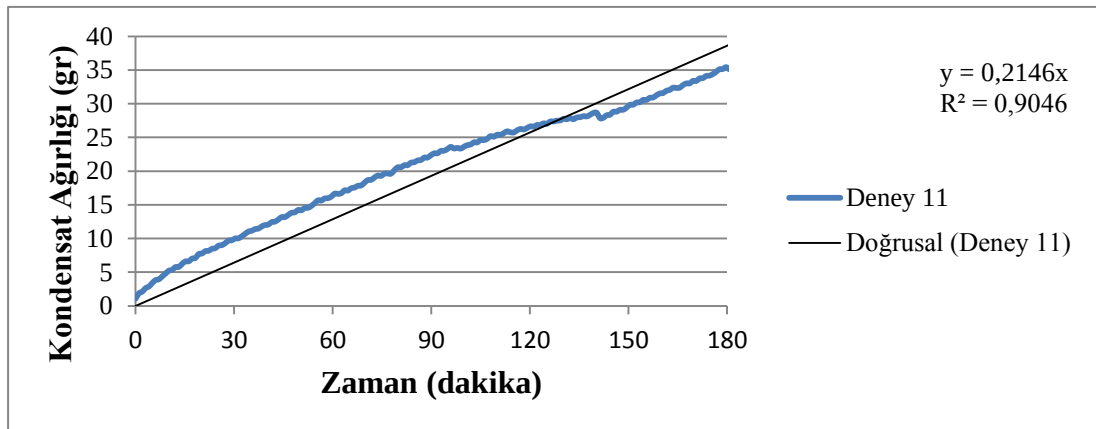
Şekil 8. Deney 8'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



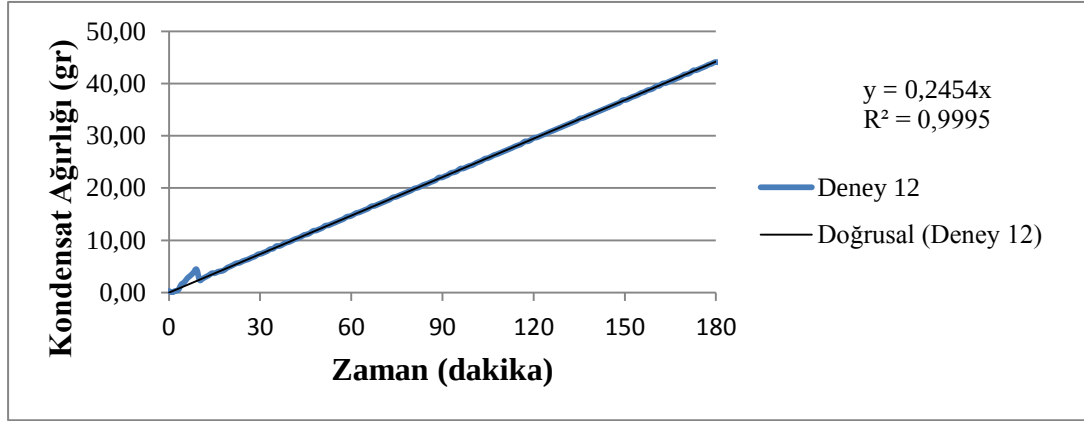
Şekil 9. Deney 9'a ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



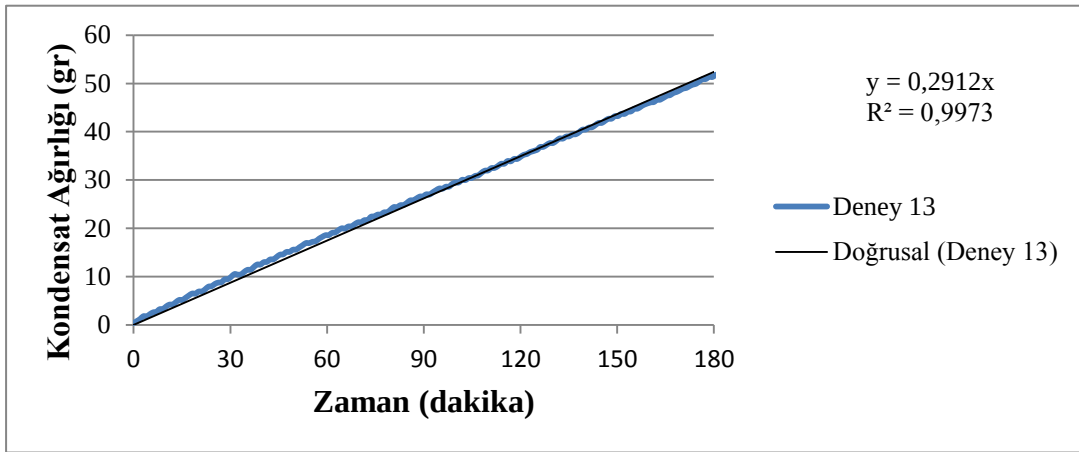
Şekil 10. Deney 10'a ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



Şekil 11. Deney 11'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



Şekil 12. Deney 12'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği



Şekil 13. Deney 13'e ait Kondensat Ağırlığı (gr) – Zaman (dakika) Grafiği