

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

ALKALİ YAKIT PİLİNDE PERFORMANS
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Nihat KÜÇÜKASLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2004

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

ALKALİ YAKIT PİLİNDE PERFORMANS
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Nihat KÜÇÜKASLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI
I. Doç. Dr. Alp Er Ş. KONUKMAN
II. Yrd. Doç. Dr. H. Gülay BİRKÖK

GEBZE
2004

ÖZET

Yakıt pilleri gürültüsüz çalışmaları, hareketli parçalar içermemeleri, verimlerinin yüksek olması ve H_2-O_2 kullanımında çevreye sadece su buharı ve su vermeleri gibi avantajlara sahiptirler. Yakıt pilinde % 40-60 verim elde edilmektedir. Açığa çıkan ısı enerjisi verimli kullanılırsa % 80'e kadar verime ulaşılmaktadır. Yakıt pilleri uzay araçları, deniz araçları, taşıtlar, güç ve enerji santrallerinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, alkali yakıt pili ve teknolojiye kullanımına ait literatür çalışmaları yapılmıştır. Elektrot hazırlama yöntemleri, kullanılan malzemeler, karışım oranları, çalışma sıcaklıkları, katalizör çeşitleri gibi birçok parametrenin voltaj, akım ve güç yoğunluğunu önemli oranda etkilediği görülmüştür.

İki tabakalı (difüzyon ve aktif tabakalar) olarak üretilen elektrotların kalınlıkları 1.02-1.64 arasında değişmiştir. Literatür çalışmaları temel alınarak her iki tabakada da karbon, PTFE, amonyum bikarbonat oranları sabit bir değer takımı olarak seçilmiş, yalnızca aktif tabakadaki Pt miktarı değiştirilerek çalışılmıştır. Aktif tabakanın yaş yöntemle hazırlanması sürecinin organik çözücünde karıştırma aşamasında, karışıma % 2 kerosen eklemenin tabakaların yapışmasını kolaylaştıran optimum oran olduğu tespit edilmiştir. Anot ve katottaki farklı Pt miktarlarının pil başarımı üzerindeki etkilerini görmek için bir seri deney gerçekleştirilmiştir.

SUMMARY

Fuel cells have some advantages of working noiseless, having no dynamic equipments, their high efficiency. An efficiency of 40-60% may be gained from fuel cells. This rate can be enhanced up to 80% if heat that is formed as a result of the reaction is used efficiently. Fuel cells are used in space crafts, sea crafts, vehicles, power and energy plants.

In this study, the use of alkaline fuel cell and its technology has been investigated by a literature review. The parameters which are type of materials, rate of compositions, operation temperatures and the types of catalysis have been observed to influence voltage, intensities of current and power.

Thickness of the two-layered electrode rank up from 1.02 to 1.64 mm. Based on literature, carbon, PTFE, ammonium bicarbonate are used as fixed variables and the rate of Pt in the active layer has been chosen as independent variable.

During the active layer prepared with wet method in the organic solvent, 2% adding kerosene into the mixture is found to be the optimum ratio. A number of experiments have been conducted in order to observe the effects of different quantities of Pt in anode and cathode on the performance of the cell.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında benden desteklerini esirgemeyen ve değerli vakitlerini harcayan kıymetli hocalarım Doç. Dr. Alp Er Ş. KONUKMAN ve Yrd. Doç. Dr. Gülay BİRKÖK' e teşekkürü bir borç bilirim.

Deney çalışmalarım sırasında teçhizatın kullanımında yardımlarını esirgemeyen ve önemli fikirleri ile tezimde katkıları olan teknisyen Adem ŞEN, Arş. Gör. Kadir DURGUT ve Zafer SARI'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatımda maddi ve manevi en büyük desteği olan aileme ve değerli arkadaşım Hasan YILDIZ'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bu çalışma Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü tarafından desteklenmiştir (Projeler: # 02 A 03 07 01 ve # 00 B 03 08 03).

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN VE YAKIT PİLİ TEKNOLOJİSİ	4
2.1. Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen	4
2.1.1. Hidrojenin Üretim ve Kullanımı	4
2.1.2. Hidrojenin Çevre ve Enerji Açısından Önemi	5
2.1.3. Hidrojenin Difüzyon Katsayısı ve Dağıtımı	6
2.1.4. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması	6
2.2. Elektroliz	8
2.2.1. Faraday Kanunu	9
2.2.2. Elektrolizin Kimyasal Denklemi	10
2.3. Ticari Piller	11
2.3.1. Birincil Hücreler	11
2.3.2. İkincil Hücreler	12
2.4. Pil Voltajı	12
2.4.1. Standart Potansiyeller ve Denge Sabitleri	13
2.4.2. Nernst Denklemi	13
2.4.3. Yakıt Pillerindeki Voltaj Kayıpları	14
2.4.3.1. Aktivasyon Kayıpları	15
2.4.3.2. Ohmik Kayıplar	16
2.4.3.3. Konsantrasyon Kayıpları	17
2.5. Yakıt Pili Özellikleri	18
2.5.1. Dünyada Kullanılan Yakıt Pili Türleri	20

2.6. Elektrolit	21
2.7. Elektrot	21
2.7.1. Tek ve Çift kutuplu Elektrotların Yapımı	24
2.7.2. Elektrot Yapıları Üzerine Çalışmalar	25
2.7.3. Katalizör Çeşitleri ve Pil Performansı Çalışmaları	32
3. ALKALİ YAKIT PİLİ	43
3.1. Alkali Yakıt Pilinin Tarihsel Gelişimi	43
3.2. Alkali Yakıt Pilinin Çalışma Prensipleri	44
3.3. Elektrolit Kullanımı Açısından İncelenmesi Alkali Yakıt Pili	45
3.4. Alkali Yakıt Pilinin Avantaj ve Dezavantajı	47
3.5. Alkali Yakıt Piline CO ₂ Etkisi	48
3.6. Alkali Yakıt Piline Basıncın Etkisi	50
4. DENEYSEL YÖNTEM	51
4.1. Deney Düzeneklerinin Şekil ve Açıklamaları	51
4.1.1. Elektroliz Düzenekleri	51
4.1.2. Elektrolit Düzenekleri	51
4.1.3. Ölçüm Düzenekleri	53
4.2. Elektrotların Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler	56
4.3. Elektrotların Hazırlanması	57
4.3.1. Yaş Yöntemle Elektrot Hazırlanması	57
4.3.1.1. Karışımların Hazırlanması	60
4.3.1.2. Presleme İşlemi	61
4.3.1.3. Fırınlama İşlemi	61
5. ALKALİ YAKIT PİLİ BAŞARIM DEĞERLENDİRMESİ	62
5.1. Açık Devre Voltajı	63
5.2. Sıcaklığın Pil Performansına Üzerine Etkisi	64
5.3. Özgül Güç Yoğunluğu	66
5.3.1. Özgül Güç Yoğunluğuna Sıcaklık Etkisi	66
5.3.2. Özgül Güç Yoğunluğuna Katalizör Etkisi	67
5.4. Yakıt Pili İç Direnci	71
6. SONUÇ ve TARTIŞMA	75
7. ÖNERİLER	77

KAYNAKLAR

78

ÖZGEÇMİŞ

88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
AC	Alternatif akım
AYP	Alkali yakıt pili
DC	Doğru akım
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
E	Hücre potansiyeli, V
E°	Standart hücre tersinir potansiyeli, V
E_{anot}	Anot potansiyeli, V
E_{katot}	Katot potansiyeli, V
F	Faraday sabiti, 98500 coulomb
FAYP	Fosforik asit yakıt pili
i	Akım Yoğunluğu, mA/cm^2
I	Elektrik akımı, A
n	Tepkimedeki elektron sayısı
P	Basınç
PEMYP	Polimer elektrolit membranlı yakıt pili
PTFE	Polytetrafluoroetilen
R	Toplam pil direnci, Ω
R	Gaz sabiti, 8.314 J/mol K
r	Direnç, Ω
T	Sıcaklık, K
t	Zaman, s
α	Elektron transfer katsayısı
ΔG	Serbest enerji değişimi, kJ/mol
ΔG°	Standart serbest enerji değişimi, kJ/mol
ΔH	Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔH°	Standart entalpi değişimi, kJ/mol
η	Toplam polarizasyon, V
η_{akt}	Aktivasyon polarizasyonu, V

η_{anot}	Anot toplam polarizasyonu, V
η_{kat}	Katot toplam polarizasyonu, V
η_{kon}	Konsantrasyon polarizasyonu, V
η_{ohm}	Ohmik polarizasyon, V

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Hidrojenin üretim ve kullanım çevrimi	5
2.2 Elektroliz olayında hidrojen ve oksijen gazı oluşumu	8
2.3 Yakıt pili polarizasyon eğrisi	14
2.4 Geleneksel teknoloji ve yakıt pilinde enerji dönüşümü	19
2.5 Yakıt pili biriminin geliştirilmiş görünümü	24
2.6 Tek kutuplu elektrot görünümü	25
2.7 İki kutuplu elektrot görünümü	26
3.1 Alkali yakıt pilinin şematik görünümü	45
3.2 Alkali yakıt pili türleri	46
4.1 Elektroliz deney düzeneği	52
4.2 Elektrolit deney düzeneği	52
4.3 Ölçüm alma deney düzeneği	53
4.4 Pil ve elektrik devresinin şematik görünümü	53
4.5 Deney düzeneğinin toplu görünümü	54
4.6 Deney düzeneğinin şematik görünümü	55
4.7 Yaş ve Kuru açma yöntemlerinin akış diyagramı	58
4.8 PTFE bağlı gözenekli karbon gaz difüzyon elektrotlarının açma yöntemi ile üretimi	59
5.1 A4-K4 Elektrotlarının farklı sıcaklıklarda performans ilişkisi	65
5.2 A5-K5 Elektrotlarının farklı sıcaklıklarda performans ilişkisi	65
5.3.A5-K5 elektrotlarının özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ve sıcaklıklar arasındaki ilişki	67
5.4 A8-K8 Elektrotunun özgül güç yoğunluğu ve sıcaklık ilişkisi	68
5.5 A9-K9 Elektrotunun özgül güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ilişkisi	68
5.6 A8-K8 ve A9-K9 Elektrotunun özgül güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ilişkisi	69
5.7 A10-K11 Elektrotlarının sabit sıcaklıkta özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkisi	70
5.8 A11-K10 Elektrotlarının sabit sıcaklıkta özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkisi	70

5.9 A10-K11 ve A11-K10 Elektrotlarının sabit sıcaklıkta özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkisi	71
5.10 Yakıt pili iç direnci şematik görünümü	72

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yakıtların güvenlik sıralaması	7
2.2 Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	22
5.1 Çift katlı, teflon bağlı karbon gaz difüzyon elektrotlarının katkılanma oranları	63
5.2 Açık devre voltajları	64
5.3 Elektrotların direnç değerleri	73

1. GİRİŞ

Türkiye, enerjisi bakımından kendi ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır. Enerjisinin bir kısmını Kazakistan, Rusya ve Azerbeycan'dan doğal gaz, Irak'tan da petrol ihtiyacını karşılamaktadır. Doğal gaz boru hatları ile evlerde ısınma ve mutfak ihtiyaçlarında kullanılmaktadır. Doğal gaz boru hatları her geçen gün yeni tesislerde kullanılmaktadır. Petrol, taşıt teknolojilerinde, jeneratörlerde vs. kullanılmaktadır. Türkiye'de otomobil üretimi açısından son yıllarda iç piyasa ve dünya piyasasında önemli oranda otomobil üretmektedir. Türkiye genç nüfusa sahip ülkelerden biridir. Dünya nüfusu giderek artmaktadır. Bu sonuçlar dikkate alındığında enerji ihtiyacı gerek Türkiye'de gerekse dünyada artacaktır.

Dünyada son yıllardaki savaşların altında yatan en önemli neden enerji ihtiyacıdır. Günümüzde Irak olayı en canlı örneklerinden biridir. Savaş sebebi sayılacak kaynak olmadığı halde bir ülkenin bağımsızlığına son verilmiştir.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan kömür ve petrol 50 yıl içinde azalarak kullanılmaz hale gelecektir. Yanmaları sonucu doğaya CO ve CO₂ gibi gazlar bırakılmaktadır. Bu yüzden çevre açısından temiz, yüksek enerjili ve yenilenebilir enerjilere ihtiyaç vardır. Hidrojen alternatif bir enerji olarak düşünülebilir. Hidrojen hafif ve enerjisi yüksek yakıtlardandır. Hidrojen sıvı ve gaz halde kullanılabilir. Hidrojen güvenlik açısından benzin ve metandan daha güvenli olduğu ispatlanmıştır. Hidrojen yakıt pillerinde yüksek verimlilikle kullanılmaktadır. Yakıt pillerinde hidrojen alevli olarak yanmadan elektrokimyasal yollarla doğrudan faydalanılabilir enerjiye dönüştürülmektedir. Hidrojen üretimi ve depolanması konusunda da araştırma ve geliştirmeler devam etmektedir.

Yakıt pilleri yakıttaki kimyasal enerjiyi direkt olarak yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Piston ve diğer mekanik aksana ihtiyaç duymazlar. Gürültüsüz olarak çalışırlar ve sürtünme problemleri yoktur. Bu alternatifler düşünüldüğünde daha hafif ve verimliliklerinde

yüksektir. Yakıt pilleri 1950'lerde hızlı bir şekilde o zamanın teknolojisinde yer almıştır. Alkali yakıt pilleri uzaya insan taşımada tercih edilmiştir. Günümüzde deneme aşamasında yakıt pili cep telefonu, otomobil, deniz araçları, otobüs, forklift, laptop bilgisayar ve kamyonlarda kullanılmaktadır. Daimler-Chrysler'in yanında Honda, General Motors, Ford ve Toyota gibi otomobil üreten firmaların yanında MAN otobüs şirketi, tır ve kamyon üreticileri de yakıt pilli ile çalışan arabaları 2004'te piyasaya sürmeyi hedeflemişlerdi.

Türkiye'de, yakıt pil üniteleri üzerine araştırmalar Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kocaeli Üniversitesi ve Gazi Üniversitesi gibi Üniversitelerde araştırmalar yapılmaktadır. MAM-MKTAE'de (Marmara Araştırma Merkezi-Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü) düşük sıcaklık yakıt pilleri PEMYP ve DMYP alanında otomobillerde kullanılan teknoloji geliştirme çalışmaları başlamıştır.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde, yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olan hidrojenin enerji kaynağı olarak metan ve benzine göre güvenlik karşılaştırılması yapılmıştır. Hidrojen elde etme yöntemlerinden biri olan elektrolizden bahsedilmiştir. Elektrot yapıları, katalizör çeşitleri ve performans üzerine yapılan çalışmalara geniş yer verilmiştir. Dünyada üretilen yakıt pilleri çeşitleri anlatılarak tercih sebepleri açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde, alkali yakıt pilinin tarihsel gelişimi, çalışma sistemi, avantaj ve dezavantajları sıralanmıştır. Alkali yakıt pili çeşitlerinden bahsedilmiştir. Yakıt pillerinin ortak sorunu olan kayıpları grafik üzerinde gösterilerek açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde, bu tez kapsamında kullanılan ve geliştirilen alkali yakıt pili deney düzenek görünümüleri ve açıklamaları verilmiştir. Elektrot üretim aşamaları sırasıyla açıklanmıştır. Kullanılan malzemeler hakkında bilgiler verilmiştir.

Beşinci bölümde, bu çalışmada yaş yöntemle üretilen elektrotların platin oranı ve sıcaklık değişimine bağlı olarak elde edilen verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Elektrotların akım yoğunluğu (mA/cm^2) ve özgül güç yoğunluğu ($\text{mW}/\text{mg Pt}$) başarımları göz önüne alınarak tanımlanmıştır.

Altıncı bölüm bu çalışmadan elde edilen deney sonuçlarına adanmıştır.

Yedinci bölümde, elde edilen deney sonuçları dikkate alınarak önerilen çalışmaların uygulanması ile daha başarılı sonuçlara ulaşılabilecektir.

2. HİDROJEN ve YAKIT PİLİ TEKNOLOJİSİ

Atmosferi oluşturan azot, oksijen, karbon dioksit, su buharı gibi canlılar için çok önemli ve yararlı gazların dışında, havada istenmeyen ve zararlı gazlar da bulunabilir. Fosil yakıtların kullanımı havadaki karbon dioksit (CO_2) miktarını artırmaktadır. Bu da güneşten gelen ısı enerjisinin yansımaları azaltarak, dünyanın sıcaklığının artmasına, dolayısıyla iklim değişikliğine sebep olmaktadır. Büyük yerleşim yerleri ve sanayi bölgelerinde, karbon monoksit (CO), kükürt dioksit (SO_2), hidrojen sülfür (H_2S) gibi zehirli gazların havaya karışmasıyla hava kirliliği oluşmaktadır. Bu kirliliği önleyebilmek için filtre ve kaliteli yakıtlar kullanılmalıdır.

Yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen kullanılabilir. Hidrojen çevre açısından temiz, hafif ve yenilebilir yakıttır. Hidrojenin üretimi ve depolanması için araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

2.1 Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen

Hidrojeni ilk kez, 1783'te suyun bileşimini bulan Lavoiser ortaya çıkardı ve söz konusu maddeye "Hidrojenyum" adını verdi. Kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen doğadaki en hafif elementtir. Bir litresi (H_2 biçiminde iki atomlu) 0°C de ve 1 atm basınç altına 0.0898 g dır. H_2 biçiminde iki atomlu moleküller oluşturur. Bu renksiz kokusuz gaz, hava ya da oksijen içinde kolayca parlar, patlayarak yanar ve su oluşturur.

2.1.1 Hidrojenin Üretimi ve Kullanımı

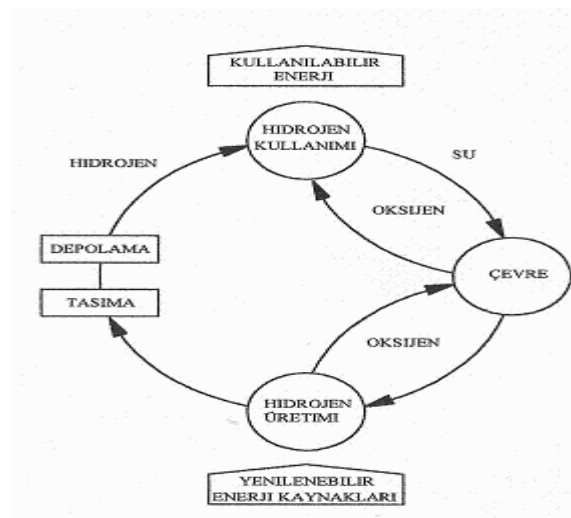
Hidrojen, petrol rafine işlemlerinin yan ürünü olarak veya kimyasal üretim metotları ile üretilir. Zamanımızda suyun elektrolizinden sınırlı miktarda üretilmektedir. Bu oldukça pahalı bir işlemdir. Uzay programlarında ihtiyaç duyulan saf hidrojenin temini sınırlıdır.

Hidrojen, kimyasal işlemlerde, gıda hidrojenasyonunda, çelik ve cam imalatında ve elektronik alanlarda küçük miktarda kullanılır ve bu tür uygulamalar için sıkıştırılmış gaz yada sıvı olarak kamyonlarla dağıtılır.

Asla tükenmeyen ve havayı kirletmeyen bir yakıt düşününüz. Gerçek olmayacak gibi görünüyor, fakat hidrojen gazının bu özellikleri bulunmaktadır ve geleceğimizin yakıtı olabilecektir. Petrol, kömür ve doğal gaz giderek daha az bulunur ve daha pahalı olmaktadır, fakat okyanuslarda bize her zaman gerekecek hidrojen yakıtını oluşturmak için yeterli su vardır. Temiz bir yakıt olan hidrojenin tek yanma ürünü sudur. Sorun, ilk olarak sudan hidrojen nasıl elde edilebileceğidir. Suyun elektrolizi ile hidrojen oluşturabiliriz.

2.1.2 Hidrojenin Çevre ve Enerji Açısından Önemi

Hidrojenin kullanımının bilhassa çevre açısından önemi Şekil 2.1'deki çevrim şeklinin incelenmesinden de anlaşılabilir. Hidrojen üretiminde, depolanamayan bazı yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, rüzgar, su dalgası vs.) da kullanılabilir. Hidrojen kullanımı özellikle düşük sıcaklıklarda çok etkindir. Bu nedenle yakıt pili işletimi en iyi ≤ 100 °C'da gerçekleşir [Hart 2000, San ve ark. 2001].



Şekil 2.1. Hidrojenin üretim ve kullanım çevrimi.

2.1.3 Hidrojenin Difüzyon Katsayısı ve Dağıtımı

Hidrojenin difüzyon katsayısı diğer yakıtlardan daha fazladır. Ayrıca gaz halindeki hidrojen; kağıt, kumaş, kauçuk v.b. malzemelerden platin, demir, çelik gibi bazı metallerden difüzyon yolu ile geçebilmektedir.

Günümüzde hidrojen genellikle sıkıştırılmış gaz hidrojen ve sıvı hidrojen olarak depolanmaktadır. Depolama türü, depolama hacmi ve kullanım sıklığına bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Depolanmış hidrojenin dağıtımı için ise üç geleneksel seçenek bulunmaktadır.

- 1) Boru hatları ile gaz hidrojenin taşınması
- 2) Tankerlerle/raylı sistemlerle sıvılaştırılmış hidrojen taşınımı
- 3) Tüplerde sıkıştırılmış hidrojen gazı taşınmasıdır.

Yakıt pilinin gelişmesi için kritik gereksinimler hidrojen fiyatının düşürülmesi, taşıtlarda kullanılacak yakıt pili sisteminin hafif ve hidrojen depolama sisteminin kompakt olmasıdır. Hidrojen depolama metodunun seçimi, dağıtımı ve alt yapısının gelişimi önemlidir [San ve ark. 2001].

2.1.4 Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Hidrojen yakıt pili ile çalışan yeni taşıtlar geleceğin farklı yolcu taşımacılığı hakkında köklü bakış sunmaktadır. Çünkü, geleceğin yakıtı yenilenebilir ve çevre kirliliğinden bağımsız olarak çalışabilir.

Hidrojenin patlayıcı imajına karşılık metanolün daha güvenli olduğu imajı hakimdir. ABD’de IndyCar 500’de yıllardır, MAN ise 1996’dan beri içten yanmalı motorda hidrojenin başarılı bir şekilde kullanıldığını göstermiştir [Schaller ve Gruber, 2001].

Tablo 2.1’de farklı yakıtların güvenilirlik sıralaması verilmektedir. Bu çizelgede benzin ve metana göre hidrojenin daha güvenilir yakıt olduğu görülmektedir.

Tablo 2.1. Yakıtların güvenlik sıralaması [Schaller and Gruber 2001].

Özellik	Sıralama*		
	Benzin	Metan	Hidrojen
Zehirlilik	3	2	1
Emisyonlar(CO, SO _x , NO _x , HC, PM)	3	2	1
Yoğunluk	3	2	1
Difüzyon katsayısı	3	2	1
Özgül ısı	3	2	1
Yanma sınırı	1	2	3
Yanma enerjisi	2	1	3
Yanma sıcaklığı	3	2	1
Alev sıcaklığı	3	1	2
Patlama enerjisi	3	2	1
Alev emisyonu	3	2	1
TOPLAM	30	20	16

*1-en güvenli, 2-az güvenli, 3-en az güvenli

Sonuç olarak yakıtın zehirliliği, yanma ürünlerinin zehirliliği, difüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, patlama enerjisi, alev sıcaklığı gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından hidrojen emniyetli bir yakıttır. Yakıttaki güvenlik hidrojen, metan ve benzin sırası ile azalmaktadır. [San ve ark. 2001]

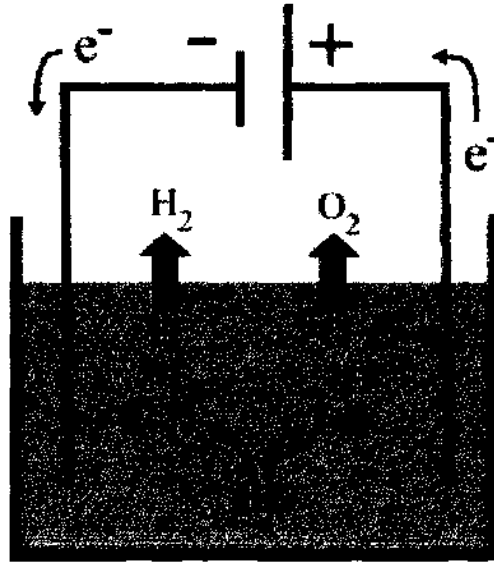
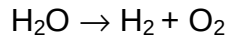
Batarya ile çalışan elektrikli otomobiller gibi diğer yakıt ve otomobil teknolojileri yanında hidrojenle çalışan taşıtlar ulaşım yakıtı olarak kullanılan petrolün alternatifidir. Bu alternatif, çevre ve enerji problemlerine çözümler sunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen fazla miktarda üretilebilir.

Hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilebilir. Örneğin güneş enerjisi ile sudan hidrojen elde edilebilir. Üretilen hidrojen bir içten yanmalı motorlarda yakılabilir ya da yakıt pillerinden üretilebilecek elektrik, elektrikli

taşıtları çalıştırabilir. Her iki yöntemde de yanma ürünü olarak su açığa çıkar. Açığa çıkan bu ürün tekrar kullanılabilir [Köse 1996].

2.2 Elektroliz

Elektroliz prensibi 1820'de Micheal Faraday tarafından ilk defa formüllendirildi. Suyun doğru akım kullanarak hidrojen ve oksijene ayrılması işlemine elektroliz denilmekte olup, hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. Prensip olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Tuz, asit veya baz gibi maddeler: NaCl, NaOH, H₂SO₄ veya KOH su içine ilave edilerek elektrolit hazırlanabilir. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım, iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan (anot), negatif elektroda (katot) doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da, elektrolit içindeki su, katotta çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır.



Şekil 2.2. Elektroliz olayında hidrojen ve oksijen gazı oluşumu

Elektrolizin verimi, verilen bir akım değeri için ayrışma voltajını düşürmekle artırılabilir. Bunu sağlayabilmek için ise, elektrot yüzeyi elektroliz işlemini hızlandıracak şekilde yapılmalıdır. En iyi yöntemlerden birisi, ince toz

haline getirilmiş platin parçalarının herhangi bir metal taban üzerine kaplanmasıdır. Bununla beraber, platin çok pahalı metal olması nedeniyle, diğer elektrot yüzeyleri de kullanılabilir. Pratikte kullanılan elektroliz hücrelerinde, nikel kaplı çelik elektrotlar kullanılmaktadır. Elektrot etkin alanları ve dolayısıyla elektroliz işlem hızı, gözenekli nikel şeritleri bir tel örgü üzerine yerleştirilmekle artırılır. Endüstriyel elektroliz hücrelerinde genellikle, tank tipi ve süzgeçli pres olmak üzere iki tür elektrot düzenlemesi yapılmaktadır.

100 m³ hidrojen üretimi için gereken teorik enerji gereksinimi 332 kW saattir, 279 kW saat elektrik enerjisi ise sağlanmalıdır. Teorik olarak hücre soğutularak işletildiğinde % 100 verim elde edilir. 25 °C'de teorik enerji ihtiyacı entalpi değişimi için 1.47 V ve serbest enerji değişimi için 1.23 V'dur. İşletim sıcaklığı arttıkça su parçalanması için gereken voltaj düşer. Yüksek sıcaklıklarda proses daha hızlı gerçekleşir. İşletim basıncının 10 birim artması, gereken voltajı yaklaşık 43 mV artırır. Hücre verimi basınca bağlı olarak bu enerjinin % 100 etkin kullanımını sağlar. Düşük basınç hücrelerinde DC (doğru akım) akımdan % 98 verim elde edilir.

Tüpler içinde toplanan gazların miktarı devreden geçen yük miktarı ile doğru orantılıdır. Bu yüzden, toplanan gazın miktarını arttırmak için, ya akım miktarı fazla olmalıdır ya da uzun süre akım geçirilmelidir [Ural 1991].

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda elektroliz sisteminde ise rulo haline getirilmiş gözenekli krom-nikel (Cr-Ni) elektrotlar kullanılmıştır. Suyun ayrışmasında su iyi bir iletken olmadığı için elektrolitin içine iletkenliği arttırıcı olarak tüm elektroliz işlemlerinde potasyum hidroksit (% 10 KOH) kullanılmıştır

2.2.1 Faraday Kanunu

Teorik verimlilik aşağıda formül olarak ifade edilirse,

$$V_{\text{Teorik}} = R I T t / (F P n) \quad (2.1)$$

F = Faraday sabiti (96485 coulomb)

I = Akım

n = elektron sayısı (H_2 için 2 dir)

P = çevreleyen basınç ($\approx 10^5$ pascal) 1 pascal =1 joule/m³

R = Gaz sabiti, 8.314 joule/mol.K

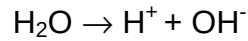
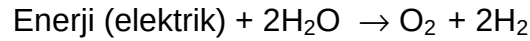
T = derece (K)

t = zaman (s)

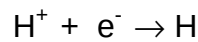
$$\text{Verimlilik \%} = 100 V_{\text{üretilen}} / V_{\text{teorik}} \quad (2.2)$$

2.2.2 Elektrolizin Kimyasal Denklemleri

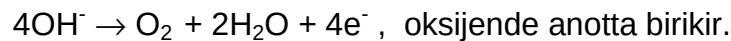
Elektroliz, elektrik akımı kullanarak bir reaksiyonun oluşmasını gerçekleştiren işlemdir. Kendiliğinden oluşmayan kimyasal reaksiyonu yürütmek için dış kaynakla elektrik akımının kullanıldığı elektrokimyasal hücredir [Atkins 1998].



Oksijen atomu hidrojen atomu elektronu daha çok çekmesiyle oksijen atomu hidrojen atomu daha elektronegatif olarak isimlendirilir.



Hidrojen atomları diğer hidrojen atomu ile birleşerek hidrojen gaz molekülünü oluşturur.



Devreden 1 C'luk akım geçmesi halinde; $0.12 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ gazı, $0.06 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ gazı toplanır. Toplanan gazların hacimleri devreden geçen yük miktarı için bir ölçü birimi olabilir. Deneylerde hidrojen gazının hacmi oksijen gazının hacminin iki katı olarak elde edilir [Ural 1991].

2.3 Ticari Piller

İlk yakıt pili 1839 yılında Sir William Grove tarafından İngiltere'de tasarlanmıştır. Ticari piller (galvanik hücreler) enerji vermekte kullanılan kimyasal reaksiyonlardır.

2.3.1 Birincil Hücreler

Yapım sırasında içlerine konan kimyasallardan elektrik üretir. Galvanik hücrelerin bu tipi yeniden doldurulamaz; hücre reaksiyonu dengeye ulaştığında, pil atılır. Birincil hücrelerin ana kullanım alanı taşınabilir elektrik aletlerine güç sağlamakta yaygın olarak kullanılan kuru pillerdir. Bir kuru pil, başlangıçta yaklaşık 1.5 V üretir, ancak kullanılması ile birlikte içinde reaksiyon ürünleri biriktiği için potansiyeli 0.8 V dolayına düşer. Yakıt pilleri, birincil piller gibidir, fakat reaktifler (yakıt) dışarıdan sürekli olarak sağlanır. Hücre, yakıt temin edildiği sürece akım üretebilir [Atkins 1998].

Yakıt pilleri, reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Bir yakıt pilinin temel fiziksel yapısı, iki yüzünde gözenekli anot ve katotla temas halindeki elektrolit tabakasını içermektedir.

Tipik bir yakıt pilinde gaz yakıt katota (negatif elektrot), oksitleyici (yani oksijen/hava) anoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt pilinde yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrot akımı (doğru akım) ve ısı oluşmaktadır [San ve ark. 2001].

2.3.2 İkincil Hücreler

Kullanılmadan önce doldurulmalıdır; hücrenin bu tipi normal olarak doldurulabilir. Taşınabilir bilgisayarlarda ve otomobillerde kullanılan bataryalardaki hücreler ikincil hücrelerdir. Doldurma işleminde, bir dış elektrik kaynağı geçici olarak kendiliğinden oluşan hücre reaksiyonunu geri döndürür ve reaktiflerin dengede olmayan karışımlarını yeniden oluşturur. Doldurmadan sonra, bir kez daha dengeye ulaşınca kadar hücre yeniden elektrik üretir. İkincil hücrelerin en bilinenlerinden biri otomobil aküsü olan kurşun asit hücresidir [Atkins 1998].

2.4 PİL Voltajı

Standart potansiyeller her zaman indirgenme şeklinde yazılılar, bundan dolayı bazen standart indirgenme potansiyeli veya standart elektrot potansiyeli olarak isimlendirilir. Her elektrotun standart potansiyeli, o elektrotun elektron çekme gücünün bir ölçüsüdür. Galvanik hücrede, elektron güçleri zıt yöndedir, dolayısıyla hücrenin toplam gücü, iki elektrotun standart potansiyelleri farkıdır.

$$E^{\circ} = E^{\circ} (\text{katot}) - E^{\circ} (\text{anot})$$

Galvanik hücrenin iki elektrotu arasına yerleştirilen bir voltmetre, tek tek değerleri değil, onların potansiyelleri arasındaki farkı ölçer. Bu zorluğu gidermek için özel bir elektrot olan, hidrojen elektrotun, standart potansiyeli keyfi olarak 0 (sıfır) 'a eşit alırız.

$$E^{\circ} (\text{H}^{+}, \text{H}_2) = 0$$

Hidrojen elektrot, diğer tüm elektrotların standart potansiyelini bulmak için kullanılır. Hidrojen elektrotun potansiyeli sıfır olarak kabul edilir. İncelenen elektrot anot olarak bulunursa potansiyel negatiftir, katot olarak bulunursa, standart potansiyeli pozitif olur.

2.4.1 Standart Potansiyeller ve Denge Sabitleri

Standart reaksiyonun serbest enerjisinin ΔG_r° reaksiyon denge sabitiyle

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

Galvanik hücrenin standart hücre potansiyeli,

$$\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ$$

İki eşitliği birleştirirsek

$$-nFE^\circ = -RT \ln K$$

elde ederiz. Bu ifade, hücre potansiyelinden denge sabitini hesaplamamızı sağlamak üzere yeniden düzenlenirse,

$$\ln K = nFE^\circ / RT$$

RT/F terimi 25 °C (298.15 K) bu terimin değeri $2.56693 \cdot 10^{-2} \text{ JC}^{-1}$, veya 0.025693 V olup böylece, 25 °C da aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\ln K = nE^\circ / 0.025693 \text{ V}$$

2.4.2 Nernst Denklemi

Hücre potansiyelinin derişim ve basınçla değişiminin bulunmasına ait formülü ilk kez Alman kimyacı Walter Nernst tarafından türetilmiştir.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

Q reaksiyon oranıdır.

$$\Delta G_r = -nFE \text{ ve } G_r^\circ = -nFE^\circ$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

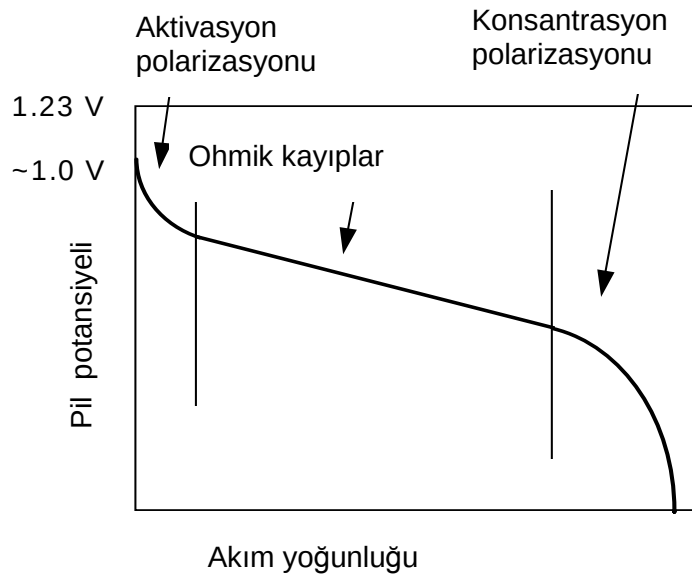
bulunur her iki tarafı $-FE$ 'ye böldüğümüzde, Nernst denklemini elde ederiz.

$$E = E^\circ - RT \ln Q / nF$$

Nernst denklemi aynı zamanda derişimleri tayin etmek için de kullanılır [Atkins 1998].

2.4.3 Yakıt Piliindeki Voltaj Kayıpları (Polarizasyonu)

Pil çalışmalarında gerçek voltaj tersinir voltajdan daha azdır ve akım kadar pil voltajı azalması pilde çizilebilir. Pilde çeşitli kayıplar vardır. Örneğin; aktivasyon, konsantrasyon ve direnç kayıpları sayılabilir. Tersinebilir potansiyelden (1.23 V) elektrotun pil potansiyelindeki sapma polarizasyon olarak isimlendirilir. Şekil 3.3'de pil için polarizasyon veya kayıplar gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Yakıt pili polarizasyon eğrisi

$$E = E_r - \text{Pil kayıpları}$$

$$E = E_r - (\eta_{\text{anot}} + \eta_{\text{katot}} + \eta_{\text{ohm}})$$

$$\eta_{\text{anot}} = \text{anodik polarizasyon}$$

$$\eta_{\text{ohm}} = \text{ohmik (direnç) polarizasyon}$$

$$\eta_{\text{katot}} = \text{katodik polarizasyon}$$

Genelleştirirsek, η_{anot} ve η_{katot} değerleri elektrolitte ve yakın elektrotta ohmik etkisi ve kütle taşınım etkisi (gaz difüzyonu) ve elektrot reaksiyonunun içerdiği bir çok faktöre bağlıdır. Daha hassas bir eşitlik yazılırsa,

$$E = E_r - (\eta_{\text{anot,akt}} + \eta_{\text{katot,akt}} + \eta_{\text{anot,kons}} + \eta_{\text{katot,kons}} + \eta_{\text{ohm}})$$

Ohmik polarizasyon özellikle elektrolit yüzünden olur iken aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonları hem anotta hem katotta olur [Sarı 2002].

2.4.3.1 Aktivasyon Polarizasyonu

Elektrot reaksiyonlarının ilk basamağındaki meydana gelen sapmalar aktivasyon polarizasyonu olarak isimlendirilir. Kayıplar katalizör ve yüzey alanı ile iyileştirilebilir [Han 1998].

Aktivasyon polarizasyonu anotta meydana gelen tepkimelerden kaynaklanan enerji kayıplarını da gösterir. Bir çok kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji sınırı vardır. Yalnızca yeterli enerjiye sahip moleküller bu enerji engelini aşabilir. Yakıt pillerindeki elektro kimyasal tepkimeler için bu enerji sınırı aşılrken kaybolan aktivasyon enerjisidir.

$$\eta_{\text{akt}} = a + b \log(i)$$

Denklemden diğer nicelikler sabit iken elektrottaki gerilimin akım yoğunluğuna bağlılığını Tafel tarafından deneysel olarak bulunmuştur.

$\eta_{akt} \geq 50-100$ mV olduğu elektrokimyasal denklemler için η_{akt} Tafel denklemi ile tanımlanabilir.

a, b = sabitler $\{a = (-2.3RT/\alpha nF) \log i_0$ ve $b = 2.3RT/\alpha nF \}$

i= Akım yoğunluğu

α = Elektron transfer katsayısı

b sabitine Tafel eğimi denir ve $\eta_{akt} -\log i$ eğrisinin eğimi ile ölçülür. Elektrokimyasal bir tepkime için Tafel eğimi, oda sıcaklığında 100 mV/ (log akım yoğunluğu) değerindedir. Bu nedenle oda sıcaklığında akım yoğunluğunun 10 misli artması, aktivasyon polarizasyonu 100 mV artmasına neden olur.

$$\eta_{akt(hücre)} = \eta_{akt(anot)} - \eta_{akt(katot)} \text{ [Han 1998].}$$

2.4.3.2 Ohmik Kayıplar

Elektrotlarda elektriksel direnç kayıpları ve elektrotlardaki iyon akışına yönelik kayıplar vardır. Voltaj düşüşlerinin boyutu basitçe akımla orantılıdır.

$$V = I R$$

I pil akımı ve R toplam pil direnci; elektronik, iyonik ve bağlantı direncinin toplamıdır.

Pillerin birbirlerine bağlanması önemli olmasına rağmen yakıt pili direncinin çoğu özellikle elektrolitten kaynaklanmaktadır. 1 cm^2 deki direnç (r) fikrini ileri sürdüğümüzde voltaj kayıpları eşitliği şöyle olur.

$$V = i r$$

olur. i akım yoğunluğu olarak bilinir. Eğer, i mAcm^{-2} verilirse, belirli alandaki direnci r $\text{k}\Omega\text{cm}^{-2}$ olmalıdır. Bütün yakıt pillerinde voltaj kayıpları önemlidir.

Pilin iç direncini azaltmanın üç yöntemi;

1. mümkün olan yüksek iletkenlikli elektrot kullanımı
2. iyi tasarım ve çift kutuplu (bipolar) plakalar veya pil bağlantıları için uygun malzeme kullanımı
3. mümkün olduğunca ince elektrolit hacmi oluşturmak, bununla birlikte elektrotların yapılması veya elektrolit sirkülasyon akışının yeterli genişliğin verilmesi üzerindeki destekler bazen büyük elektrolit hacmine ihtiyacı zorunlu kılar [Larminie *at. al.* 1999].

Elektrolite yönelik direnç kayıpları elektrotlardaki iyonik iletkenlik değişimi ve elektrot yapıları ile azaltılabilir [Fuel Cell Handbook 2000].

2.4.3.3 Konsantrasyon Kayıpları

Akım-Voltaj grafiğinin son kısmında voltaj kayıplarına katkıda bulunan konsantrasyon kayıpları vardır. Bu etki ile potansiyel yaklaşık sıfıra kadar düşer. Bu etki elektrolit çözünürlüğü veya difüzyon katsayılarının sahip olduğu yakıt kullanımı ile yok edilebilir. % 30 KOH'da H₂-O₂ çözünürlüğü düşüktür. Bununla birlikte, elektrolit sirkülasyonu bu etkiyi azaltabilir. Konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle potansiyeldeki keskin değişim akım yoğunluğu sınırlamaları olarak isimlendirilir.

Basınç veya kısmi basınçta bu azalma etkisi görülebilir

$$\Delta V = (RT/nF) \ln(P_2/P_1) \quad (2.1)$$

$P_2 = P_1 (1 - I/I_l)$ eşitliğinde yerine koyarsak.

$$\Delta V = (RT/nF) \ln(1 - I/I_l) \quad (2.2)$$

2.2 eşitliğinde kütle taşınım kayıpları yüzünden voltaj değişimini verir. Parantez içi 1'den küçük ise voltaj azalışı aşağıdaki gibidir.

$$\Delta V = - (RT/nF) \ln(1 - i/i_l) \quad (2.3)$$

Akım yoğunluğu ile konsantrasyon polarizasyonu ve akım sınırlamaları arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$i = i_l (1 - \exp(-n \eta_{\text{kons}} F/RT)) \quad (2.4)$$

$$\text{veya } \eta_{\text{kons}} = (RT/nF) \ln(i_l / i_l - i) \quad (2.5)$$

i_l akım yoğunluğu sınırladığı yerde η_{kons} polarizasyonudur.

Yakıt pilindeki konsantrasyon polarizasyonu anot ve katotta birbirinden bağımsız meydana gelmektedir. Bu nedenle hücre için söz konusu olan polarizasyon elektrotlarda meydana gelen polarizasyonların toplamı olacaktır.

$$\eta_{\text{kons}} = \eta_{\text{anot}} + \eta_{\text{katot}} \quad (2.6)$$

Katottaki oksijen konsantrasyonunun azalması yakıt pilinden ölçülen akımı etkiler [Han 1998, Larminie *at. al.* 1999, Sarı 2002].

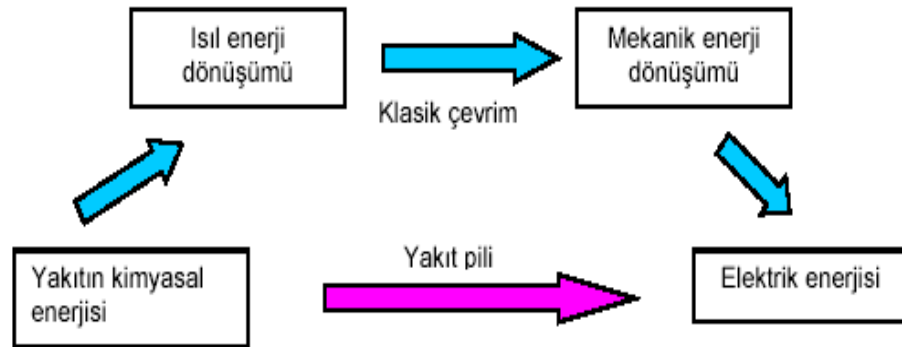
Konsantrasyon polarizasyonuna elektrot gözeneklerine gazların yavaş taşınması, elektrolite temas eden yakıtların difüzyonu elektrokimyasal reaksiyonu etkileyerek katkıda bulunur [Fuel Cell Handbook 2000].

2.5 Yakıt Pilinin Özellikleri

Yakıt pilleri, enerji dönüşüm cihazı olarak kullanılmalarını avantajlı kılan bir çok özelliğe sahiptir. Bu özelliklerin en önemli iki tanesi yüksek verime sahip olmaları ve çevreye olan olumlu etkileridir.

Yakıt pilleri, Carnot çevriminin sınırlamasına bağlı olmaksızın, yakıtlardan doğrudan elektrik elde etmeye yarar. Klasik çevrim teknolojisinde, yakıtta kimyasal biçimde depolanan enerji yanma reaksiyonu ile ısıya ve ısı

Rankine çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında hem Carnot çevrimi sınırı aşılamamakta, hem de mekanik enerji jeneratörle elektriğe dönüştürülürken yeni kayıplar oluşmaktadır. Böylece, verim düşmekte, kalabalık bir makine topluluğu gerekmekte ve çevre kirlenmektedir. Şekil 2.4 'te yakıt enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşümü aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.4 Geleneksel teknoloji ve yakıt pilinde enerji dönüşümü [Kordesch and Simader 1996].

Sabit sıcaklık ve basınç altında ideal yakıt pili Gibbs serbest enerjisine eşit miktarda elektrik üretir. Toplam elektrot reaksiyonuna göre bu serbest enerji,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dir. Burada ΔH ve ΔS sırasıyla entalpi ve entropideki değişimlerdir. Hidrojen/Oksijen pilinin ısı verimi, $-\Delta G/-\Delta H$ % 94.5'dir. Bununla birlikte verim tersinmez elektrot reaksiyonu, kütle aktarım kısıtlaması ve modülün iç direnci gibi birçok nedenle düşmektedir. Yakıt pili enerji üreteçleri elektrolit türüne bağlı olarak yaklaşık, % 40-60 verime (yakıtın alt ısı değeri -LHV esas alınarak) sahiptir. Yüksek verime ek olarak, yakıt pilleri sabit sıcaklıkta işletilmektedirler ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu çıkan ısı kojenerasyon uygulamalarında da kullanılabilir. Bu durumda toplam verimi % 80'e kadar artırılabilir. Buna karşın günümüzdeki fosil yakıtlı

termik elektrik santrallerinin ortalama verimi % 30 düzeyinde kaldığından, yakıt pili santrale göre çok küçük boyutlu ve yüksek verimi ile önem kazanmaktadır.

Hareketli parçası olmaması nedeniyle geleneksel güç kaynaklarından daha güvenilir olan yakıt pili, gürültü ve çevre kirliliğine neden olmayan ideal bir çevrim aracıdır. Yakıt pili kentsel alanlarda sağlığı tehdit eden fotokimyasal duman/sis oluşumunu da azalmaktadır. Hidrojenin elektrolizle ve gerekli elektrik enerjisinin yenilenebilir kaynaklardan üretildiği durumda sıfır emisyon değerine ulaşmaktadır. Yakıt pili sisteminde daha düşük emisyonla daha yüksek verim elde edilebilir [San ve ark. 2001].

2.5.1 Dünyada Kullanılan Yakıt Pillerinin Türleri

Geliştirilmekte olan birçok yakıt pili vardır. Bunlar kullanıldığı yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında (external reforming) veya içinde (internal reforming) işlenişi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. gibi birçok değişik şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırılması hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır [Raistrict 1986, Blomen and Mugerwa 1993, Acres *et.al.* 1997, William and Burstein 1997, Parkinson 1999, Singh 1999].

Bu sınıflandırmaya göre altı tür yakıt pili bulunmaktadır. Bunlar;

1. Alkali Yakıt Pili (AYP)
2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
3. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)
4. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
5. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP)
6. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

dir [Hamnet 1997, Brustein *et.al.* 1997, Shukla *et.al.* 1998, McNicol *et.al.* 1999, Baldauf and Preidel 1999, Wiens 1999].

Bu yakıt pilleri işletim sıcaklıkları sıralamasına göre listelenmiştir ve sıcaklıklar PEMYP ve DMYP için $\cong 80$ °C, AYP için $\cong 100$ °C, FAYP için $\cong 200$ °C, EKYP için $\cong 650$ °C ve KOYP için $\cong 800-1000$ °C'dir. Elektrot, elektrolit, iç bağlantılar ve akım kollektörleri gibi hücre bileşenleri için kullanılan malzemenin fizikokimyasal ve ısı-mekanik özellikleri hücrenin işletim sıcaklığını ve ömrünü belirler. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (AYP, FAYP, PEMYP, DMYP) elektrolitte proton veya hidroksil iyonları başlıca yük taşıyıcıdır. Oysa yüksek sıcaklık yakıt pillerinde (EKYP, KOYP) erimiş karbonat ve katı oksit elektrolitlerde karbonat ve oksit iyonları sırasıyla yük taşıyıcıdır. Tablo 2.2'de yakıt pillerinin iyon değişimleri karşılaştırılmalı olarak ve yakıt pili türüne bağlı olarak anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar topluca gösterilmektedir [San ve ark. 2001].

2.6 Elektrolit

Elektrolit hem çözünmüş reaksiyon gazlarını elektroda hem de yükleri elektrotlar arasında taşınmaktadır. Ayrıca, elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan taşınmasını önleyecek fiziksel bir engel görevi görmektedir. Yakıt pillerinde sıvı, nemli katı polimerler ve ergiyikler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan elektrolit özelliğine göre yakıt pili çalışma sıcaklığı da değişmektedir. Sulu ve polimer elektrolitli pillerde 80-200 °C (düşük ve orta sıcaklıklı yakıt pilleri), ergiyiklerde ise 600-1000 °C (yüksek sıcaklık yakıt pilleri) arasında olmaktadır.

2.7 Elektrot

Yakıt pillerinde gözenekli gaz elektrotları kullanılmaktadır. Çünkü reaksiyon hızını sınırlayan kullanılabilecek reaksiyon alanıdır. Gözenekli elektrotlar yüksek yüzey alanına sahip olduklarından daha yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir.

Tablo 2.2 Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri [Han 1998, San 2002]

	Alkali	Fosforik Asit	Erimiş Karbonat	Katı Oksit	Katı Polimer
Kullanılan Elektrolit	Alkali KOH-NaOH	Fosforik Asit H_3PO_4	Erimiş Karbonat Tuzu	Seramik	Polimer Membran
İşletme Sıcaklığı °C	25- 120	160-220	600-700	900-1000	50-80
Kullanılan Yakıt	H_2 (CO_2 'ye tahammülsüz)	H_2 (CO_2 içretilir)	H_2 / CO	$H_2 / CO / CH_4$	H_2
Yakıt Madde	O_2	$O_2 / Hava$	$CO_2 / O_2 / Hava$	$O_2 / Hava$	$O_2 / Hava$
Enerji Verimliliği %	60-70	40-50	50-60	45-55	40-50
Katalizör	Platin	Platin	Nikel	Perovskite	Platin
Taşıyan Yük	OH^- (anot)	H^+ (katot)	CO_3^{2-} (anot)	O_2^{2-} (anot)	H^+ (katot)
Anot Reaksiyonu	$H_2 + OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$H_2 \rightarrow H^+ + 2e^-$
Katot Reaksiyonu	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Kullanım Alanı	Uzay araştırmaları, Mobil elektrik sistemleri	Uzay ve savunma projeleri	Mobil elektrik sistemleri	Mobil elektrik sistemleri	Ulaştırma, Taşınabilir güç kaynakları
Çalışma Baskı (atm)	1-4	1-8	7	Çeşitli	1-8

Gözenekli elektrotun yakıt pilindeki fonksiyonu;

1. Gaz/sıvı iyonizasyon veya deiyonizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirebileceği bir yüzey sağlamak,
2. Bir kez oluştuktan sonra iyonları üç fazlı arayüzeye/arayüzeyden uzağa iletmek (bu nedenle elektrotun yüksek elektrik iletkenliğe sahip malzemeden yapılması gerekir),
3. Yakıt gaz fazı ile elektroliti ayıracak fiziksel engel görevi yapmaktır.

Elektrotun ilk görevi gerçekleştirebilmesi ve reaksiyon hızlarını artırabilmesi için gözenekli bir yapıya sahip olması ve iletken olduğu kadar katalizör özelliğine de sahip olan bir malzemeden yapılması gerekmektedir. Elektrotun katalitik fonksiyonu düşük sıcaklık yakıt pillerinde daha önemlidir. Çünkü iyonizasyon reaksiyon hızı sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığın artırılmadığı durumda reaksiyon hızı katalizör kullanımıyla artırılmaktadır. Bir başka önemli nokta da gözenekli elektrotların hem elektroliti hem de gazları geçirebilmesi ancak elektrolit "taşma"sına ya da gazların "kuru"masına da izin vermemesidir.

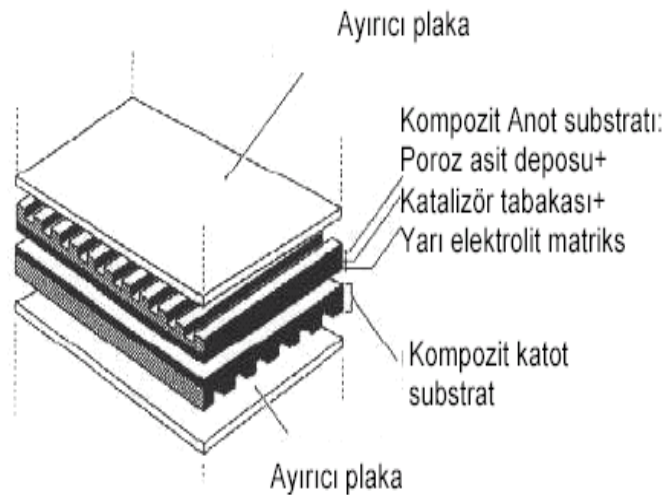
İdeal bir gözenekli yakıt pili elektrotunda elektrot yüzeyindeki sıvı elektrolit tabakası yeterince ince olmalıdır. Bu durumda karşıt iyon birikmesi, derişim polarizasyonu kabul edilebilir sınırlar içinde kalmakta ve yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir. Çünkü ince olan elektrolit tabakası reaksiyon bileşenlerinin elektro aktif bölgelere taşınmasını engellemeyecek (direnç oluşturmayacak) ve kararlı üç faz (katı-sıvı-gaz) ara yüzeyi kurulmuş olacaktır. Elektrolit miktarı gözenekli yapıda gerekenden fazla olduğunda elektrot taşmış olmakta ve derişim polarizasyonu da çok yükselmektedir.

Pillerde olduğu gibi tek tek yakıt pili hücreleri arzu edilen voltaj seviyelerine ulaşacak sayıda birleştirilirler ve daha sonra ara bağlantılar yardımıyla tutturulurlar. Hücre bileşenleri şekil 2.5'te verilen tipik bir hücrenin şematik olarak tanımlanmaktadır. Düz tabaka hücrelerinin konfigrasyonunda ara bağlantı ayırıcı tabaka olmakta ve iki görevi bulunmaktadır. Bunlar;

1. Yan yana duran iki hücre arasındaki seri elektrik bağlantısını sağlamak (özellikle düz tabaka hücre için),
2. Ardışık iki hücrenin yakıt ve oksitleyicilerini ayırmaktadır.

Hücrenin diğer önemli parçaları;

1. Reaksiyon gazlarını elektrot yüzeyine dağıtan bir plaka; ki bu aynı zamanda hücrenin mekanik dayanımını da sağlamaktadır.
2. Sıvı elektroliti hücreler için elektrolit deposu; kaybolan veya ömrü biten elektroliti yenilemede kullanılırlar.
3. Akım kollektörleri; elektrotlar ve ayırıcılar arasındaki akımın iletilmesini sağlar.



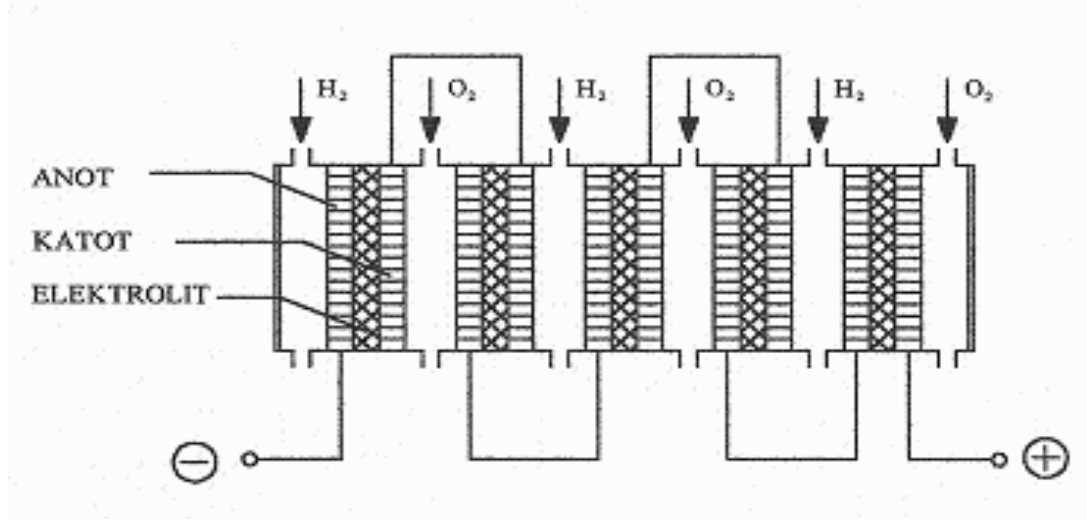
Şekil 2.5 Yakıt pili biriminin geliştirilmiş görünümü [San ve ark. 2001].

2.7.1 Tek ve Çift Kutuplu Elektrot Yapımı

Elektrotlar tek ve çift kutuplu olmak üzere iki temel dizaynda yapılır. Akım biriktirme amacıyla kullanmak için dizayn edilir.

1.) Tek Kutuplu Elektrotlar : Şekil 2.6'de elketrotların kenarlarının bağlanması gösterilmiştir. Akım biriktirme kenarı veya çerçevesi iyi elektrik iletkenliği gerektirir. Gözenekli metal elektrotlarda problem yoktur. Katalizörlü

karbon elektrotlar genişletilmiş yüzeyli veya preslenmiş yapılardır. Yüksek akım yoğunluğunda akımın dağıtımı tek kutuplu hücrelerde önemlidir. Genellikle, 400 cm^2 boyutuna kadar elektrotlarda çerçeve veya kenar akımını biriktirme işi ele alınabilir. Akım dağıtımı, direnç azalmasının bağlı olduğu voltaj kayıpları yüzünden çok yüksektir. Tek pilde arıza durumunda bağlantı kesilebilir.



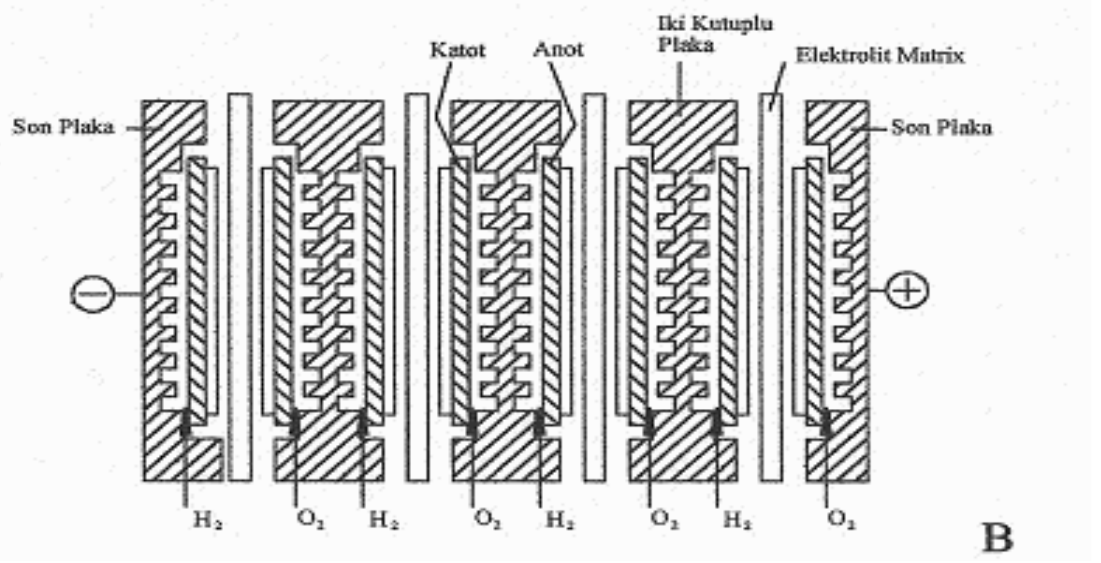
Şekil 2.6. Tek kutuplu elektrot görünümü

2.) İki Kutuplu Elektrotlar : Şekil 2.7’de yüksek voltaj elde etmek için hücre yığınları ile istenilen sonuçlar elde edilebilir. Akım akışının bu metodunda yığın üzerinde basınç davranışı ve bağlantı arızası ile sık sık karşılaşılır. Boyutuları sınırsızdır. Akım elektrot yüzeyine dik akması ve akım birikimi bütün elektrotlarda vardır. Düşük iletkenlikli malzemeler örneğin karbon elektrotlarda kullanılır. İki kutuplu elektrot bağlantısının dezavantajı büyük yığında arızaya yönelik tek hücre arızası bütün yığını etkiler. İki kutuplu elektrotlar $>400 \text{ cm}^2$ alanı için tek kutupluya avantaj sağlayamaz.

2.7.2 Elektrot Yapıları Üzerine Çalışmalar

Alkali yakıt pilinde verim yüksek olmasına rağmen pahalı olması tercih sebebini etkilemektedir. Bu nedenle optimum verimlilik ve fiyat hedeflenmektedir. Elektrot üretme yöntemleri, kullanılan malzemelerin katkılama oranları ve üretim şartlarında çok farklı şekillerde elektrotlar

hazırlanmıştır. Elektrot hazırlama ve geliştirme çalışmaları her geçen gün iyiye gitmektedir.



Şekil 2.7 İki kutuplu elektrot görünümü [Kordes *et.al.* 1996].

Han ve ark. (2000) elektrotları tek ve çift tabaka PTFE (bağlayıcı) katkı açma metoduyla (rolling metod) hazırlamıştır. Tek tabakalı elektrotlar yalnız katalizör tabaka ve çift tabaka elektrotta ise difüzyon ve aktif tabaka olarak hazırlamışlardır. Aktif karbon ve karbon siyahı destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Tek Tabakalı Elektrotlar : Tek tabakalı elektrotlar altlık üzerine sadece aktif tabaka olarak hazırlamıştır. Tek tabaka katalizör (aktif karbon üzerine % 5 Pt veya aktif mangal kömürü üzerine % 10 Pt), aktif karbon (Merck Art.2183) ve PTFE (DP 30N) den oluşturulmuştur. Altlık olarak Cr-Ni elek teli (mesh no:50 (297 μm) veya 100 (149 μm) olarak seçilmiştir. Elektrotlar 320 °C de 20 dakika önemsiz basınç altında sinterlenerek hazırlanmıştır. Tek tabaka elektrot kalınlığı 1-1.3 mm aralığında hazırlanmış. Gaz difüzyonu için gerekli gözeneklilikle birlikte gerekli çözücünün püskürtülmesi için amonyum bikarbonat ve PTFE malzemesinin karışımı değiştirilmiştir. Yüksek oranda PTFE aktif tabakadaki daha fazla hidrofobikliğe (gözeneklere elektrolit dolması) imkân verir ve böylece daha yüksek polarizasyon olur. Bunun sonucunda % 15 PTFE karışımı ve % 15 amonyumbikarbonat hem hidrojenin yükseltgenmesi hem de oksijenin indirgenmesi için optimum değer olarak seçilmiştir. Çift Tabaka Elektrotları :

Elektrot davranışı farklı sıcaklık ve farklı Pt katkılandırımla araştırılmıştır. PTFE ve amonyum bikarbonat bütün performansları iyileştirmek için optimize edilmiştir. Katalizör olarak Pt ve altlık olarak Cr-Ni elek teli ve genellikle gözenekli gaz difüzyon elektrotları yakıt pili sisteminde hem anotta hem de katotta kullanılmıştır. Sadece enerji dönüşümü için reaksiyon bölgesini kullanması değil aynı zamanda gaz taşınımı için de gözenek sağlar ve elektrolitin taşmasını önler. Bu yüzden, gaz difüzyon elektrotları gözenekli yapısıyla yüksek yüzey alanı ve çok sayıda aktif kısımlara sahip olmalıdır. Difüzyon tabakadan aktif tabakaya doğru reaktantlar (yakıtlar) gaz besleme kanalları ile giderler. Hidrofobik difüzyon tabakasındaki elektrolit etkisini önlemelidir çünkü elektrolit elektrotlarda kısa mesafede etkileşir.

McClean (2002) Ni elektrotların performansı Cu nedeniyle bağlantı direncini azaltmayı amaçlamakla Ni elektrota Cu katkılama gelişimini Al-Saleh *et al.* (1996) tarafından tanımlanmıştır. Ni katotuna Ti katkılanması potansiyelde azalma göstermiş. Ag katalizör performansı 0.8 V'da 200 mA/cm² ye iki katına eşit performansla sonuçlanmasıyla Lee (1996) tarafından Pt ile karşılaştırılmıştır. Raney-Ag elektrotlarının faydasız güç veya akım yoğunluğunu Güntekin (1997) tarafından rapor edilmiştir. Elektrotlar elektrot yapısındaki karışımları presleme ve açmaya yönelik kuru üretim metodu veya sinterleme ile yaş metotla üretilmiştir. Elektrotlarda gözenekli metalik altlığa yapıştırılan gözenekli gaz tabaka ve en üstde katalizör tabakayı içerir. Elektrot yapısı birkaç tabaka yapıldığında iyi sonuçlar gösterir ve en iyi literatür akımı iki tabaka üretim tekniği ile elde edilmiştir. En iyi sonuçlar yarı-pil sonuçları ile akım yoğunluğu 500 mA/cm² ve akım sınırlamalarına ulaşmak için eğilim olmadığını gösterilmiştir. En iyi yaş ve kuru üretimin birleşimi olan filtreleme metodunu Sleem *et al.* (1997) tarafından bildirilmiştir

Ergül (1997) hazırladığı elektrotlar çok tabakalı teflon katkılı, gaz difüzyon tipi elektrotlar yaş açma metodu ile hazırlanmıştır. Elektrotlar aktif tabaka katalizörü, karbon ve teflon ile difüzyon tabaka karbonu, teflon ve altlıktan oluşturulmuştur. Hem aktif tabaka hem de difüzyon tabakasının hazırlanmasında aktif karbon (Merc Art.2183) ve karbon siyahı (Philblack N-

660) kullanılmış. Karbonlar katalizör olan Pt'ye destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Ni elek-teli altlık olarak kullanılmıştır. Gözenek boyutu 50 μ ve kalınlığı 0.3 mm olan altlık kullanılmıştır. PTFE (DP 30N, Du Pont Teflon resin 30N) elektrotlarda yapıştırma malzemesi olarak karbonla kullanılmıştır. Elektrotların gözenekli yapı oluşturmaları için amonyum bikarbonat (Merck) $\{(NH_4)HCO_3\}$ filtreleme malzemesi olarak kullanılır. Heptane (Ridel de Haen AG) ise çözücüdür. Elektrotlarda 0.2 den 4.5 mg/cm^2 aralığında farklı Pt katkılı 0.5 mm kalınlıkta ve 5 cm^2 alana sahip olarak hazırlanmıştır. Karbon siyahı kolaylıkla işlenmesiyle nispeten daha ince elektrot (0.45 mm) hazırlanmasına imkan vermiştir.

Freund *et. al.* (1996) yaş (BET yüzey alanı: 85 cm^2) grafitlenmiş karbon siyahı üzerine % 50 Pt, % 30 Co ve % 20 Cr karışım olarak hazırlamışlardır. Metal precursors, klorür ve nitrat kullanılmış. Karışım 1173 K'de 1 saat N_2 atmosferi altında ısısal iyileştirme bütün örneklerde yapılmış. Metal kristal alaşım örgüsü saf Pt yüzey merkezli kübik fazı pik durumunun değişiminden Pt hesaplanmış. Gözenekli gaz difüzyon elektrotları 0.5 mg/cm^2 Pt ve % 30 PTFE içermesi elektrokimyasal denemeler için hidrofobik grafit kağıt üzerine hazırlanmıştır. Oksijenin indirgenmesi fosforik asitte atmosfer basıncında ve 463 K yarı-pilde hazırlanmış.

Min *et. al.* (1999) çalışmalarında kullanılan alaşım Pt/C (Johnson Matthey, 10 w/o Pt) katalizörleri hazırlamışlardır. $CoCl_2$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve $NiCl_2$ çözeltisi uygun miktarda 1 g Pt/C yavaş yavaş eklenir. Bir saat ses hızında karıştırılır ve 110 °C'de 2 saat kurutulur. Pt atomik oranda M (M=Co, Cr ve Ni) 3:1 oranında karıştırılır. Katalizörler (% 10 H_2 ve % 90 N_2) atmosferin de 700, 900 veya 1100 °C'lerde 2.5 saat ısı işlem yapılmış ve inert gaz altında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış. Katalizörler Pt_3M_7 (Pt:M =3:1 oranında, 700 °C ısı işlem sıcaklığında) hazırlanmıştır. Çalışma elektrotları katalizör ve gaz difüzyon tabakasından oluşturulmuş. Gaz difüzyon tabakalar PTFE (60w/o) çözeltisi yaş olarak karbon kağıtla (Toray, TGPH-060) hazırlanmıştır. Katalizör tozları ve PTFE karışımı ile yoğrulmuş gaz difüzyon tabakası üzerine açılarak preslenmiştir. Elektrotlar N_2

atmosferinde bir saat 340 °C de sinterlenmiştir. Elektrotta Pt miktarı yaklaşık olarak 0.4 mg/cm² kullanılmıştır.

Pattabiraman (1997) gözenekli karbon elektrotları farklı oranda katalizör ve PTFE katkılandırılarak yaş üretim tekniği (açma) ile hazırlamıştır. Aktif karbon (Charcoal), karbon siyahı, asetilen siyahı ve ocak siyahı gibi çeşitli tip karbonlar saf metal katalizörlere destek malzemesi olarak bildirilmiştir. Aktif aktif karbon ve karbon siyahı (Vulkan XC-72) katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Shukla (1985) tarafından ifade edilen metoda göre 24 saat CO₂ atmosferini iyileştirmek için 6 saat 900 °C de NH₃ atmosferinde yüksek sıcaklıkta ısıtım uygulanmıştır. Burada kullanılan karbonlar; Aktif karbon = 233 m²/g ve Vulkan XC-72 = 245 m²/g değerlerine sahiptir. Pd (PdCl₂) tuzu ve amin tuzu (Pd(NH₃)₃(NO₂)₂) malzemeler kullanılmıştır. Yaş açma yöntemine benzer çeşitli indirgeme teknikleri ve NaBH₄, hidrazin (hydrazine), formaldehit (formaldehyde) benzer indirgenme parçacıklar ile indirgenme karbon destekleri üzerine Pt katalizörleri ile benzer yöntemle Pd'yi açmaya imkan verir. Elektrotlara 673 K de 1 saat ısıtım uygulanarak hazırlanmıştır.

Shim *et. al.* (1998) Raney-Ni elektrotları; katalizör, PTFE tozları ve Cu₂O karışımı açma metoduyla üretilmişlerdir. Elektrotlar çift tabakalı hazırlanmıştır. PTFE ise katalizör ve gaz difüzyon tabakaları bağlayıcı ve hidrofobik özellik için kullanılmıştır. Karbon siyahına Raney-Ni katalizörü (<50 µm, Sigma Aldrich), PTFE (Teflon 30J, 0.2-0.4µm, Du Pont) ve izopropil alkol karışımı eklenmiştir. Karbon siyahı Vulkan XC-72 (belirli yüzey alanı 254 m²g⁻¹) kullanılmış. Karışım oda sıcaklığında karıştırılarak ince tabaka halinde açılmıştır. PTFE dağılımında orijinal olarak içermiş olan surfactant aseton ile uzaklaştırılmış. PTFE miktarı Raney-Ni ve karbon siyahı için %10-40 aralığında hazırlanmıştır. Gaz difüzyon tabakaları Ni tozları (INCO Ni tozu tipi 255, belirli yüzey alanı 0.68 m²g⁻¹) ile PTFE dağılımı ve izopropil alkol karışımı ile hazırlanmış. Elde edilen tabaka Ni elekt-teline yapıştırılıp, preslenmiş ve hidrofobik karakteri vermek için 350 °C fırınlanmıştır. Raney-Ni elektrotlar Ni elekt-teli ve katalizör ve gaz difüzyon tabakayla preslenerek hazırlanmıştır. KOH yayılımını araştırmaya için çok tabakalı elektrotlar ZrO₂

tozları ve PTFE açılarak hazırlanmış. Elektrik iletmeyen ve elektroliti yaymak için oldukça gözenekli tabaka olan ZrO_2 deneme ve çalışma tabakası arasına yerleştirilmiş elektrotun geometrik çalışma alanı 1cm^2 olarak hazırlanmıştır.

Schulze *et. al.* (2001) alkali yakıt pilinin anot uygulamalarında elektrot metal elek teli üzerine PTFE ve katalizörü ile hazırlamışlardır. Metal altlık elektriksel olarak iletkendir ve mekaniksel dayanım sağlar. PTFE katalizörleri tutmak için organik bağlayıcı olarak kullanılır. PTFE'nin hidrofobik özelliği yüzünden elektrotlarda gaz taşınması için önemlidir. % 50 Ni-Al alaşımı katalizör olarak kullanılmış. Katalizör 350 K'de Al erimesi ile aktifleştirilmiş. Bu işlemde sonra % 5 daha az Al içermiştir. Ni aktifleştirme işlemleri esnasında her Ni atomu başına 0.5-1.2 H atomu ile katkılanmıştır. Bu katalizör hazırlandıktan sonra bu tozlar yıkanmış ve kurutulmuştur. Çalışılan elektrotlar geometrik alanı 6 cm^2 olarak hazırlanmıştır.

Kiros ve Schwartz (2000) HOR (Hidrojenin Yükseltgenme Reaksiyonu) için gaz difüzyon elektrotları açma metoduyla hazırlamışlardır. Karbon siyahı üzerine Pt ve Pd katalizörleri (her biri % 10) Jhonson Matthey Chemical'dan elde edilmiş ve Fe ve Cr karışımı ile Raney-Ni (BLM-112W) büyük ticari üründür. Gaz difüzyon elektrotları % 60 PTFE ve % 40 karbon (Vulkan XC-72) içermiştir. Bu tabaka 0.7mm kalınlığında Ni elek-teli (mesh 100) üzerine açılmış. (% 7 w/o) PTFE tozları içeren Pt/Pd elektrotlar için aktif tabaka (katalizör tabaka) magnetik karıştırıcı ve fırında kurutulmuştur. PTFE çözeltisi (% 10 w/o) karışıma eklenmiş ve filtrelenmiş. Raney-Ni elektrotların aktif tabakası yüksek kaynama noktalı hidrokarbon çözücüler eklemekle PTFE çözeltisi (% 2.7 w/o) ve PTFE tozları (% 10 w/o) ve karbon (Black pearl-2000, %2.7 w/o) ile karıştırılmış ve 110 °C'de su buharlaştırılmıştır. Katalizör tabaka (Pt/Pd ve Raney-Ni katalizörler) difüzyon tabakasını içeren elektrotla çift katlı ve 0.5 mm kalınlığında açılmıştır. Elektrotlar 220 kg/cm^2 de preslenmiş 60 °C kurutulmuş ve 280 °C'de bir saat sinterlenmiştir. Sinterlenme Raney-Ni elektrotlarında N_2 atmosferiyle temas ettirilen H_2 gazı (% 25 vol.) Pt/Pd elektrotlarıyla başarılmış. Elektrotlar 4 cm^2 geometrik alanlarda hazırlanmıştır.

Min *et. al.* (2000) Pt alaşım katalizörleri (Johnson Matthey, 10 w/o Pt) ticari olarak hazırlanmış. CoCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve NiCl_2 çözeltisi uygun miktarda 1 g Pt/C kadar yavaş yavaş eklenmiştir. Karışım bir saat inceltilmiş (ultrasonik olarak) ve o sırada iki saat $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. M'ye yönelik Pt atomik oranı ($M = \text{Co}, \text{Cr}$ ve Ni) 3:1 oranlarında hazırlanmıştır. Bu katalizörler (% 10 H_2 ve % 90 N_2) atmosferinde 2.5 saat 700, 900 ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıl işlem uygulanmış ve inert gaz ortamında oda sıcaklığında kurutularak yaş metotla elektrotlar hazırlanmıştır.

Gülzow (1996) tarafından çözücü kullanılmadan elektrotlar açma yöntemiyle üretilmiştir. Anot malzemesi olarak Raney-Ni kullanılmış. Bu katalizörler ağırlıkça % 50 Ni-Al alaşımı içermiştir. Al ayrışması için KOH çözeltisi eklemeyele aktifleştirilmiştir. Bu yöntemden daha sonra Al'yi yok etmek için $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit sıcaklıkta ayrıştırma işlemine devam edilmiştir. Tozlar yıkanıp kurutulmuş. Katalizör hidrojenle temas ettiği için havada yanması önemli ölçüde önlenir. Tozlar reaktif karıştırma işlemi ile katkılanarak PTFE ile karıştırılmış. Metal elek teli üzerine açılmış. Katotta Ag için üretim metotları aynıdır. Sadece açmadan sonra azaltılan AgO malzeme tozlarıdır. İlk elektrot üretimlerinde, saf hidrojen tüketimi PTFE 'ye bağlanmış Ni gaz difüzyon elektrotları (18 saat) standart-aktivasyondan sonra yaklaşık 100 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile preslenmiştir. Yakıt pilinin fiyatını azaltmak için katalizör olarak Ni ve Ag kullanılmıştır.

Yang (2003) tarafından gaz difüzyon tabakası karbon bağlayıcı olarak % 30 PTFE (Teflon-30 sıvısı) ve $80\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ile % 70 shawinigan asetilen siyahı karışım ile hazırlanmıştır. Akım toplayıcı olarak Ni elek teli altlık veya Ni-köpük üzerine kaplandığında $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika sinterlenmiş. Aktif tabaka hava elektrotu % 15 PTFE, % 5-10 MnO_2 veya KMnO_4 % 60 Vulkan XC-72R ile yüzey alanı $250\text{ m}^2/\text{g}$ ve 20 nm parçacık boyutu ve IPA çözücü ile karışımı spreylenecek hazırlanmıştır. Hava elektrotu hem gaz difüzyon hemde aktif tabaka içermesi 80 kg/cm^2 basınç altında $360\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika sinterlenmiştir. Hava elektrotunun kalınlığı 0.4-0.5 mm aralığında

preslenmiştir. ORR (oksijenin indirgenme reaksiyonu) için KMnO_4 kristali düzenli olarak aktif tabakada dağıtılarak gömülmüştür.

2.7.3 Katalizör Çeşitleri ve Pil Performansı Üzerine Çalışmalar

Elektrot hazırlamada elektrot maliyetini etkileyen en önemli malzeme katalizördür. İlk zamanlar platinin çok kullanılan katalizörmüş. Maliyeti azaltma yoluna gidildiğinden tekli, ikili, üçlü ve bimetalik katalizörler kullanılmaya ihtiyaç duyulmuştur. Araştırma ve geliştirmelerde gün geçtikçe dana başarılı sonuçlara elde edilmektedir.

Ergül *et. al.* (1997)'ın hazırladığı elektrotlar çok tabakalı Teflon katkılı gaz difüzyon tabakalı ve açma yöntemiyle hazırlanmıştır. % 30 veya % 50 KOH çözeltisi yakıt pilinin akım-voltaj karakteristiği farklı sıcaklıklarda (20-60 °C) ölçülmüştür. Yakıt pilinin en iyi performansı 950-417 mV potansiyel, 0-75 mA/cm² akım yoğunluğunda ve % 30 KOH elektrolitte 25-50 °C sıcaklık aralığında %30-60 verimlilik göstermiştir. Saf oksijen ve saf hidrojen sistemde tepkimeye girmiş. İnert gaz olan N₂ azot gazı kullanılmış. Düşük performans sağlayan 0.35 mg/cm² Pt katalizörlü elektrot hazırlanmış. Aktif karbon, karbon siyahından daha yüksek performans göstermesine rağmen difüzyon tabakasındaki karbon siyahı ve aktif tabakadaki aktif karbon kullanımıyla pil performansı önemli oranda arttırmış. Karbon siyahının gösterdiği bu verim artışı onun daha hidrofobik olmasından da kaynaklanabileceği kriteri ile elek teline daha fazla yapıştırılmasıyla omik direnci düşürür. Teflon miktarı, karbon malzemelerinin sınıflandırması, elektrot yapısı ve elektrot kalınlığı yüksek iç dirence sebep olmuş olabilir. Yüksek iç direnç yüksek potansiyel kayıplarına sebep olur. Bu yüzden iç direnç azaltmak için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla iç direnç 5 ohm'dan 1.5 ohm'a azaltılmasıyla başarılmıştır. İnce yapılı elektrotlar iç direnç performansında en önemli paya sahip olduğuna inanılır. Analizlerin etkisi ile elektrotlarda yüksek iç direncin kaynağı difüzyon tabakasının yapısından kaynaklanmıştır. Yakıt pillerinde sıcaklık artarken pil performansında arttırmıştır.

Freund *et. al.* (1996) gözenekli gaz difüzyon elektrotları 0.5 mg/cm^2 Pt ve % 30 PTFE içermesi elektrokimyasal denemeler için hidrofobik grafit kağıt üzerine hazırlanmışlar. 0.9 V'da oksijenin kütle aktivite potansiyeli ve 200 mA/mg akım yoğunluğu performansı kaydedilmiştir. Alaşım katalizörleri 1073 K'da 15 dakika Pt-Co sabit ısıtma ile hazırlanmıştır. Pt-Co-Cr 1073 K 1 saat sonunda az veya çok düzenli alaşım katalizörleri elde edilmiştir. Elektrotlar 873 K üstündeki sıcaklıkta yapısal değişiklik gözlenmiştir. Yeni gelişim metotları daha fazla katalizör verimliliği, küçük parçacık boyutu ve Pt-Cr alaşımı araştırılmıştır. Tetragonal düzenli yapı ısı ile işleme ile şekillenmesi XRD'de incelenmiştir.

Min *et. al.* (2000) Pt-tabanlı karbon desteklerde ikili alaşım katalizörleri (Pt-Co, Pt-Cr ve Pt-Ni) yakıt pilinde ORR (oksijenin indirgenme reaksiyonu) gelişimini araştırmak için yaş metotla hazırlanmışlardır. Bu katalizörlerin birleşiminde 3:1 (Pt:M, atomik %, M=Co, Cr ve Ni) ayarlanmıştır. Hazırlanan katalizörler enerji dağılımı X-ışını Spektroskopisi (EDX), X-ışını saçılma (XRD), Yayımlı Elektron Mikroskopu (TEM), X-ışını Tutma Spektroskopisi (XAS) ve Dönüşüm Voltmetresi (CV) gibi çeşitli fiziksel ve elektro kimyasal tekniklerle sınıflandırılmıştır. XRD analizleri hazırlanan bütün katalizörler yüzey merkezli kübik yapı sergilenmiş ve Pt-tabansız katalizörlerden daha küçük örgü parametrelerine sahip olduğunu göstermiştir. Pt-tabanlı ve Pt-tabansız alaşım katalizörleri yüzey alanının azalması ile aktivite artışı göstermiştir. Pt-tabanlı alaşım katalizörleri aynı yüzey alanı ile Pt-tabansız alaşım katalizörlerinden daha yüksek belirli aktivite (Specific Activities (SA)) göstermiştir. Pt-Pt komşu mesafesi azaltmak oksijen tutmada tercih edilir. Ek olarak, Pt-tabanlı alaşım katalizörleri Pt-tabansız katalizörler ile aynı yüzey alanıdan daha yüksek SA göstermiştir. Bu fenomen Pt-Pt komşu mesafesinin azalmasını gerektirir ve katalizör elektriksel olarak durum değişikliğine neden olmuştur. Pt-Ni alaşımlı katalizörler en yakın Pt-Pt komşu mesafesi ve en yüksek SA göstermiştir. Pt-Pt komşu mesafe azalması oksijen tutmak için tercih edilmelidir.

Pattabiraman (1997) gözenekli karbon elektrotları farklı katalizör ve PTFE ile açma metodu ve presleme tekniğiyle üretmiştir. Kristal parametreleri ve metal yüzey alanları XRD ve elektro kimyasal tekniklerle ölçülmüştür. Hidrojenin yükseltgenmesi için elektro kimyasal aktivite, metanol, formadehit ve etilen gelikol ve oksijenin indirgenmesi ise PTFE 'ye bağlı karbon elektrot yapılmasıyla alkali çözeltilerde ölçülmüştür. Karbon destekleri üzerine Pd katalizör katkılama alkalilerde hidrojen yükseltgenmesi ve etilen gelikol için yüksek aktivite gösterir. Hidrojenin gaz basıncı 0.3 kg cm^2 olarak hazırlanmıştır. Bütün elektrotlar Hg, HgO/OH^- elektrotları -900 mV üstündeki terslenebilir potansiyeller ayarlanmıştır. Potansiyeller IR düşüşünü doğrulamamıştır. Yüksek alanlı katalizörler içeren elektrotlar düşük polarizasyona sahiptir. NaBH_4 yüksek polarizasyonla sonuçlanma daha büyük kristalleşme vermiştir. Yüksek yüzey alanlı katalizörler büyük elektrot yüzeyi üzerine iyi dağıtılabılır ve böylece katalizör iyileştirilmesi başarılabilir. Katalizör özelliklerinin bağlı olduğu 6.0 M KOH çözeltisi 353 K hidrojen yükseltgenme reaksiyonu $100\text{-}200 \text{ mA/cm}^2$ aralığında akım yoğunluğu göstermiştir. Metanol, formaldehit, ve etilen gelikol gibi organik bileşiklerin Elektro-yükseltgenmesi son yıllarda yakıt pili gelişimi ile önemi çok artmıştır. Metanol yükseltgenmesi Pd dağılımı asitik veya alkali ortamda yer almaz. Bununla birlikte, önemli akım yoğunluğu alkali ortamda gelikol ve HCHO 'nun anot yükseltgenmesinde farklı potansiyeller elde edilmiştir. Glikol ve HCHO çözeltilerinde Hg, HO/OH^- -0.22 ve -0.20 V değeri termodinamik tersleme ile yakın olan denge potansiyelindeki sapma olarak açık devre potansiyel değerleri hesaplanmıştır. Vulkan XC-72 üzerine ağırlıkça $\% 10$ Pd katkılanması en düşük polarizasyon göstermiştir. Oksijenin indirgenme reaksiyonu için Pd alaşımları ile Pt, Ru, Rh ve Ag katalizörleri kullanarak çeşitli elektrotlar hazırlanabilir. Genellikle, Pd ısıtım için kristal boyutunun değeri benzer metotlarla elde edilen Pt'den daha yüksektir. Pd parçacıkları 373 K üstündeki sıcaklıklarda sinterlemeye Pt'den daha hazır başlaması gerçeği bildirilmiştir. Parçacık boyutunun azalışı ile katalizörle de Pd miktarı ağırlıkça $\% 10$ dan $\% 1.0$ azaltılmasıyla metalin yüzey alanı artmıştır. Hidrojen tutma miktarı düşük katalizör katkılanması ile yüzey alanındaki artışla daha yüksek olmuştur.

Acres *et. al.* (1997) yakıt pilleri için en önemli katalizör özellikle Pt'dir. Yakıt pili performansı için Pt katkılama elektrotlarda kullanım miktarını azaltmayı mümkün kılmıştır. 4.0 mg/cm^2 Pt katkılanma, karbon destekler ve 0.1 mg/cm^2 Pt kadar düşük katkılanma kullanımı alanı yüksek yüzey alanlı katalizör Pt tabanlı elektrotların yerini almasıyla başarılmıştır. Bununla birlikte son yıllarda Pt katalizörü ile geçiş elementleri örneğin Cr, Mn, Fe, Co ve Ni alaşım katalizörü kullanımı geliştirilmiştir. 100 ppm CO taşıyan H_2 ile yakıt saf Pt, Pt/Ni ve Pt/Ru yarı-pili performansının anotta kullanılmıştır. Pt/Ru en düşük polarizasyon göstermiştir. CO iyileştirmesinde Pt/Ru alaşımları etkili olmasına rağmen bu katalizör zehirlenmesi düşük sıcaklık yakıt pili için problemi önemsizleştirmiş. Anotta % 25 CO_2 içeren H_2 ile beslendiğinde elde edilen yarı-pil performansında 500 mA/cm^2 üzerinde akım yoğunluğu elde edilmiş. Pt/Ru anotta tekrar kullanılması zehirlenme etkisini azaltmaya yardım eder fakat saf H_2 performansının 20-30 mV altındadır. Pt/Ru katalizörlerinin etkili anot katalizörü olduğu fark edilmiştir.

Han *et. al.* (2000) elektrotları tek ve çift tabaka PTFE katkılı açma metoduyla hazırlamışlardır. Yakıt pilinde Volt-Akım yoğunluğu karakteristiği test modülünde (25°C den 75°C) farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. 0.3 mg/cm^2 Pt katkılı tek tabaka elektrotu 0.6 V pil voltajında 23 mA/cm^2 akım yoğunluğu göstermiştir. Çift tabakada 0.3 mg/cm^2 Pt 129 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 350-400 mW/mg güç yoğunluğu göstermiştir. Çift tabaka elektrot ile tek tabaka elektrotlar karşılaştırıldığında çift tabakanın güç yoğunluğu (mW/mg) ve yakıt pili verimliliği daha yüksek olduğunu bildirilmişlerdir. Yakıt pilinde 0.3 mg/cm^2 Pt katkılanma ile 0.6 V pil voltajı 129 mA/cm^2 akım yoğunluğu gösterirken 2 mg/cm^2 Pt'ye artırıldığında aynı voltajda ve 225 mA/cm^2 akım yoğunluğu artmıştır. Yakıt pili en iyi performansı % 30 KOH $25-50^\circ\text{C}$ aralığında % 30-60 verimli, 950-417 mV ve $0-75 \text{ mA/cm}^2$ göstermiştir. Maksimum yakıt pili verimliliği yaklaşık % 59.3 başarılmıştır. Pt katkılama artarken iyi performans sergilemiştir. Yakıt pili verimliliği potansiyelle direk orantılıdır bu yüzden verimlilik fonksiyonel güç yoğunluğunda denir. Çalışmalarda gerçek pil potansiyeli çeşitli kayıplar örneğin aktivasyon kayıpları, direnç kayıpları ve konsantrasyon kayıpları yüzünden termodinamik tersleme potansiyelinden daha düşüktür.

Shim *et. al.* (1998) Raney-Ni elektrotları Raney-Ni katalizör, PTFE tozları ve Cu_2O karışımı açma metodu ile hazırlamışlardır. Elektrotlar çift tabakadan oluşturulmuştur. Alkali yakıt pilinde karbon siyahı içeren Rayney-Ni elektrotun hidrojen yükseltgenmesi karakterizasyonu $80\text{ }^\circ\text{C}$ de 6M KOH'da araştırılmıştır. Rayney elektrotu ile ağırlıkça % 8 Vulkan XC-72 içermesi elektrotta yüksek iletkenlik ve OH^- iyonlarının yüksek yayılım gücü yüzünden yüksek performans sergilemiştir. Mikro (... < $0.1\text{ }\mu\text{m}$) gözeneklerin gözenek hacmi karbon siyahı içeriği artışı ile artar, fakat makro (... > $0.1\text{ }\mu\text{m}$) gözeneklerin gözenek hacmi gittikçe azalmıştır. Rayney-Ni mükemmel hidrojen tutma yeteneği ve nispeten geniş yüzey alanına sahip olmasına rağmen düşük gözenek hacmi ve küçük gözenek boyutu yüzünden yüksek elektrolit yayılım direncine sahiptir. Bu yüzden, Raney-Ni elektrotuna karbon siyahı eklenerek hazırlanmasıyla KOH yayılma direnci azalacaktır ve böylece elektrotta katalizör daha düşük polarizasyon direncine sahip olacaktır. Kenjo ve Kakajima (1983) H-elektrotlarında Raney-Ni'de polarizasyon üzerinde elektrolit konsantrasyonu, katalizör katkılanma etkisi, PTFE miktarı ve elektrot kalınlığını araştırmışlardır. Polarizasyonun direnç ve KOH konsantrasyonun artışı ile artmış olduğunu bulmuştur. Hidrojen yayılımının azalması ve mikro gözenekte çözünürlüğe yorumlamışlardır. Jenseit *et. al.* (1990) Raney-Ni elektrotunun Cu-katkılama ile performansının iyileştiğini bulmuştur. Önceki çalışanlar ağırlıkça %15 Cu katkılama ile en iyi performans verdiğini göstermişlerdir. Al-Saleh *et. al.* (1996) Cu katkılama etkisi akım yoğunluğundaki yüksek değişim ve düşük aktivasyon enerjisi vermiş olduğunu göstermiştir. Tomida *et. al.* (1992) gözenekli Raney-Ni elektrotları iyi mekaniksel direnci kadar elektriksel iletkenliği ve iyi ısı veren Ni gözenekli plaka üzerine molten Al yayılımı ile hazırlanmış olduğunu bildirmiştir. Kenjo (1985) Cr-katkılı Raney-Ni elektrotu hidrojenin yükseltgenme aktivitesini geliştirmiştir. Aynı kişi Raney-Ni elektrotlarında PTFE kullanılması akım-sınırlama etkileri KOH yayılımı ve katalizör tabakasının katalitik aktivitesi olduğunu açıklamıştır. Karbon siyahı eklemek katalitik aktivite durumunu artırır fakat elektrottaki iç direncin dalgalı şekilde azaltmasından anlaşılmıştır. Gözenek-boyut dağılımı "mercury intrusion porosometer" (mikrometrik gözenek boyutu 9320) ile ölçülmüştür. Karbon

siyahının fiziksel özellikleri yüzünden Raney-Ni elektrotları ile karbon siyahı oldukça küçük (mikro) gözenekli hale gelir. Elektrotun gözenek yapısındaki değişim yüzünde hem gaz hem de elektrolit yayılım ve iletkenliği artar. Akım yoğunluğu sınırlamaları ağırlıkça % 2-8 wt karbon eklenmesiyle artmış fakat ağırlıkça % 10'da ise azalmıştır.

Koedesch *et. al.* (2000) bilgisayar kontrollü spreyleme ile elektrot hazırlamış. Alkali elektrolit de oksijenin hareketi asit ortamından hızlı olduğu için alkali yakıt pili geniş yüzeyli karbon desteklerde düşük seviyede Pt-metal katalizöründen (yaklaşık % 20 Pt PEMYP ile karşılaştırıldığında) faydalanılmıştır. Elektrotlar N₂ atmosferinde kurutulmuştur. Bu bütün parazitik akımları yok edilebilir. Anot eğrisi zamanla her hangi bir değişim göstermemiştir. Elektrotlarda 0.80 V ve 0.85 V arasında 50'den 200 mAcm² akım yoğunluğu göstermiştir.

Schulze *et. al.* (2001) gözenekli Ni ve PTFE içeren alkali yakıt pili elektrotları anot olarak kullanmışlardır. Polimer kaplı elektrotlar elektrokimyasal aletlerde kullanılmadan önce aktifleştirilmesi gereken polimer kaplı elektrotlar düşük-fiyat üretim tekniği ile pasifleştirilir. Elektrotlar aktivasyon işlemleri ile X-ışını foto elektron spektroskopisi, SEM ile X-ışını spektroskopisi enerji dağılımı ve N₂ tutma esnasında farklı durumlarda araştırılmıştır. % 30 KOH elektrolit kullanılarak deney yapılmıştır. Elektrotlar hidrojen elektrot gelişimi olarak 5 mA/cm² çalışma standart akım yoğunluğunda farklı aktivasyon zamanlamadan sonra sınıflandırılmıştır. Aktivasyon işlemleri esnasında PTFE değişim mekanizması iyice görülemez; iki farklı prensip PTFE değişimine neden olur. Birincisi, PTFE'nin kimyasal ayrışmasıdır ve ikinci, PTFE'nin mekaniksel dağılımının değişimidir. PTFE filmi yapı değişimi belirli yüzey alan ölçümlerinin artışı ile N₂ tutma gösterir. Böylece, PTFE değişimi elektrotlarda elektrik alan değişimine neden olur.

Joongpyo (2001) ve Hong-Ki Lee alkali yakıt pili hidrojen yükseltgenmesi için iletken malzemeler ile Raney-Ni performansı 80 °C'de 6M KOH çözeltisinde araştırılmıştır. Raney-Ni elektrotu ile karbon siyahı (Vulkan XC-72 ve Ketjen siyahı) H₂ yükseltgemesi için karbon siyahı

olmaksızın Raney-Ni'den daha yüksek performans göstermiştir. Farklı karbonlar kullanıldığında farklı yüzey alanı ve iletkenlik sağlar. Raney-Ni elektrotu ile Vulkan XC-72 nispeten yüksek iletkenlik ve geniş yüzey alanına sahip olduğundan Ketjen siyahından daha yüksek performans göstermiştir. İletken malzeme olarak gözeneksiz Ni tozları eklendiğinde Raney-Ni elektrotu ile % 20 Ni tozları daha yüksek performans göstermiştir. Jenseit ve Al-Saleh (1990) Raney-Ni katalizörleri, PTFE tozları ve Cu_2O karışımı açma yöntemi ile hazırlanan Raney-Ni elektrotu performansı araştırılmıştır. Raney-Ni elektrotunun performansı elektrottaki XC-72 miktarının artışı ile artar fakat Raney-Ni elektrotu ile % 10 Vulkan XC-72 de yavaş yavaş azalmıştır. Çünkü, Vulkan XC-72 yüksek yüzey alanı ve iletkenliğe sahiptir. Katalitik tabakaya Vulkan XC-72 eklemek Raney-Ni elektrotundaki gözenek yapısını değiştirmiştir. Raney-Ni elektrotundaki iç direnç Raney-Ni parçacıkları arasındaki yüksek iletkenlik ile Vulkan XC-72 eklemekle azalmıştır. Raney-Ni elektrotu ile Vulkan XC-72 ve Ketjen siyahı 120 mV yüksek potansiyel altında akım sınırlaması göstermemiş fakat Raney-Ni elektrotunda karbon siyahı olmadan 90 mV yüksek potansiyelde akım yoğunluğu sınırlamaları sergilemiştir. % 5 Ketjen siyahı eklemek Raney-Ni elektrotuna yönelik en iyi performans göstermiştir. Fakat Ketjen siyahı % 8 Vulkan XC-72 ile aynı gelişmiş performans göstermemiştir. Raney-Ni elektrotu ile % 8 Vulkan XC-72 iç direnci % 8 Ketjen siyahından daha düşüktür fakat Vulkan XC-72 yüzey alanı Ketjen siyahından daha düşüktür. Raney-Ni elektrotu ile % 8 Vulkan XC-72 Raney-Ni elektrotu ile Ketjen siyahı daha yüksek iletkenlik ve daha düşük yüzey alanına sahiptir. Raney-Ni elektrotu ile pasif film düşük iletkenliğe sahiptir ve hidrojen yükseltgenmesi için performansı azaltır. Raney-Ni parçacıkları 30 A mikro gözenek çapına sahiptir fakat mikro gözenekler elektrolit taşınımı küçük gözenek boyutu yüzünden katalizör tabakadaki performansından etkilenmezler. % 10 Ni eklemek önemli bir etki göstermemiş. Raney-Ni elektrotu ile % 15 Ni tozları kısmen gelişmiş performans göstermiştir. Bu yüzden % 20 Ni tozları eklemek Raney-Ni elektrotunda maksimum performans göstermiştir. Sonuç olarak Raney-Ni elektrotunun performansı iletken malzeme çeşitliliğine bakılmadan iletkenlik gözenekli elektrot yapısına daha çok bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Gülzow *et. al.* (2002) alkali yakıt pilinde gaz difüzyon elektrotlarında anot katalizörü olarak Ni kullanılır. Sauer (1979) ve Winsel (1987) temelini hazırladığı gaz difüzyon elektrotları alkali yakıt pili ve polimer elektrolit membranlı yakıt pili gibi düşük sıcaklık yakıt pilleri kadar diğer elektrokimyasal uygulamaları farklı elektrotlar için geliştirilmiştir.

Bu makalede üç tip elektrot ayrışması araştırılmıştır,

1. tip elektrotlar Ni elek-teli üzerine saf Raney-Ni ve PTFE tozları karıştırılarak oluşturulmuş.
2. tip elektrotlar Cu elek-teli üzerine PTFE tozları ve Cu tozları eklenmesi ile Raney-Ni katalizörleri karıştırılarak oluşturulmuş.
3. tip elektrotlar için Ni katalizörleri elektrot hazırlanmadan önce boyut seçimi yapılmış.

Gözenekli Ni katalizörleri her bir metalde ağırlıkça % 50 Ni-Al alaşımı içererek hazırlanmıştır. KOH ile katalizörler 350 K Al erimesi ile aktifleştirilmiş. Bundan sonra katalizörler % 5 daha az Al katalizör içermiş. Elektrotlardaki metalik iletkenliği geliştirmek için PTFE ve Ni katalizörleri karışımına metalik Cu tozları eklenmiştir. Elektrotlar % 30 KOH'da 18 saat 5 mA/cm² H₂ gelişimi ile standart yöntemle aktifleştirilmiştir. Ni oksitlenme aktifleşme yöntemi esnasında, Cu kısmen ayrılmıştır. Bilinen yüzey alanı artmış ve gözenek boyut dağılımı değişmiştir. Elektrotların 6 cm² aktif yüzey alanına sahip olarak hazırlanmıştır. Yüksek yüzey iletkenliği yüksek elektrokimyasal performans anlamına gelir. Elektrotların yüzey analizleri X-ışını, enerji dağılımı SEM (Taramalı elektron mikroskopu) ve gözenek dağılımı EDX (X-ışını Spektroskopisi) ile N₂ atmosferinde araştırılmıştır. 50, 100, 150 ve 200 mA/cm² denemeleri 2.tip elektrotlar 25 den 300 mA/cm² akım yoğunluğu en iyiymiş. 3.tip elektrotlar denemelerde 100 ve 150 mA/cm² sergilemiş. Ni oksitlenme sabiti katalizöre ve elektrokimyasal potansiyele bağlıdır. Bu yüzden bütün elektrotlar için, anodik polarizasyon çok yüksekse Ni katalizörleri yükseltgenir. Ni parçacıkları hava veya su taşınım esnasında yüzey üzerinde yükseltgenebilir. Anot polarizasyonu ile basit çevre şartları

altında Cu erir ve bunun tersine Ni oksitlenir, fakat erimez. Elektrotların ömrü yüksek akım yoğunluğunda yüksek anot polarizasyonuna sebep olan akım yoğunluğuna bağlıdır.

Lee *et. al.* (2000) alkali yakıt pili H_2-O_2 için yüksek performanslı H-elektrotu elde etmek için Brewer-tipi Co-Mo alaşımları elektrik-ergitme metodu ile ağırlıkça % 35-57 Mo aralığında oranla üretmişlerdir. Alaşımda elektrolit sıcaklığı, elektrolit konsantrasyonu ve Mo miktarının artmasıyla akım artmıştır. Geçiş elementleri pahalı metaller ailesine ait olduğundan saf metal katalizörlerin yerini alması için araştırılmıştır. Ve d-bantı boş veya yarı dolu periyodik tabloda Örneğin W, Mo, La, Hf ve Zr metaller yarıdan fazla dolu d-bandı Örneğin Fe, Co ve Ni ile alaşım yaptırdığında bağ kuvveti ve intermetalik alaşım denge fazı maksimum yapmıştır. H_2 gelişme reaksiyonu H_2 gazı altında sinterlenen Ni-Mo elektrotları 1000 mA/cm^2 'de 70-90 mV yüksek voltajda yüksek aktivite sergilemiştir. Fan (1994) % 9.42'den % 70.5 Mo ile sinterlenen gözenekli Co-Mo elektrotları Co, Mo, $Co_3 Mo$, $Co_7 Mo_6$, ve $Co_2 Mo_3$ ile karıştırılmıştır. Co sıcak KOH çözeltisinde Mo reaksiyonunun erimesi -0.8 ve $-0.75V$ pozitif potansiyel sergiler. Alkali yakıt pilinde H-elektrotu 6M KOH 80 °C'de (-0.9 dan -1.0 V) 0.1 yüksek potansiyelde çalıştırılmıştır. Aktif potansiyel bölgesinde, elektrot potansiyeli elektrolit konsantrasyon artışı ile negatif potansiyel yönüne değiştirilir. Böylece, Brewer tipi Co-Mo elektrotlar korozyon problemi olmadan H-elektrot olarak kullanılabilir. Alkali yakıt pillerinde H-elektrotu korozyon potansiyeli altında yer alan -0.9 dan -1.0 V potansiyel bölgesinde çalıştırılır. 0.1 V üzerindeki potansiyellerde kullanılırsa bununla birlikte Co-Mo intermetalik alaşım elektrotları sıcak alkali çözeltilerde aşırı erimeye maruz kalmıştır.

McLean (2002) Ni elektrotların performansı Cu nedeniyle bağlantı direncini azaltmayı geliştirilmekle Ni elektrota Cu katılanma yönündeki gelişimi Saleh *et. al.* (1996) tanımlanmıştır. Ni katottuna Ti konması H_2 yüksek potansiyelde azalma göstermiş. Ag katalizör performansı 0.8 V'da 200 mA/cm^2 iki katına eşit performansla sonuçlanmasıyla Lee (1996) tarafından Pt ile karşılaştırmıştır. Elektrotlar yapısındaki karışımları preslenme ve açmaya yönelik olarak kuru üretim metodu veya yaş metotla

üretimiştir. Elektrotlarda gözenekli metalik altlığa yapıştırılan gözenekli gaz tabaka ve en üstede katalizör tabakayı içerir. Elektrot yapısı birkaç tabaka yapıldığında iyi sonuçlar gösterir ve en iyi literatür akımı iki tabaka üretim tekniği ile elde edilmiştir. En iyi sonuçlar yarı-pil sonuçları ile akım yoğunluğu 500 mA/cm^2 ve akım sınırlamalarına ulaşmak için eğilim olmadığını göstermiştir. Çok tabakalı açma elektrotuna Pt katkılanma etkisini Han *et. al.* (2000) bildirmişlerdir. 124 mA/cm^2 akım yoğunluğu 0.3 mg/cm^2 Pt rapor edilmiştir. Pt katkılama 2.0 mg/cm^2 ye arttırıldığında akım yoğunluğu 225 mA/cm^2 artmıştır. Metal altlıkta preslenen karbon fiber ile farklı parçadan oluşan elektrotlar Ahn *et al.* (1997) tarafından rapor edilmiştir. En iyi yaş veya kuru üretimin birleşimi olan filtreleme metodunu Sleem *et. al.*(1997) tarafından bildirilmiştir. Hacimsel ve ağırlıksal güç yoğunluğu ZEVCO modülü 0.09 kW/kg ve 0.06 kW/l olduğunu bildirmiştir.

Zakri (1988) filtreleme metodu kullanımı ile alkali yakıt pilindeki hidrojen anottu (Ni/PTFE) hazırlamıştır. Katalizör olarak Rayney-Ni kullanılmıştır. Ni-Al (Art.806749, Merck)'den alaşım yapılmıştır. Diğer malzemeler Ni elek teli (% 99.9 wt, $0.5 \text{ mm} \times \text{D } 0.14 \text{ mm}$), PTFE tozları (Hastafon TF 2053, Hoechst) ve Surfactant Brij 96 (Polyxyethylene (10) olylether, BDH) kullanılmıştır. Yüksek potansiyeli PTFE miktarının artışı ile azalmış ve ağırlıkça % 8'de minumuma ulaşmıştır. Jenseit *et. al.* (1990) tarafından elde edilen elektrotlar yaş metotla optimum değerine ulaşmıştır. Polarizasyon değerleri 30, 60, 90, 120, 150 ve 200 s karıştırılan katalizör kullanmakla elektrotlar hazırlanmış. Polarizasyon 30 s katalizör karıştırılarak yapılan yüksek potansiyel elektrotları nispeten yüksekmış, 60 s'de minumuma gelmiştir. Katalizörler 120 s'den sonra karşılaştırıldığında potansiyeldeki değişim çok azmıştır. En iyi performans ağırlıkça % 8 'lik PTFE ve 60 s karıştırmakla soğutma uygulanarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar alkali yakıt pilinde Rayney–Ni gaz difüzyon elektrotlarına özgüdür. Bu sonuçlar hidrofobik bağlayıcı PTFE ve katalizör ile her hangi bir elektrotta genelleştirilebilir.

Al-Saleh *et. al.* (1996) alkali ytakıt pilinde iki çeşit elektrot üretim yöntemi vardır. Yaş metotta PTFE sıvı olarak kullanılır iken kuru metotta ise PTFE toz olarak kullanılır. Bu çalışmalarda elektrotlar kuru metotla

üretimiştir. Aktif Raney-Ni vakumda kurutulmuştur. Raney-Ni katalizör, PTFE tozları ve Cu_2O ile iyice karıştırılmıştır. Bu karışım soğuk açma ile Cu elek teli üzerine preslenmiştir. Bu metotla üretilen elektrotlar tek ince tabaka halinde üretilmiştir. Daire şeklinde elektrotlar 6cm^2 alanlı ve yarı-pil olarak denenmiştir. %25 KOH elektrolit kullanılarak katot akımı 25 mA geçişi ile aktivasyon yapılmıştır. Aktivasyon elektrot potansiyeli Hg/HgO referans elektrotlarda -945 mV civarında sabit kalmıştır. 75 °C Cu katkıli elektrot 24 mV yüksek potansiyelde 115 mAcm^{-2} akım yoğunluğu sergilemiştir. Bu çalışmalarda yüksek potansiyel deneysel şartlarının devamında 70 mV'dan daha azmıştır. Alkali yakıt pilinin anot hidrojeni PTFE katkıli tek tabakalı kuru metotla hazırlanmasıyla düşük polarizasyon göstermiştir. Gaz difüzyon elektrotlara Raney-Ni'ne Cu-katkıli ve Cu-katkisiz karşılaştırıldığında Cu- katkıli daha iyi performans göstermiştir. Cu bağlantı direncini azaltması gerçeğiyle Cu katkılanmakla düşük polarizasyon sağlamıştır. Cu-katkıli elektrotlar için aktivasyon enerjisi 0 V'de 28 kJ mol^{-1} tahmin edilmiştir. Aktivasyon enerjisi elektrotta Cu olmadan Raney-Ni için 0 V'da 32 kJ mol^{-1} ölçülmüştür. Saf hidrojen gazı 25-75 °C aralığında 1.2 bar basıncında kullanılmıştır. Yaklaşık % 8 Cu katkılanan elektrot performansını geliştirmiştir. Yaş metotla hazırlanan Cu-katkıli elektrot performansı Jenseit *et. al.* (1990) tarafından araştırılmıştır. Onlar yaklaşık % 8-9 PTFE ve % 15 Cu Raney-Ni elektrotlarının optimum performansını bulmuşlardır.

3. ALKALİ YAKIT PİLİ

Alkali yakıt pili 1960'larda uzaya insan taşımak için kullanılmasıyla önemli hale gelmiştir. Alkali yakıt pili çalışma sistemi elektrolizin tersi olan bir tepkime olarak gerçekleşir. Elektrotlarda reaksiyon üç fazlı (katı-sıvı-gaz) olarak tepkimeye girerek su ve elektrik enerjisi açığa çıkmaktadır. Verimleri yüksek olmasına rağmen avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Elektrolit açısından iki çeşit olarak sınıflandırılarak çalışma prensibi açıklanmıştır. Verimi etkileyen aktivasyon kayıpları, ohmik kayıpları, konsantrasyon kayıpları, CO₂ etkisi ve basınç etkisinden bahsedilmiştir.

3.1 Alkali Yakıt Pili Tarihsel Gelişimi

Alkali yakıt pili 1902'nin sonlarında tanımlanmıştır. Bacon Cambirge, İngiltere'de 1940-1950'lerde başarılı güç birimi olarak göstermiştir. Bacon pilinde gözenekli Ni anot ve NiO₂ (Nickel oxide) katot elektrotu %30 KOH çözeltisi ile kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı ilk zamanlarda 200 °C ve elektrolitin kaynamasını önlemek için 5 MPa basıncında deneyler yapılmıştır. Tepkimelerde saf oksijen ve saf hidrojen kullanılmıştır. Bacon pili NASA'da Apollo alkali yakıt pili için temel oluşturmuştur. Apollo yakıt pili düşük çalışma basıncı 0.33 MPa olmasına rağmen performansı arttırmak için katalizör olarak Platin ile daha etkili olmuştur. Elektrolit (% 85 KOH) çözeltisi ve çalışma sıcaklığı 200-230 °C aralığı kullanılmıştır.

Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) yakıt pili ilk defa NASA uzay mekiğinde insan taşımak için seçilmesine rağmen, aya insan taşıma işini Apollo'nun görevini yapan alkali yakıt pili olmuştur. Alkali yakıt pilinin başarılı uygulamaları ve Bacon yüksek güçteki yakıt pili ile çalışmaları 1960'lerin ilk zamanlarında alkali yakıt pilleri gelişimi başlamıştır. Sonraları alkali yakıt pilleri tarım traktörlerinde deneme amaçlı kullanılmıştır. Alkali yakıt pili çalışma sistemleri McDougall (1976) ve Kordesh& Simader (1996) taraflarından geliştirilmiştir.

Araştırmalar mühendislik problemlerini çözmek için yapıldığından yakıt pilleri teknolojik olarak rakipleri ile yarışmıştır. Uzay programları alkali yakıt pilini çok önemli hale getirmiştir. Apollo yakıt piliyle yörüngeye uzay mekik araçları gönderilmiştir. Uzay programındaki başarılı uygulamaları yüzünden alkali yakıt pilleri 20.yy ilk yarısından sonra yakıt pili teknolojisinde önemli rol oynamıştır. Örneğin, hidrojenin kaynağının çoğu (güneş pillerinde kullanılan) suyun elektrolizinden elde edilirse, o zaman alkali yakıt pilleri daha çekici hale gelir. Alkali yakıt pilinin büyük avantajı aktivasyon eşik enerjisinin asit elektrolitinden daha az olmasıdır. Elektrotlar ucuz metal katalizörlerinden hazırlanabilir.

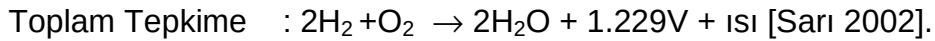
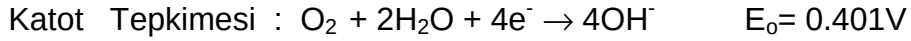
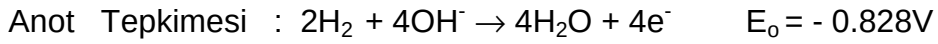
Alkali yakıt pilinin elektrolit çözeltiye ihtiyacı vardır. Sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinin ucuz olması ve yüksek çözünürlüğü önemli tercih sebebidir. Potasyum karbonat (KCO_3), sodyum karbonattan ($NaCO_3$) daha çok çözünebilir. KOH ile ucuz elektrolit elde edilmesi alkali yakıt pillerinde tercih sebepleri arasındadır. Diğer değişkenler; basınç, sıcaklık ve elektrot yapıları, çok çeşitli alkali yakıt pillerinin dizayn edilmelerini sağlamıştır. Örneğin, alkali yakıt pillerin sıcaklığı yaklaşık 90 °C civarında olmasına karşın, Apollo yakıt pilleri 260 °C civarında çalıştırılmıştır. Elektrolitlerle ilgili farklı düzenlemeler, farklı şekilde elektrolit kullanımı, katalizörler, basınç ve sıcaklık seçimi v.s. takip etmiştir [Larminie at. al. 1999].

3.2 Alkali Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi

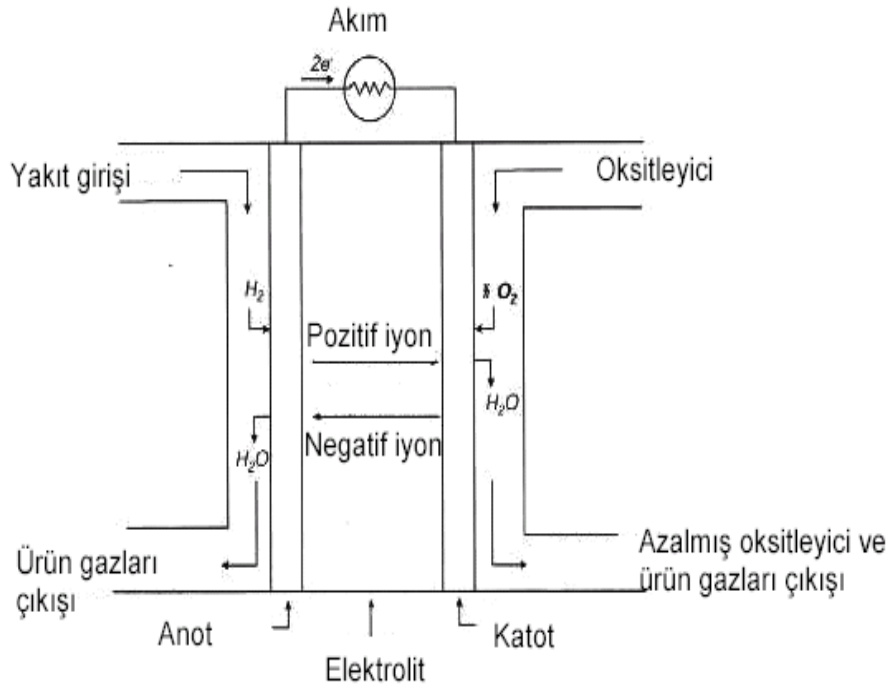
Suyun elektrolizinde elektrot yönündeki reaksiyonlar yakıt pilinin tersidir. Alkali yakıt pilinde düşük sıcaklık uygulamalarında (...< 120 °C) işletim sıcaklığında elektrolit olarak % 30- % 50 (ağ.) KOH kullanılmaktadır. Uzay aracı Apollo'da kullanılan yüksek sıcaklık alkali yakıt pilinde ise elektrolit olarak % 80 (ağ.) KOH (250 °C) kullanılmıştır [Schulze et. al. 2001, San ve ark. 2001].

Yüksek sıcaklıklarda Ni katalizleri de kullanılır. Hidrojen yükseltgenmesi olduğu yer anot, oksijen indirgenmesi olan yer de katottur. Sistemde hidroksil (OH^-) hareketli iyonlar bulunur. Katottan anotta doğru hidroksit iyonlarını ileten elektrolit kullanılır [Fuel Cell Handbook 2000].

AYP'lerin Çalışması :



Şekil 3.1'de bir alkali yakıt pilinin anot ve katot reaksiyonlarıyla birlikte şekli gösterilmiştir.



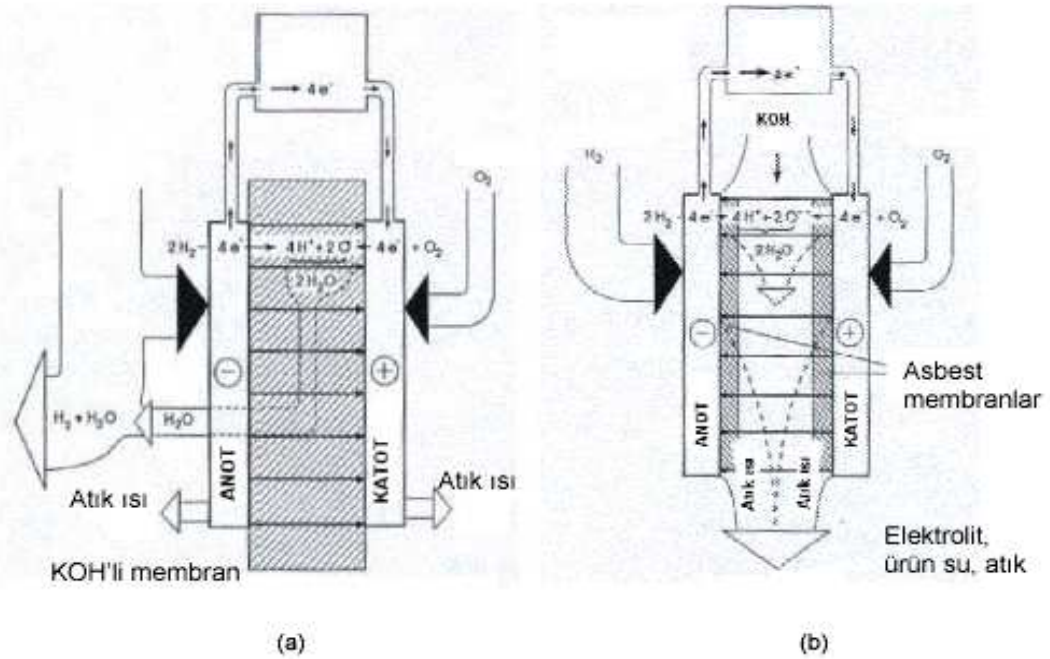
Şekil 3.1 Alkali yakıt pilinin şematik görünümü

3.3 Elektrolit Kullanımı Açısından Alkali Yakıt Pili

Elektrolit kullanımı açısından çevrimli ve sabit elektrolitli olmak üzere iki çeşit kullanılmaktadır.

1) Çevrimli Elektrolitli Alkali Yakıt Pili : Bu türde KOH çözeltisi sürekli olarak çevrilmektedir. Çevrimli sistemlerde elektrolitler elektrotlardan gaz girdi kaçağına karşı kullanışlı bir engel görevi görmektedir. Elektrolit temizleme ortamı olarak da kullanılabilir. Biriken safsızlık ve karbonatlar kolayca uzaklaştırılabilir. En önemli avantajı ise elektrolitin soğutma ortamı ve su uzaklaştırma aracı olarak kullanılmasıdır. Girdiler bu sistemlere sürekli beslenebilir, ancak zamanla safsızlıkların birikmesi söz konusu olacağından karışan gazların periyodik veya sürekli olarak elektrolitten uzaklaştırılması gerekmektedir. Şekil 3.2 (a) 'da gösterilmiştir.

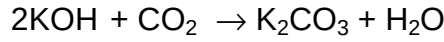
2) Sabit Elektrolitli Alkali Yakıt Pili : Elektrolit olarak KOH ile doyurulmuş asbest kullanılmaktadır. Aşağıda Şekil 3.2 (b) 'de gösterilmiştir.



Şekli 3.2 Alkali yakıt pili türleri (a) çevrimli elektrolitli, (b) sabit elektrolitli [San ve ark. 2001].

Alkali yakıt pili sistemleri (% 60 LHV) yüksek elektriksel etkinliğe sahip olmasına rağmen gazları saflığına aşırı duyarlıdır. Azot (N₂) ve gaz buharındaki safsızlık esas itibari ile pil etkinliğini azaltır. Az miktara CO₂ bulunması bile alkali yakıt pillerin performansına zararlıdır [Ergül ve ark.1999].

Alkali elektrolitlerde oksijen indirgenme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soymetal olmayan elektrokatalizörlerin kullanılabilmesi alkali yakıt pillerini daha ekonomik kılmaktadır. En önemli dezavantajı elektrolitin CO₂ gibi asitik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesidir [San ve ark. 2001].



Reaksiyondaki gibi, K₂CO₃ karbon elektrota yönelik gaz difüzyonunu engeller. Ortamdaki (≈ 300 ppm) CO₂ elektrolitin iyon etkinliğini azaltır [McClean 2002].

Yeni araştırmalar Ni ve Ag elektrotlarda kullanıldığında CO₂ etkisinin azaldığını göstermiştir. Yakıt işlemciden gelen hidrojen zengin yakıt, metal (Pd/Ag) bir membrandan geçirilerek temizlenen saf hidrojen anoda beslenmektedir [San ve ark. 2001].

3.4 Alkali Yakıt Pilinin Avantaj ve Dezavantajı

Alkali yakıt pilinin avantajları olduğu gibi bazı dezavantajları da vardır. Dezavantajlar üzerinde araştırmalar ve geliştirmeler devam ederek azaltılma yoluna gidilmektedir.

Avantajları

1. Düşük sıcaklıkta çalışır
2. Yüksek elektriksel etkinliğe sahiptir
3. Çevre kirliliği azdır
4. Gürültüsüz çalışır

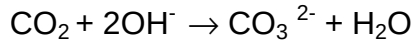
Dezavantajları

1. Kısa ömürlüdür

2. Karmaşık su yönetimi gerektirir
3. Elektrolit sıvının pile taşınmasını sağlayan plastik türü borularda delinme problemi ile karşılaşılır
4. CO₂ (350ppm maksimum) ve CO aşırı zararlıdır
5. Saf hidrojen pahalıdır [Freund 1997, Han 1998, Fuel Cell Handbook 2000].

3.5 Alkali Yakıt Piline CO₂ Etkisi

Alkali yakıt pillerinde yaygın bir anlayış katottaki gaz beslemelerinde CO₂ varsa alkali yakıt pili çalışmaz. Alkali yakıt pili uygulamalarında çevreleyen havada çalışma verimliliği için önemli konudur. Alkali elektrolitte zehirlenme reaksiyonu ise,



Karbondioksit OH⁻ iyonlarını azaltması sonucu çözeltideki iyon etkinliğini azaltır. K₂CO₃ elektrotlarda gözenekleri tıkama etkisinde vardır. Böylece elektrolitin iyon etkinliğini azalır. Hacim etkisi kadar buhar basıncındaki değişiklik elektrolitin hacim değişimini sağlar.

Al-Saleh (1994) 72 °C Ag/PTFE elektrotunun oksidant buharında % 1 CO₂ konsantrasyonu 200 saat periyotunda pil performansını incelenmiştir. Bununla birlikte, K₂CO₃ eriyiği 25 °C'de daha düşük olması ve bu yüzden, CO₂'nin elektrot gözeneklerini tıkadığı düşünülmüştür. Al-Saleh X-ışını kullanarak 25 °C'de elektrotlarda K₂CO₃ tıkanmayı hızlandırdığını kanıtlamıştır.

Alkali yakıt pillerinin çoğunda Raney-Ni elektrotu kullanırken Gülzow (1996) tarafından aynı elektrot yapısı göstermeyen Ag elektrotu kullanmıştır. Karbonatlar gözenek yapısını tıkamamıştı ve çok daha verimli çalışmalarda

kullanılmıştır. Gülsow gaz buharı beslemelerinde CO₂ buhar bulunması durumunda 17 μ V/saat azalma olmuştur.

Van den Broek (1994) karbondioksitin ortamda olmaması veya CO₂ 50 ppm içermesi 600 saat çalışma esnasında performansta bir farklılık göstermemiştir. Zehirlenme tamamen CO₂ kaynaklı olmadığını ve başka etkenlerin olduğunu ifade etmiştir.

Michael (2000) tarafından güç çıkışında 600 saatte 50 ppm CO₂'nin bulunması ile 670 mV ve 500 W pil yığınının (yaklaşık % 30 azalma) 70'den 50 mW/cm² 'ye kadar azalmıştır. Ortamdan % 0.003 CO₂ uzaklaştırmak için kireç sodası doldurma yerinde kimyasal olarak tutmayla başarılabilir. Kireç sodası kullanan Zevco (2000) deneme çalışmalarında her 8 kw saat için 1 kg soda kullanılmıştır. Bununla birlikte, % 7'lik kireç taşı olduğu reaksiyonda uygulandı ve % 80'e kadar verimlilik sağlamıştır. Bu verimlilikte 90 kw saat üzerinde temiz ortamda 1 kg kireçtaşında % 20-30 O₂ temizlenmesi 135-250 kw saat Appleby and Foulkes (1993) taraflarından rapor edilmiştir.

Al-Saleh *et.al.* (1994) tarafından H₂ buharında 40 mA/cm² de % 0-4 CO₂ ile 75 mV polarizasyon etkisini bulmuşlardır. Kordesch *et.al.* (1989 ve 1982) taraflarından gaz beslemelerinde CO₂ uzaklaştırmak özellikle küçük sistemlerde çok pahalı ve karmaşık olduğunu söylemişlerdir. Bu yüzden sıvı halde yada basınçla yüksek saflıkta H₂ genellikle alkali yakıt pili sistemleri ile kullanılmasını düşünmüşler. Micheal (2000) tarafından Pd katalizörler zarlar veya moleküler eleklerin başarılı ekonomik gelişmelerinde hidrokarbon yakıtları tekrar şekillendirip kullanmak için alkali yakıt pillerinde kullanılabilir olduğunu söylemiştir.

Yakıt buharında CO (carbon monoxide) bulunması yakıt pili katalizi için çok etkili bir verim düşürücüdür. CO yakıt pili performansında özellikle yüksek akım yoğunluklarında önemli bir düşüş meydana getirir. Bu problemi çözmek için uygulanacak yaklaşımlardan biri yeni oluşumdaki CO miktarını azaltmaktır. CO'nun CO₂'ye yükseltgenmesi ile başarılıdır. Bunu başarabilmek için yeni oluşum Pt katalizi içeren küçük bir reaktörden geçirilir. Bu reaktör

içine küçük bir miktar hava veya oksijenin gönderilmesi nispeten daha küçük hidrojen tüketimiyle CO miktarının önemli miktarda azalmasına sebep olur [Kordesch and Simander 1996].

3.6 Alkali Yakıt Piline Basıncın Etkisi

NASA tarafından gerçekleştirilen Orbiter uzay projesinde 93 °C sıcaklıkta ve yüksek basınçta (≈ 4 bar) % 35 KOH elektroliti ile 0.85 V karşılık 150 mA/cm² akım yoğunluğu gibi yüksek performans değerleri bildirmiştir. Bu projede anotta 10 mg/cm² Pt/Pd ve katotta 20 mg/cm² Pt/Au fazla miktarda ve pahalı katalizörler kullanılmıştır [Hao 1972, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Kordesch and Olivera 1998].

Çalışma sıcaklığı (T), P₁ ve P₂ farklı basınçlar ve basınç fonksiyonun voltaj (V_p)'a bağlı bağıntısı ise,

$$V_p(\text{mV}) = 15T(\text{K}) \log(P_2/P_1)$$

olarak ifade edilir [Acres 1997].

4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde alkali yakıt pili başarımını ölçmede kullanılan deney düzenekleri, aletler ve deney süresince kullanılan malzemelerin açıklamaları yapılmıştır. Elektrot hazırlama aşamaları ayrıntılı olarak bahsedilmiştir. Elektrotlar iki tabaka yaş yöntemle hazırlanmıştır.

4.1 Deney Düzeneklerinin Şekil ve Açıklamaları

Deney düzeneğini üç ana başlık altında incelenebilir. Elektroliz düzeneği, elektrolit düzeneği ve ölçüm düzeneğidir. Düzeneklerin şekil ve açıklamaları yapılmıştır.

4.1.1 Elektroliz Düzeneği

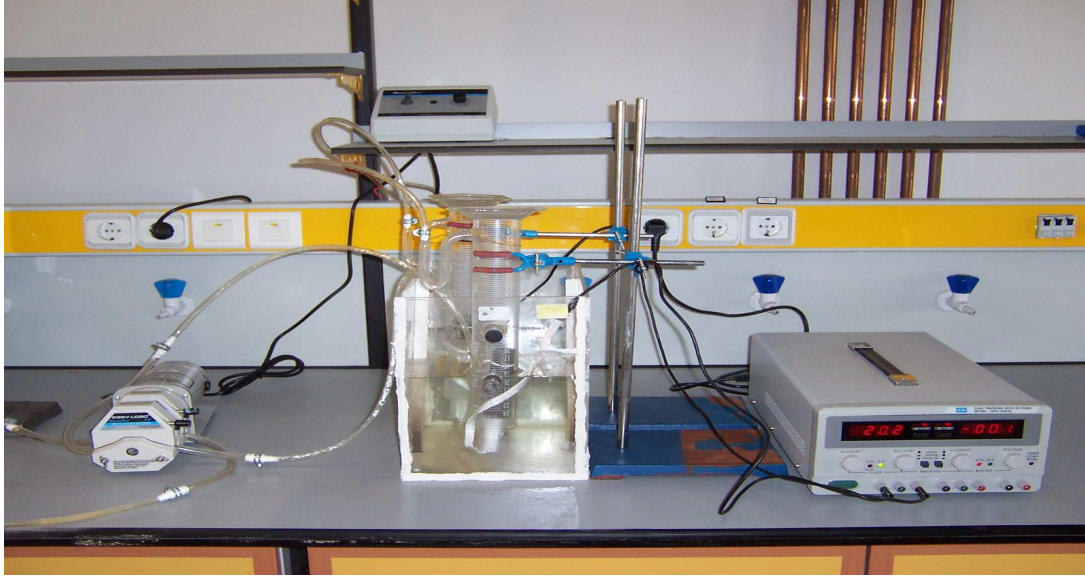
Şekil 4.1'de elektroliz düzeneği gösterilmiştir. 20 lt 'lik cam kaba % 10 KOH elektrolit konulan 15 lt elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrolit sirkülasyonu 1200 ml/dak ayarlanmıştır. Pompanın (Masterflex) iki sirkülasyon başlığı mevcuttur. Pompanın debi ayarı tüm deneylerde 1200 ml/dak olarak sabit tutulmuştur. Pompanın debi ayarını değiştirmek mümkündür. 16.4 V Laboratuar DC güç kaynağı (6PC-3060 D) kullanılarak yeterli basınçta H₂ ve O₂ gazları elde edilerek bütün deneylerde aynı şekilde kullanılmıştır. Gazların biriktirilmesi ve sisteme verilmesi için 700 ml'lik 30 cm boyunda iki tüp kullanılmıştır.

4.1.2 Elektrolit Düzeneği

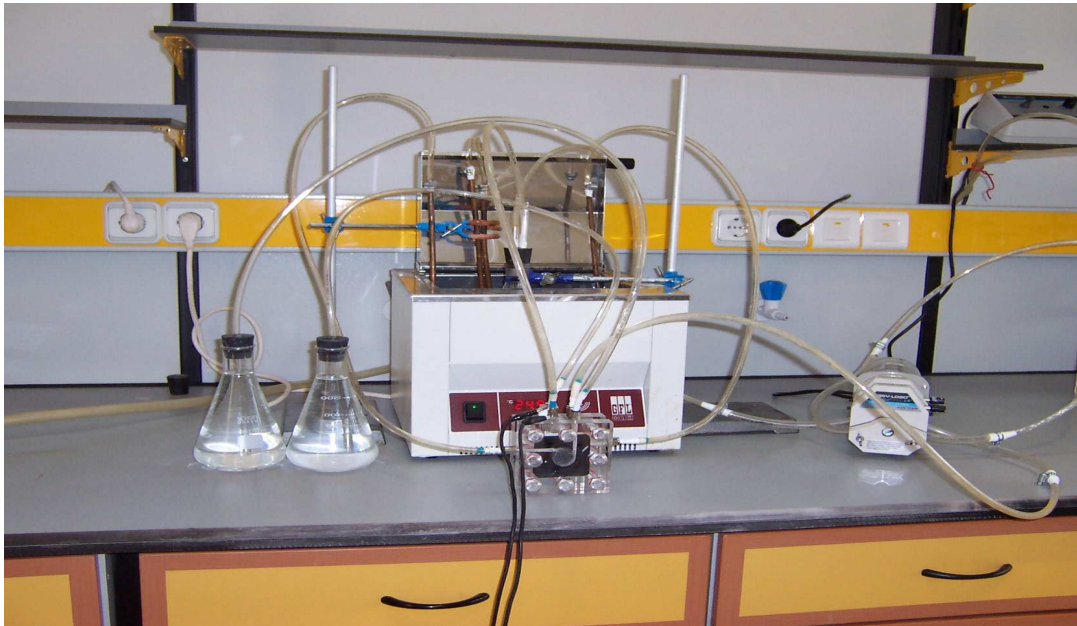
Şekil 4.2'de elektrolit düzeneği gösterilmiştir. Elektrolit haznesi olarak 1000 ml cam Erlenmayer, elektrolit sıcaklığını kontrol etmek için civalı termometre Erlenmayerin içine sabitlenmiştir. Hidrojen ve oksijen gazlarının sıcaklığını ayarlamak için 6x9 mm çapında bakır borular GFL Su Banyosu

içine yerleştirilerek tepkime öncesinde gazların ve elektrolitin sıcaklığını artırmak ve sabitlemek için kullanılmıştır.

Atık gazları sistemden uzaklaştırmak için 6x8 mm çapında poliüretan borular ve atık gazlardaki kabarcık çıkışını gözlemek için iki 500 ml cam Erlenmayer kullanılmıştır.



Şekil 4.1 Elektroliz deney düzeneği



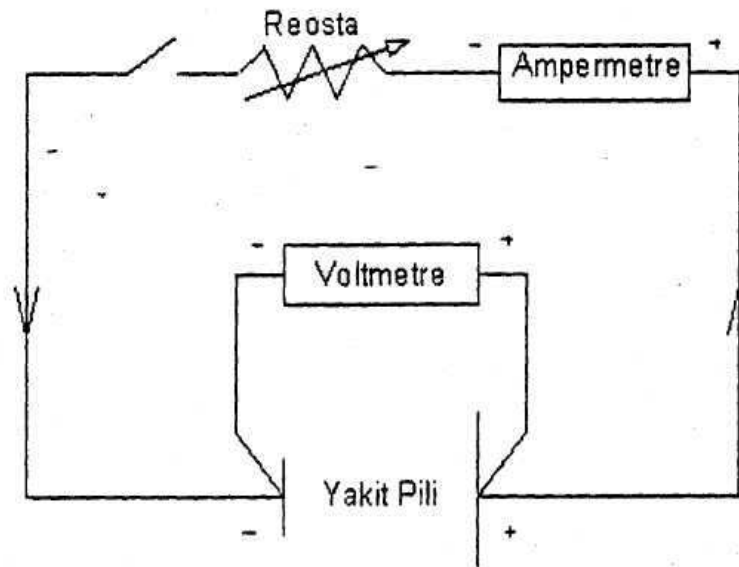
Şekil 4.2. Elektrolit deney düzeneği

4.1.3 Ölçüm Düzeneği

Yakıt pilinde akım (mA) ve voltaj (mV) ölçümlerini almak için iki tane dijital APPA-109 (True RMS) multimetre kullanılmıştır. Sistemde yük yüklemek için 130 ohm ve 8.5 ohm'luk iki tane ayarlı direnç (reosta) şekil 4.3'te kullanılarak akım-voltaj değerleri bilgisayara kayıt edilmiştir. Şekil 4.4'te ölçüm alma düzeneğini şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.3. Ölçüm alma deney düzeneği

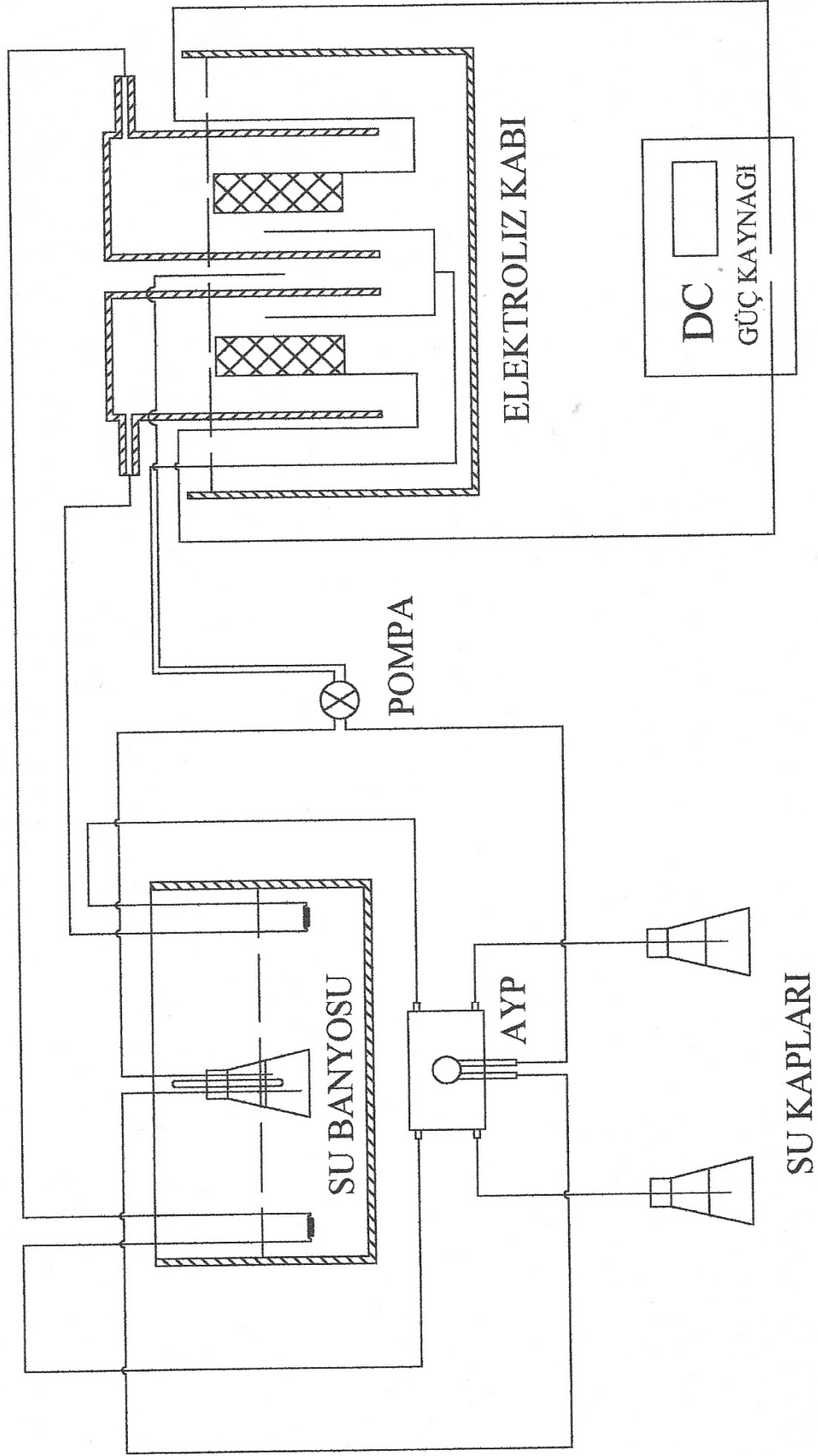


Şekil 4.4 Pili ve elektrik devresinin şematik görünümü [Sarı 2001].

Şekil 4.5'de deney düzeneğinin toplu görünümü ve şekil 4.6'da deney düzeneğinin toplu şematik görünümü ile deney düzeneği daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5 Deney düzeneğinin toplu görünümü



Şekil 4.6 Deney düzeneğinin toplu şematik görünümü

4.2 Elektrot Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

Elektrotlar Cr-Ni elek teli taban malzemesi üzerine iki tabakalı olarak hazırlanmıştır. Literatür çalışmaları referans alınarak bütün elektrotlar aşağıdaki orana bağlı kalınarak,

1. difüzyon tabaka; % 65 karbon % 35 PTFE % 25 amonyumbikarbonat ve 2. aktif tabaka; % 79 karbon %21 PTFE % 25 amonyumbikarbonat katalizör ve kerosen sadece 2. tabaka olan aktif tabakada kullanılmıştır.

Nikel-Krom (Ni-Cr) Elek Teli : Elektron toplayıcı ve elektrot desteği (altlık) olarak kullanılmak üzere 0.18 mm kalınlığında ve 297 μ göz açıklığında Ni-Cr elek teli kullanıldı.

PTFE (Polytetrafluoroetilen) : Elektrot tabakasında sıvı geçirgenliğini ayarlama ve gerekli dayanımı sağlamak için bağlayıcı olarak (AlgoflonD60A-Ausimont) çözeltisi kullanıldı. PTFE miktarı elektrotun gözeneklilik, iletkenlik, ve hava geçirgenliği gibi özelliklerini etkiler.

PTFE'lerin elektrotlarda elektrokimyasal olarak aktivitesi yoktur. Gaz taşınması ve elektrotun mekanik dayanımı için gereklidir aynı zamanda hidrofobik karakteri değiştirir [Gülzow *et.al* 2002]

Amonyumbikarbonat $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$: Elektrotlarda gaz difüzyonunu sağlamak için dolgu malzemesi olarak (Merck 101131) kullanılmıştır. 80 °C'de buharlaşmaya başlar.

Vulkan XC-72 Karbon : Yüzey alanı 254 m²/g veya partikül boyutu 300 A° metalsi özellik gösteren kimyasal elementtir. Diğer karbon ise, Pt katalizör karbona emdirilmiş (% 10 Pt/Charcoal Activated-Merck 807339) olarak kullanılmıştır.

Heptan : Malzeme karışımını sağlayan çözücü (Merck 104365) olarak kullanılmıştır.

Ksilen (Xylene) : Aktif tabakay ile difüzyon tabakaya yapıştırılmak (Merck 1,08685) için kullanılmıştır.

Kerosen : Aktif tabakada % 2, % 5 ve % 15 oranında kerosen (DI 16306CI) ile heptan ikinci kurutma esnasında kullanılmıştır. Aktif tabakada % 2 kerosen - % 98 heptan optimum değer olarak diğer deneylerde kullanılmıştır. Aktif tabakanın difüzyon tabakaya rahatlıkla yapışmasını sağlamıştır.

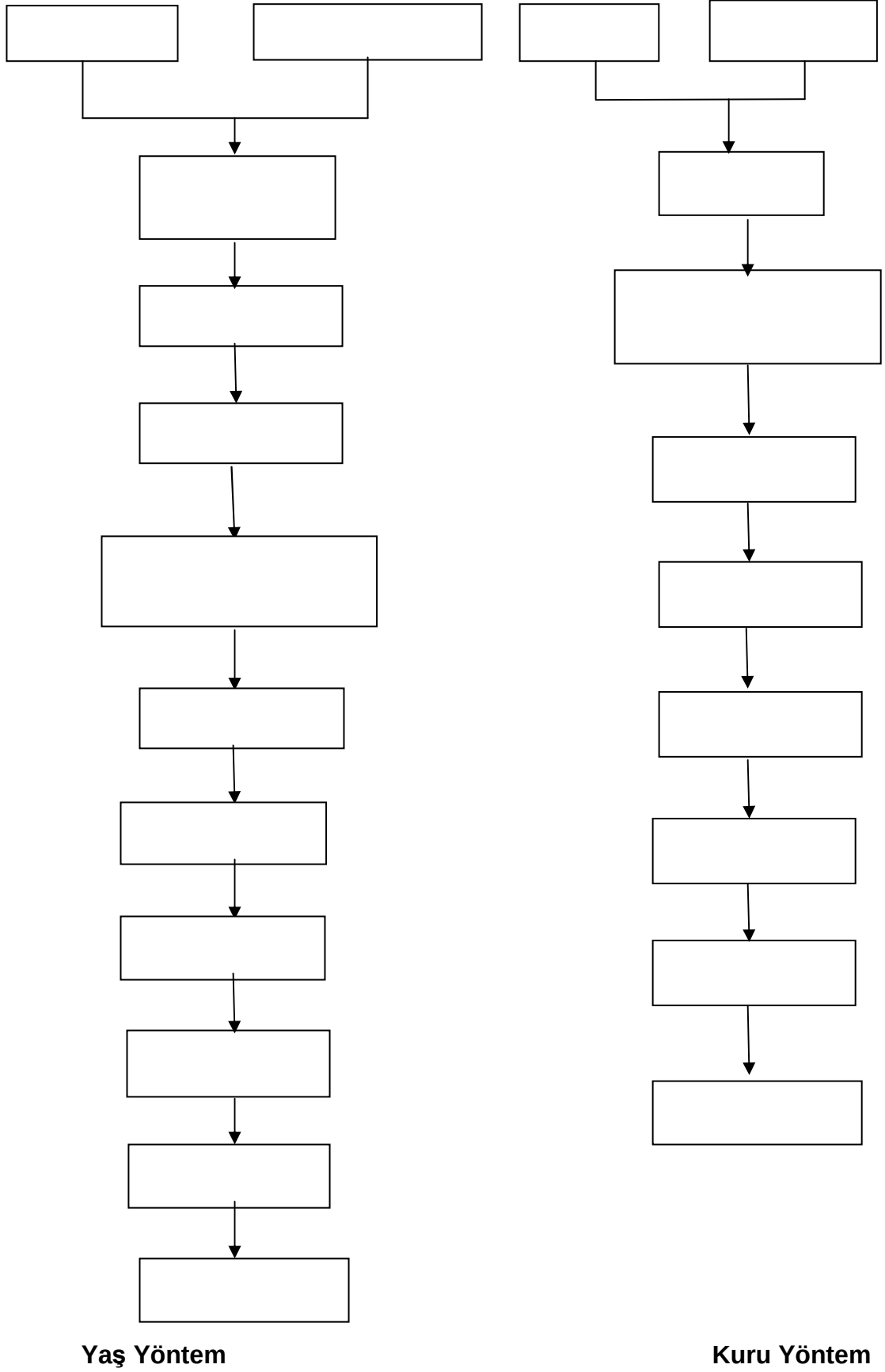
Potasyum Hidroksit (KOH) : Elektrolit çözeltisi hazırlanmasında KOH pelletleri (Merck 105012) kullanılmıştır.

4.3 Elektrotların Hazırlanması

Elektrotlar PTFE'nin sıvı ya da kuru olmasına göre yaş veya kuru yöntem olarak isimlendirilir. Deneylerde PTFE (sıvı) olarak kullanıldığı için yaş yöntem (rolling metot) veya yaş açma yöntemi ile elektrotlar hazırlanmıştır. Deneylerde Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki akış şemalarındaki işlem basamaklarını takip etmiştir. Alkali yakıt pili ünitesinde elektrotlar test edilmiştir.

4.3.1 Yaş Yöntemle Elektrot Hazırlama

Yaş elektrot açma yönteminde PTFE sıvı olarak kullanılır ama hesaplamalarda % PTFE kaçlık ise onun üzerinden kuru ağırlığı hesaplanarak deneylerde kullanılmıştır. Yaş yöntemle elektrot hazırlama karışımların hazırlanması, presleme ve fırınlama işlemi olmak üzere üç başlık altında toplanmıştır.



Şekil 4.6. Yaş ve Kuru açma yöntemleri akış diyagramı [Kivisaari 1992].

4.3.1.1 Karışımların Hazırlanması

130 ml ve 50 ml beherlere öncelikle PTFE (% 60'lık teflon çözeltisi) miktarı tartılmıştır. PTFE'nin üzerine behere saf su ilave edildikten sonra yaklaşık 5 dakika 600 dev/dak oda sıcaklığında karışmaları sağlanır.

Difüzyon tabaka için; karbon (Vulkan XC-72 yüzey alanı 254 m²/g) ve amonyumbikarbonat ((NH₄)HCO₃) ve aktif tabaka için ise; karbon ve katalizör (Pt) ve amonyumbikarbonat tartılarak iki kaptaki teflon ve saf su karışımına azar azar ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda toplam karışım 600 dev/dak oda sıcaklığında 25 dakika kadar daha karıştırmaya devam edilmiştir.

1. Kurutma : 60-75 °C sıcaklık aralığında karışımdan suyun buharlaşması ve karışımın homojen olarak kuruması sağlanır. Kurutma işlemi suyun tamamen buharlaşana kadar devam eder. 1. kurutma sonucunda karışım toz haline gelmiştir.

2. Kurtma : 1. kurutmadan elde edilen karışıma 40 ml heptan ve kerosen belirli oranlarda ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda 300 dev/dak oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. 60-75 °C sıcaklık aralığında karışımdan kısmen heptan ve kerosenin buharlaşması ve karışımın homojen olarak karışması sağlanır. Bu aşamada tam kurutma olmadan hamur kıvamına gelene kadar homojen olarak karıştırılmıştır. Karışım hamurları açılmadan önce 10 dakika cam bagetle ezilerek hamurun birbirine yapışması ve heptanın bir miktar daha uzaklaşması sağlanır. Hamurlar anot ve katot için eşit olarak tartılır. Altlık olarak kullanılan Cr-Ni elek teli saf su ile temizlenerek kurutulmuştur. Hamurlar elek teli üzerine alüminyum merdane ile yuvarlanarak (yaş açma yöntemi) açılmıştır. Önce gaz difüzyon tabakası açılır. Aktif tabaka hamuru da aynı şekilde gaz difüzyon tabakasının açılmasından hemen sonra (eş zamanlı) gaz difüzyon tabakası üzerine açılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Aksi halde iki tabaka arasında yapışmama veya difüzyon tabakasında çatlama sorunu ile karşılaşılabilir.

4.3.1.2 Presleme İşlemi

Elektrotun pres kalıbına yapışmasını önlemek için alüminyum folyo arasına elektrot koyarak presleme işlemi yapılır. 16 cm^2 'lik alana 800 kg'lık bir presleme işlemi uygulanmıştır. Böylece cm^2 alan başına 50 kg'lık bir basınç uygulamıştır. Presleme işlemi elektrotların çatlama özelliğini ortadan kaldırmıştır. Presleme süresi 5 dakika da aynı basınçta üç defa tekrarlanmıştır. Elektrotların alüminyum folyoya yapışmışsa alüminyum silindir ile birkaç defa elektrot hamurunun üzerinden geçirilerek yüzey düzeltilmiştir.

4.3.1.3 Fırınlama İşlemi

Elektrotlar fırında $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika bekletilmiştir. Bu esnada $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de amonyumbikarbonat $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ve heptanın elektrot hamurundan buharlaşması sağlanarak gözenekli yapının oluşması ilk safhasıdır. Elektrotların bazen bu aşamada çatladığı da görülmüştür. $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika da bekletildiğinde kalan heptanın da buharlaşması sağlanır. Bu sıcaklıkta maksimum buharlaşma ve kütle kayıpları oluşmuştur. Elektrot yapısının daha da gözenekli hale gelmesi sağlanmıştır. Fırınlama işlemi sinterlenme olarak da isimlendirilmektedir. Elektrotlar 16 cm^2 elek teli üzerine kalınlığı 1,02-1,64 mm aralığında hazırlanmıştır.

5. ALKALİ YAKIT PİLİ BAŞARIM DEĞERLENDİRMESİ

Bu bölümde teflon katkılı iki tabakalı elektrotlar alkali yakıt pili düzeneğinde test edilmiştir. PTFE'nin (Polytetrafluoroethylene) durumuna bağlı olarak yaş ve kuru yöntemle elektrotlar hazırlanabilir. Deneylerde yaş yöntemle elektrotlar hazırlanmıştır. Açık devre voltajı ile akım (mA)-volt (mV) değerleri ölçülmüştür.

Elektrotlar Cr-Ni elek teli üzerine açılan birinci tabaka difüzyon ve ikinci tabaka aktif tabaka olarak üretilmiştir. Difüzyon ve aktif tabaka eş zamanlı olarak açılmıştır. Karışım oranları Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Deneylerde difüzyon tabasındaki malzeme oranı, Kivisaari *et. al.* (1990) tarafından rapor edildiği yöntemle; difüzyon tabaka % 65 karbon, % 35 PTFE (kuru), %25 (NH₄)HCO₃ ve aktif tabaka % 79 karbon, % 21 PTFE (kuru), %25 (NH₄)HCO₃ oranları literatür çalışmaları dikkate alınarak deneylerde sabit alınmıştır. Elektrotlar 1.25 ve 1.75 mg/cm² değişik miktarlarda platin katalizörlü ve 1.02-1.64 mm aralığındaki kalınlıklarda hazırlanmıştır.

Alkali yakıt pili düzeneğinde % 30 KOH elektrolit pil ünitesinde ve % 10 KOH elektroliti ise düzeneğinde H₂-O₂ üretiminde kullanılmıştır. A6-K6 elektrotları deneyinde ve sonrasında sadece 40 °C sıcaklıkta test edilmiştir. Elektrolit sıcaklığının düşük olması ile elektrolit taşıyan boruların daha çok deneyde kullanılmasına imkan yaratılmıştır.

Yapılan bir seri deney sonucunda katottaki kataliz miktarının pil başarımı üzerindeki etkisinin, beklenildiği gibi daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu, elektrot maliyetinin, katot ve anot kataliz miktarları üzerinde çalışılarak optimize edilebileceğini göstermektedir.

Özgül güç yoğunluğu (mW/mg)-akım yoğunluğu (mA/cm²) pil başarımı olarak isimlendirilmiştir. Katalizör miktarı ve sıcaklık artışı ile başarım önemli ölçüde artmıştır. İç direnç ise sıcaklık artışı ile azalmıştır.

Tablo 5.1 Çift katlı, teflon bağlı karbon gaz difüzyon elektrotlarının katkılanma oranları [Kivisaari *et. al.* 1990]

Elektrot No	Tabakalar	Karbon (%)	PTFE (%)	(NH ₄)HCO ₃ (%)	Pt (mg/cm ²)	Kalınlık (mm)	
A1-K1	D.T	65	35	25	1.25	A	K
	A.T	79	21	25		1.27	1.41
A4-K4	D.T	65	35	25	1.25	A	K
	A.T	79	21	25		1.30	1.52
A5-K5	D.T	65	35	25	1.25	A	K
	A.T	79	21	25		1.60	1.64
A6-K6	D.T	65	35	25	1.25	A	K
	A.T	79	21	25		1.22	1.15
A7-K7	D.T	65	35	25	1.75	A	K
	A.T	79	21	25		1.20	1.35
A8-K8	D.T	65	35	25	1.25	A	K
	A.T	79	21	25		1.08	1.02
A9-K9	D.T	65	35	25	1.75	A	K
	A.T	79	21	25		1.53	1.29
A10-K10	D.T	65	35	25	1.25	A	K
	A.T	79	21	25		1.40	1.20
A11-K11	D.T	65	35	25	1.75	A	K
	A.T	79	21	25		1.20	1.10

D.T : Difüzyon Tabaka, **A.T** : Aktif Tabaka, **A** : Anot **K** : Katot
NH₄HCO₃ : Amonyum bikarbonat, **PTFE** : Polytetrafluoroetilen

5.1 Açık Devre Voltajı

Hazırlanan elektrotların açık devre voltajı olan 1.23 V teorik değerine yaklaştırmayı amaçlanmıştır. Tablo 5.1'deki elektrotların oranlarına bağlı olarak elektrotların çaprazlamaları da yapılmıştır. Örneğin, A11 (1.75)-K10 (1.25) elektrotlarının katalizör miktarları farklı olarak aynı pilde anot ve katot olarak kullanılmıştır.

Tablo 5.2 Açık devre voltajları

Elektrotlar	Açık Devre Voltajı (40 °C)
A1-K1	1019
A4-K4	1021
A5-K5	1022
A6-K6	1016
A6-K7	1007
A7-K6	1051
A8-K8	1021
A9-K9	1046
A11-K10	1036
A10-K11	1034

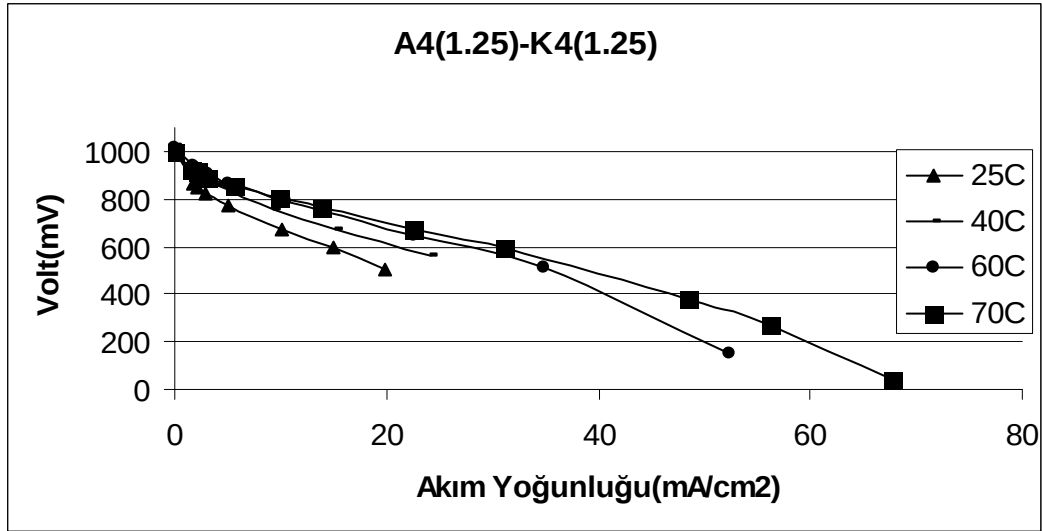
Çift katlı karbon elektrotlarını hazırlayan Ergül (1995) tarafından 25 °C’de 956 mV, Han (1998) tarafından 953 mV ve Sarı (2002) tarafından 40 °C sıcaklıkta 1024-1030 mV aralığında açık devre voltajı olarak ölçmüşlerdir. Yapılan deneylerde Tablo 5.1’de görüldüğü gibi 1007-1051 mV aralığında açık devre voltajı ölçülmüştür. A7-K6 elektrotlarının 40 °C sıcaklık deneyinde en yüksek 1051 mV açık devre voltajı ölçülmüştür. En iyi açık devre voltaj Sarı (2002) tarafından bildirilen değerden 21 mV daha yüksek ölçülmüştür.

5.2 Sıcaklığın Pil Performansına Etkisi

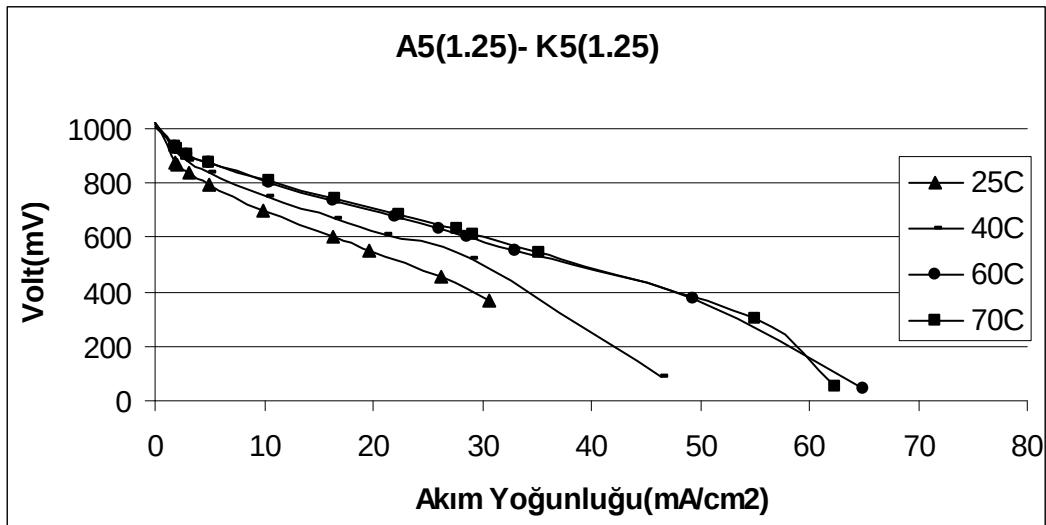
Şekil 5.1’de A4-K4 nolu elektrot için volt-akım yoğunluğu eğrisinin 25, 40, 60 ve 70 °C ’lerde sıcaklıkların değişimleri vermiştir. Sıcaklık artışı ile performansın arttığı görülmüştür. Dolayısı ile direncinin azaldığını da söyleyebiliriz.

Anotta ve katotta 1.25 mg/cm² Pt katkılandırılmış olan A4-K4 ve A5-K5 elektrotları % 30 KOH elektrolit pil performans değerleri ölçülmüştür. Elektrotların hazırlanmasındaki tek fark aktif tabakayı difüzyon tabakaya yapıştırmak için kullanılan kerosen miktarlarıdır. A4-K4 elektrotları için % 15

kerosen- % 85 heptan, A5-K5 elektrotlari için % 5 kerosen- % 95 heptan oranları kullanılarak iki tabakanın rahatlıkla yapışmaları sağlanmıştır.



Şekil 5.1 A4-K4 elektrotlarının farklı sıcaklıklarda performans ilişkisi



Şekil 5.2 A5-K5 elektrotlarının farklı sıcaklıklarda performans ilişkisi

Sıcaklık çalışma voltajı ve akım yoğunluğuna olumlu katkıda bulunmuştur. Elektrokimyasal polarizasyonunu azalmıştır. Pratik olarak alkali yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı sınırlamaları 60-80 °C aralığındadır [Kordes and Olivera 1988, Han 1998].

Clark *et. al.* (1965) tarafından alkali yakıt pili 50-70 °C sıcaklık aralığında 50 mA/cm²'de 3 mV/°C olduğunu göstermiştir. Sonraki ölçümlerde, McBreen *et. al.* (1980) 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sıcaklık sabiti aşağıdaki ifadelerde düşük sıcaklıktan daha küçük olduğunu % 50 KOH ile (289 cm² aktif alanlı, karbonla yapılmış Pd anot ve Pt katot) H₂/hava yarı pilde göstermiştir.

$$V_t(\text{mV}) = 4.0(T_2 - T_1) \quad T \leq 63 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ve $V_t(\text{mV}) = 0.7(T_2 - T_1) \quad T > 63 \text{ } ^\circ\text{C}$

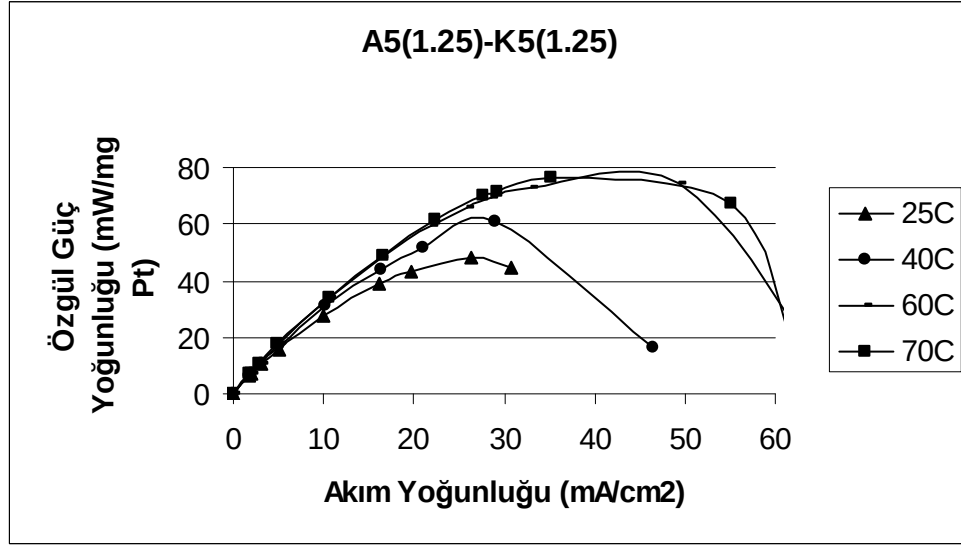
Düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığının üzerinde $\cong 70 \text{ } ^\circ\text{C}$) çalıştırılması ile alkali yakıt pilleri makul bir performans sergiler. Çünkü, bu KOH çözeltisinin iletkenliği düşük sıcaklıkta nispeten yüksektir. Örneğin, 70 °C'de çalışmak için dizayn edilen alkali yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldüğünde güç değeri azalacaktır [Fuel Cell Handbook 2000].

5.3 Özgül Güç Yoğunluğu

Alkali yakıt pilinin diğer teknolojilerle rekabet edebilmesi için özgül güç yoğunluğunun (mW/mg)–akım yoğunluğu (mA/cm²) değerlerinin yüksek olmasına karşın maliyetinin mümkün olduğunca azaltılmalıdır. Bu alanda araştırmalar ve geliştirmeler devam etmektedir.

5.3.1 Özgül Güç Yoğunluğuna Sıcaklık Etkisi

Şekil 5.3'te özgül güç yoğunluğu–akım yoğunluğu eğrisinin 25, 40, 60 ve 70 °C 'lerde sıcaklıkların değişimleri verilmiştir. Sıcaklık artışı ile çalışma aralığı yaklaşık parabolik olarak değiştiği görülmüştür. Çalışma aralığının artması alkali yakıt pilinin çeşitli sistemlerde kullanılabileceğini gösterir.

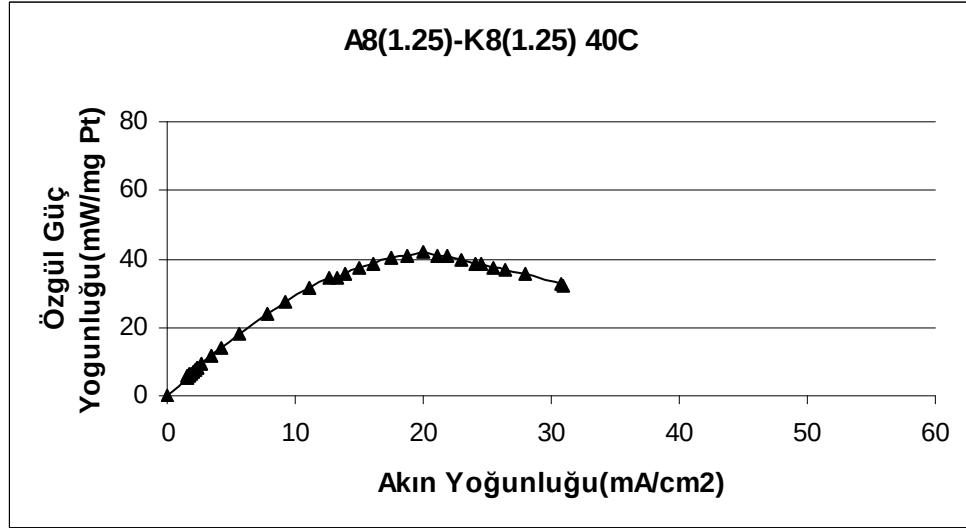


Şekil 5.3. A5-K5 elektrotlarının özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ve sıcaklıklar arasındaki ilişki

5.3.2 Özgül Güç Yoğunluğuna Katalizör Etkisi

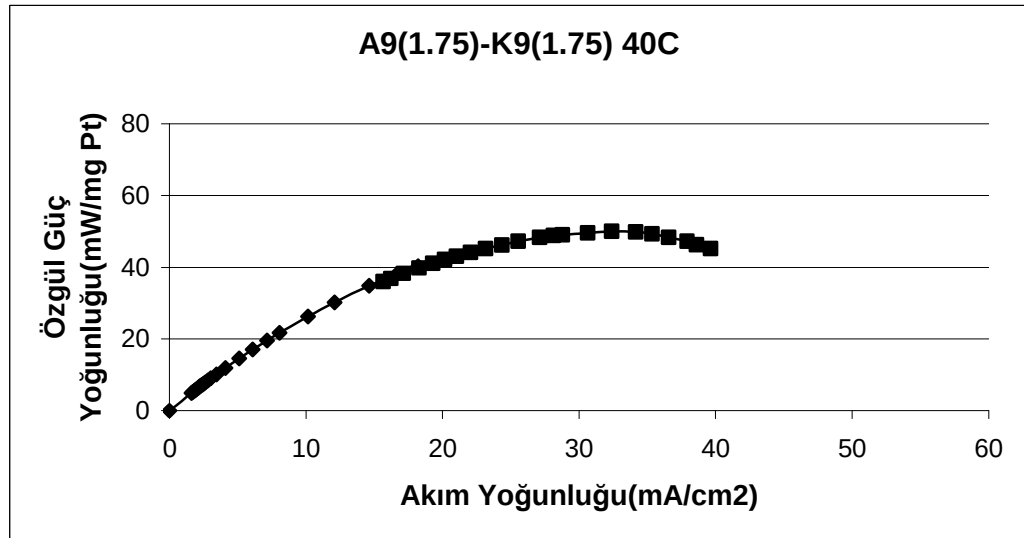
Önceki bölümde Tablo 5.1’de gösterilen elektrotlarda katalizör miktarları 1.25 ve 1.75 mg/cm² Pt gibi çeşitli değerlerde kullanılmıştır. Sonraki deneylerde hazırlanan elektrotlar 40 °C’de sıcaklık sabit tutularak % 30 KOH elektrolit konsantrasyonunda test edilmiştir.

Alkali yakıt pilinde elektrotların maliyetini belirleyen en önemli malzeme kuşkusuz katalizörün maliyetidir. Bunun yanında elektrotlarda kullanılan malzemeler; karbon, PTFE, amonyumbikarbonat heptan ve kerosen kullanma miktarlarındada optimum değerlere ulaşarak elektrot maliyetini en aza indirmek hedeflenmektedir. Şekil 5.4’te yapılan deneylerde anotta ve katotta aynı oranda katalizör kullanılarak hazırlanan A8-K8 elektrotlarına ait özgül güç yoğunluğu–akım yoğunluğu 40 °C’deki grafiği verilmiştir. Grafik yakaşık parabolik bir eğri şeklinde ilerlemiştir. A8-K8 elektrotunun anot ve katottunda aynı oranda 1.25 mg/cm² Pt katalizör içermektedir.

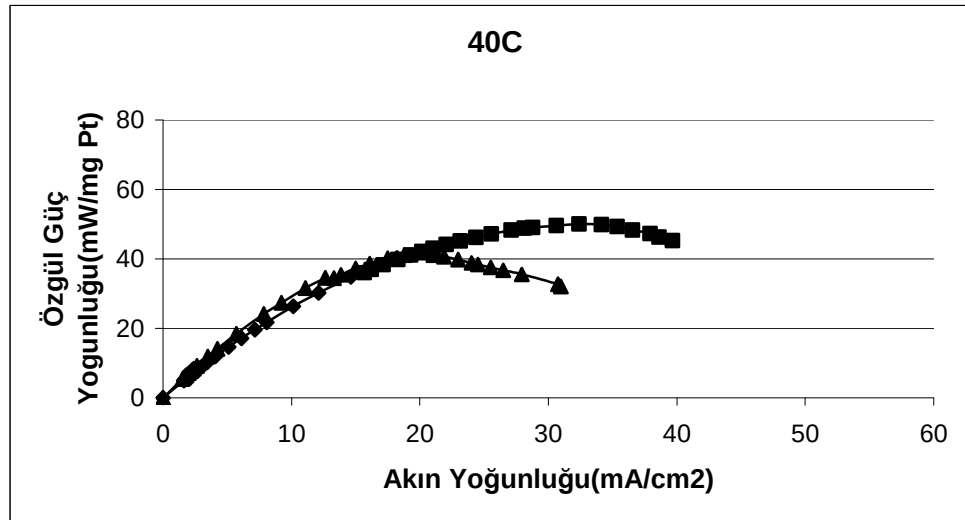


Şekil 5.4 A8-K8 elektrotların sabit sıcaklıkta özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkisi

Şekil 5.5'te A9-K9 elektrotlarına ait özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu 40 °C'deki grafiği verilmiştir. Şekilde A8-K8'deki gibi yaklaşık parabolik bir eğri şeklinde ilerlemiştir. A9-K9 elektrotları anot ve katottunda aynı oranda 1.75 mg/cm² Pt katalizör içermektedir. Katalizör miktarının artmasının etkisi incelenmiştir.



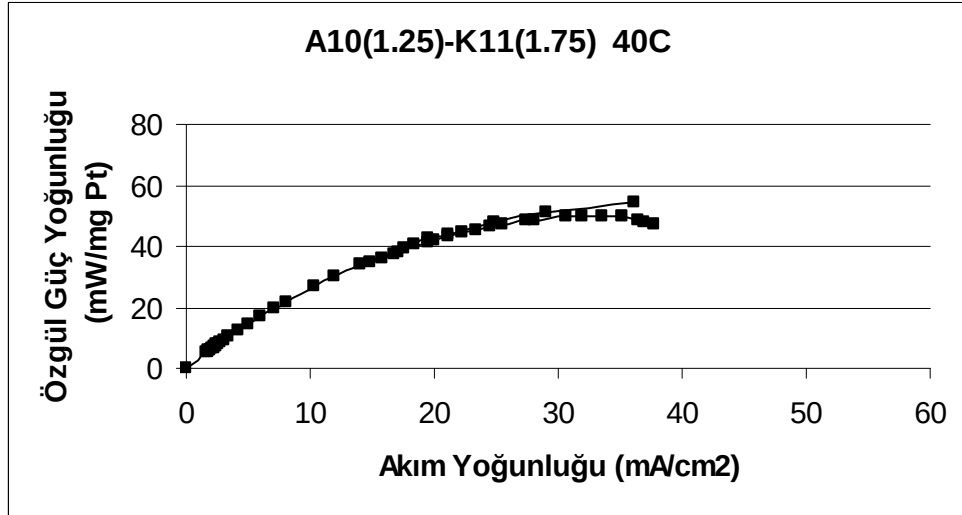
Şekil 5.5. A9-K9 elektrotların sabit sıcaklıkta özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkisi



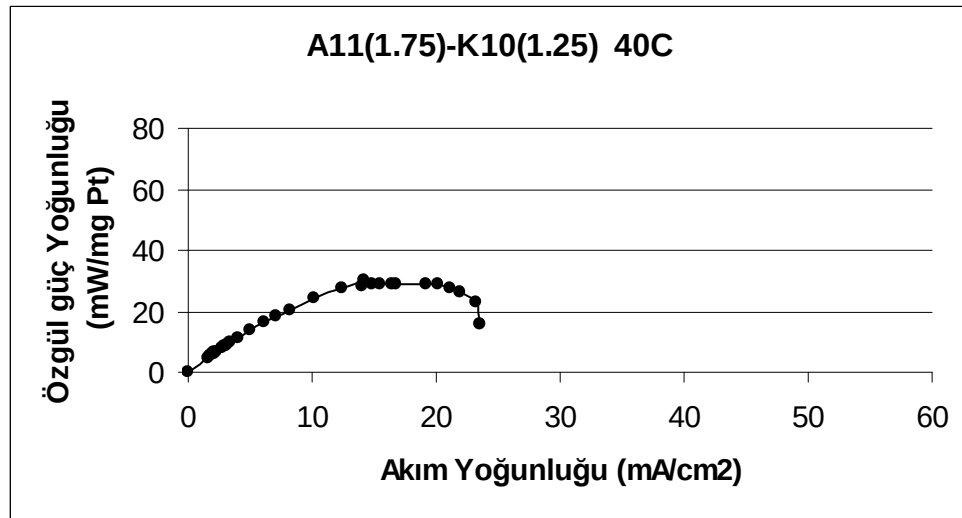
Şekil 5.6 A8-K8 ve A9-K9 sabit sıcaklıkta elektrotlarının özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkileri

A8-K8 ve A9-K9 elektrotları özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkileri karşılaştırıldığında A9-K9 elektrotları A8-K8 elektrotlarından daha iyi bir çalışma aralığı sergilemiştir. Bu sonuç kullanılan katalizör miktarının artması ile daha iyi özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Kordes *et.al* (1999) tarafından rapor edildiği üzere pil potansiyeline katot anottan daha yüksek pil potansiyeli sergilediği görülmüştür. Anot ve katot potansiyellerinin birleşiminden pil potansiyeli oluşmaktadır. Sadece anot ve katot kullanılarak yarı-pil deneyleride yapılmaktadır. Deneylerde anot ve katot birlikte kullanılmıştır.

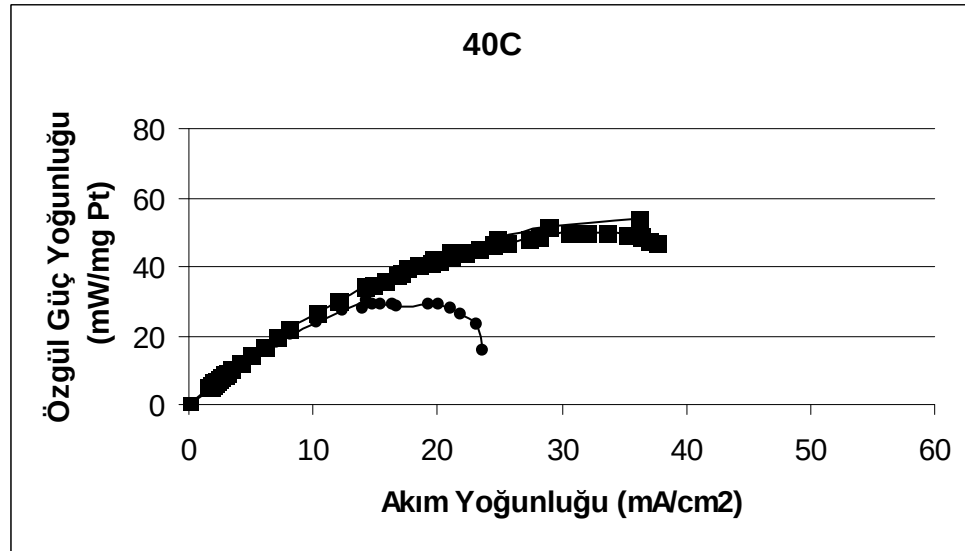
Yapılan deneylerde anotta ve katotta farklı oranda katalizör kullanılarak hazırlanan Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da A10-K11 ve A11-K10 elektrotlarına ait özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu 40 °C'deki grafiği verilmiştir. A10 (Anot :1.25 mg/cm²) ve K11 (Katot :1.75 mg/cm²) elektrotları farklı oranda katalizör miktarları içermektedir. Anot ve katot elektrotları çaprazlanarak birer defa kullanılarak deneyler yapılmıştır. A10-K11 ve A11-K10 elektrotları aynı ortam şartlarında üretilmiştir.



Şekil 5.7 A10-K11 elektrotların sabit sıcaklıkta özgül güç-akım yoğunluğu ilişkisi



Şekil 5.8 A11-K10 elektrotların sabit sıcaklıkta özgül güç-akım yoğunluğu ilişkisi



Şekil 5.9 A10-K11 ve A11-K10 elektrotlarının sabit sıcaklıkta özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu ilişkisi

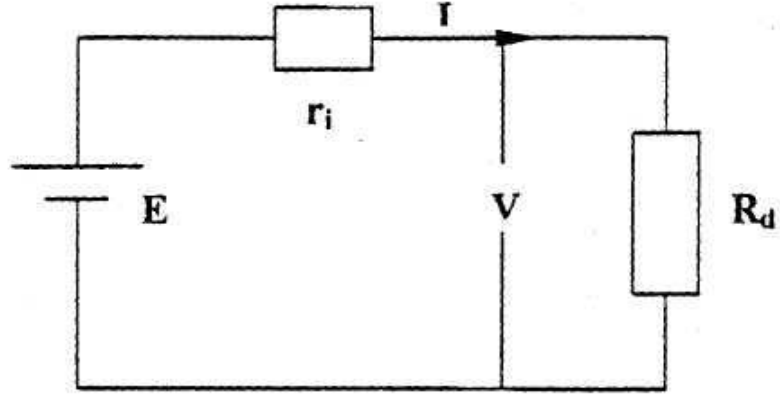
Şekil 5.10'da A10-K11 elektrotlarının A11-K10 elektrotlarına göre özgül güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiğinin çalışma aralığı daha fazla olduğu görülmüştür. A10-K11 ve A11-K10 elektrolarında toplam kullanılan katalizör miktarları aynı kullanılmıştır. Fakat, A10-K11 elektrotlarının sonuçları daha başarılı olmuştur. Bu sonuçlar referans alındığında katottun anota göre pil başarımında daha etkili olduğunu kanıtlamıştır.

Anot katalizör miktarı sonraki deneylerde azaltma yoluna gidilmiştir. 1.75 mg/cm² 'den azaltılarak 1.25 mg/cm² kadar azaltıldığında pil başarımının pek etkilenmediği görülmüştür. Yapılan deneylerde katalizör miktarı açısından A10-K11 elektrotlarındaki değerler (Anot: 1.25 mg/cm² ve Katot: 1.75 mg/cm²) optimum olarak alınmıştır.

5.4 Yakıt Pili İç Direnci

Yakıt pilinde I-V grafiğinin eğimi sabit değildir. Eğrinin farklı olmasında sıcaklık, malzeme, elektrolit v.s. etkili olmaktadır. Yakıt pilinde gerçekleşen bütün dirençlerin toplamı yakıt pili iç direncini verir.

Yapılan deneylerde karbon malzemelerin direnci sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.10 Yakıt pili iç direnci

Yakıt pili iç direnci (r_i), elde edilen gücün maksimum olduğu noktadaki dış direnç (R_d) değerine eşit alınarak bulunmuştur. Şekil 5.10'da gösterilen yakıt pili eşdeğer devresinde dış direnç üzerindeki güç ise,

$$P = I \times V \quad (5.1)$$

Bu denklemde ohm kanununda V yerine $I \times R_d$ değeri konulursa

$$P = I \times I \times R_d \quad (5.2)$$

$$P = I^2 \times R \quad (5.3)$$

ve akım yerinede ($E/(r_i + R_d)$) değeri alınırsa,

$$P = E^2 \times R_d / (r_i + R_d)^2 \quad (5.4)$$

5.4'de denklemin R'ye göre türevi alınıp sıfıra eşitlenirse 5.5 ve gerekli düzeltmeler yapılırsa 5.6 denklemi aşağıda elde edilmiştir.

$$dP/dR = E^2 \times (r_i + R_d)^2 - 2 \times (r_i + R_d) \times E^2 \times R_d / (r_i + R_d)^2 = 0 \quad (5.5)$$

$$E^2 \times (r_i + R_d)^2 = 2 \times (r_i + R_d) \times E^2 \times R_d \quad (5.6)$$

5.6 nolu denklemde gözenekte sadeleştirme yapılarak.

$$r_i + R_d = 2 R_d \quad r_i = R_d, P = P_{\max} \quad (5.7)$$

ifadesi elde edilir. 5.7 nolu denklemden gücün maksimum oluşu nokta yakıt pili iç direncinin dış dirence (yük) eşit olduğu sonucuna ulaşılmıştır [Sarı 2002].

Tablo 5.3 Elektrotların direnç değerleri

Elektrot No	40°C (V≈ 600mV)		70°C (V≈600m)	
	$r_i(\Omega)$	$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$r_i(\Omega)$	$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$
A1-K1	5,821	105,3		
A4-K4	8,874	75,9	5,997	112,6
A5-K5	5,821	105,3	4,171	146,2
A6-K6	5,442	110,62		
A7-K6	6,290	94,46		
A6-K7	4,989	120,76		
A8-K8	7,446	80,56		
A9-K9	5,447	110,28		
A11-K10	8,646	69,83		
A10-K11	5,358	111,34		

A6-K7 elektrotu 40 °C’de diğer elektrotlara nazaran en düşük direnç göstermiştir. Sıcaklık artar iken direncin azaldığı Tablo 5.3’te görülmektedir. Sıcaklığın artmasına rağmen direncin azalma nedeni elektrolit direncinin sıcaklıkla azalmasından kaynaklanmaktadır. İç direnç katalizör miktarının artmasına bağlı olarakta azalmaktadır. A10-K11 elektrotları A4-K4

elektrotlarından daha az direnç göstermiştir. Karbon elektrotlarda sıcaklık artışı ile direnç azalması beklenen bir durumdur. Yapılan deneyler iletken direncinin, iletkenin sıcaklığı ile değiştiğini göstermektedir. Metal elektrotların direnci sıcaklık arttıkça artarken, karbon ve elektrolitlerin dirençleri ise sıcaklık arttıkça azalır.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, alkali yakıt pilinin elektrot yapıları ve katalizör kullanımı üzerine araştırmalar yapılmıştır. Kullanılan malzemelerin (karbon (Vulcan XC-72), PTFE ve katalizör (Pt)), çalışma sıcaklığının, presleme basıncının pil performansı üzerine etkisi olduğu anlaşılmıştır. Literatür değerleri referans alınarak, difüzyon tabaka; % 65 karbon, % 35 PTFE ve bunların toplamının % 25'i amonyumbikarbonat, aktif tabaka; % 79 karbon, % 21 PTFE ve bunların toplamının % 25'i amonyumbikarbonat oranlarına bağlı kalınarak yaş açma yöntemi kullanılarak elektrotlar üretilmiştir. Elektrotlar 16 cm² yüzey alanına sahip olmasına rağmen aktif kullanım alanı (elektrolit ve gazlar ile temas alanı) 5 cm² ve kalınlıkları 1.02-1.64 mm aralığında hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, GYTE – Enerji Sistemleri Bölümü Laboratuvarı'ndaki H₂-O₂ tüpleri kullanılarak çalışan eski deney düzeneği modifiye edilmiş ve bir elektroliz düzeneği eklenerek H₂ ve O₂ gazlarının üretilmesi ve yakıt pile beslenmesi sağlanmıştır. Önceki düzeneğe, elektrolit sirkülasyonu valfler (açılır-kapanır) vasıtası ile yapılmaktaydı. Bir pompa düzeneğe eklenerek elektrolitlerin bu şekilde sirküle etmesi sağlanmış ve deney düzeneği daha kullanışlı hale getirilmiştir.

Yaş açma yönteminde çok tabakalı elektrotlar hazırlamada en sık karşılaşılan sorun tabakaların birbirine iyi yapışmaması sorunudur. Deneylerde elektrotlar katalizör tabaka (aktif tabaka) ve gaz difüzyon tabaka olmak üzere iki tabakalı olarak üretilmiştir. Ksilen ve kerosen aktif tabakada kullanılarak aktif tabakanın difüzyon tabakaya yapışmasını sağlamıştır. Kerosen aktif tabakanın ikinci kurutması esnasında % 2, % 5 ve % 15 oranlarında heptan ile birlikte kullanılarak denenmiştir. Aktif tabakada % 2 kerosen (% 98 heptan) kullanımının tabakalar arasındaki yapışma açısından optimum değer olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonra yapılan deneylerde bu optimum oran kullanılmıştır. 25, 40, 60 ve 70 °C'lerde yapılan deneylerle sıcaklık artmasıyla pil performansının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Pratik olarak alkali yakıt pillerinde çalışma sıcaklığı sınırlamaları 60-80 °C

aralığındadır (Kordesch and Olivera 1988, Han 1998). 25-70 °C çalışma aralığı alkali yakıt pili deneylerinin kıyaslamalarında kullanılabilecek deney aralığıdır.

Elektrotların hazırlamasında maliyeti önemli oranda belirleyen katalizör çeşitleri ve kullanılma miktarlarıdır. Deneylerde katalizör olarak karbona emdirilmiş platin (Pt) kullanılmıştır. Katalizörler oranları 1.25 ve 1.75 mg/cm² olarak alınmıştır. Katalizör miktarının artması pil performansını da artırmıştır. Katalizör anot ve katotta aynı ve farklı oranlarda kullanılarak etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneylerde A11(1.75)-K10(1.25) ve A10(1.25)-K11(1.75) elektrotlarının katalizör miktarı aynı olmasına rağmen A10(1.25)-K11(1.75) elektrotu daha yüksek performans göstermiştir.

7. ÖNERİLER

Bu çalışmalarda katalizör olarak platin kullanıldı. Katalizör elektrot maliyetini en önemli ölçüde etkilemektedir. Maliyeti azaltmak için tekli, ikili, üçlü ve bimetalik katalizörler kullanılmaktadır. Literatür çalışmalarında da katotun pil performansını önemli ölçüde belirlediğinin belirtilmesinden dolayı katotta ve anotta optimum miktarda katalizör kullanımını belirlemek için çalışmalar yapılmadı.

Elektrotların ömürleri de maliyet üzerinde söz sahibi olmaktadır. Şimdilerde en uzun ömürlü elektrotlar 15 000 saat civarındadır. Kullanılan malzemeler, elektrolit, sıcaklık, üretim tekniği v.b. etmenler elektrotların ömürlerini etkilemektedir. Elektrotların ömürleri üzerine çalışmalar yapılabilir.

Elektrotlarda reaksiyonun gerçekleştiği üç fazlı bölgeler ((katı (katalizör), sıvı (elektrolit) ve gaz (hidrojen, oksijen v.b.)) vardır. Üç fazlı bölgeler elektrot performansını belirler. Kullanılan gazlar yüksek saflıkta olmalıdır. CO₂ alkali elektrolitlerde çökeltme yaparak gözeneklerin tıkanmasına sebep olmaktadır. Bu etkiyi azaltmak için yüksek saflıkta hidrojen ve oksijen kullanılmalı yada CO₂ 'yi uzaklaştırmak için arıtma sistemi kullanılmalıdır. Bu durum ekstra maliyet getirmektedir. Fakat elektrotların ömürlerini artırmaktadır.

Gözenek boyutunun değişiminin pil performansına etkisi araştırılabilir. Gözenek boyutunu ölçen civalı porozimetre aletinden faydalanılabilir. Küçük gözenek boyutu (... < 0.1 µm) veya büyük gözenek boyutunun (... >0.1 µm) elektrotların dirençleri üzerine etkileri araştırılabilir. Elektrotlarda gözeneklerin küçük boyutlu olmasında reaktif gazların katalizörle teması veya gaz geçişi büyük ölçüde engellenmektedir. Gözeneklerin büyük boyutlu olması durumunda reaktif gazların bir kısmının reaksiyona girmeden uzaklaşması söz konusu olabilir. Gözenek boyutunu optimum olması için çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Acres G.J.K, J.C. Frost, G.A. Hards, R.J. Potter, T.R. Ralph, D. Thompsett, G.T Burstein, G.J Hutchhings (1997). "Electrocatalysts for Fuel Cells", *Catalysis Today* , **38**, 393-400.
2. Agel E., J. Bouet, J.F. Fauvarque (2001)."Characterization and Anionic Membranes for Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources* ,**101**, 267-274.
3. Ahn S., B.J.Tatarchuk (1997). "Fibrous Metal-carbon Composite Structures as Gas Diffusion Electrodes for use in Alkaline Electrolyte", *J Appl. Electrochem*, **27**, 9-17.
4. Ahuja V., R. Green (1998). "Carbone Dioxide Removal from Air for Alkaline Fuel Cells Operating with Liquid Hydrogen-A Synergitic Advange", *International Journal of Hydrogen Energy*, **23(2)**, 131-137.
5. Al-Saleh M.A., S. Gultekin, A.S. Al-Zakri, H. Celiker (1994). "Effect of Carbon Dioxide on the Performance of Ni/PTFE and Ag/PTFE Electrodes in an Alkaline Fuel Cell", *J Appl Electrochem*, **24**, 575-580.
6. Al-Saleh M.A., S. Gultekin, A.S. Al-Zakri, A.A.A. Khan (1996). "Steady State Performance of Copper Impregnated Ni/PTFE Gaz Diffusion Elektrode in Alkaline Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, **21(8)**, 657-661.
7. Appleby A.J (1993), Foulkes.fr Fuel Cell Handbook. Malabar, Florida: Krieger Publishing Company.
8. Atkins P., L. Jones (1998), Temel Fizik-2, Cilt 2, Çeviri editörü Prof. Dr. Esma Kılıç, Bilim Yayıncılık, Ankara.

9. Arico A.S., P. Creti, E. Modica, G. Monforte, V. Baglio, V. Antonucci (2000). "Investigation of Direct Methanol Fuel Cells Based on Unsupported Pt-Ru Anode Catalysts with Different Chemical Properties", *Electrochimica Acta* , **45**, 4319-4328.
10. Baldauf M., W. Preidel (1999). "Status of the Development of Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, **84(2)**, 161-166.
11. Beard B.C., P.N. Ross Jr (1990), *J. Electrochim. Soc.*, **137**, 336.
12. Beck F., P. Rüetschi (2000). "Rechargeable Batteries with Aqueous Electrolytes", *Electrochimica Acta* , **45**, 2467-2482.
13. Blomen L.J.M.J., M.N. Mugerwa (1993). Fuel Cell System. Plenum Press, New York.
14. Burchardt T., P. Guerec, E. Sanchez-Cortezon, Z. Karichev, J. H. Miners (2002). "Alkaline Fuel Cells: Contemporary Advancement and Limitations", *Fuel* , **81**, 2151-2155.
15. Brillas E., F. Alcaide, P.-L. Cabot (2002). "A Small-scale Flow Alkaline Fuel Cell for on-site Production of Hydrogen Peroxide", *Electrochimica Acta* , **48**, 331-340.
16. Brustein G.T., C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams (1997). "Aspects of the Anodic Oxidation of Methanol", *Catalysis Today*, **38**, 425-437.
17. Chartouni D., N. Kuriyama, T. Kiyobayashi, J. Chen (2002). "Metal Hydride Fuel Cell with Intrinsic Capacity" *International Journal of Hydrogen Energy* , **27**, 945-952.
18. Chatterjee A.K., M. Sharon, R. Banerjee (2003). "Alkaline Fuel Cell: Carbon Nanobeads Coated with Metal Catalyst over Porous Ceramic for Hydrogen Electrode", *Journal of Power Sources* , **117**, 39-44.

19. Choudhary T.V., D.W. Goodman (2002). "CO-free Fuel Processing for Fuel Cell Applications", *Catalysis Today*, **77**, 65-78.
20. Clark M.B., W.G. Darland, K.V. Kordesch (1965). *Electrochem. Tech.*, **3**, 166.
21. Ergül M.T.,L. Türker, İ. Eroğlu (1997). "An Investigation on the Performance Optimization of an Alkaline Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy* , **22(10/11)**, 1039-1045.
22. Escribano S., P. Aldebert (1995). "Elektrodes for Hydrogen /Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Solid State Ionics*, **77**, 318-323.
23. Fan C., D.L. Pirron, M. Rojas (1994), *J. Hydrogen Energy* ,**19**, 29.
24. Fuel Cell Handbook Fifth Edition, (2000). EG & G Services, Parsons, Inc. and Science Applications International Corporation for the U.S. Department of Energy.
25. Fuhrer O. (1997), "Theoretical and Experimental Investigations on Diffusion Gap Evaporators for the Regeneration of Electrolyte in Alkaline Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, **7**, 697-705.
26. Freund A., J. Lang, T. Lehmann, K. A. Starz (1997), "Improved Pt Alloy Catalysts for Fuel Cells", *Catalysis Today*, **27**, 279-283.
27. Garcia J.A., C.A. Ward, R.D. Venter, S. Ho (1997). "Determination of Internal Resistance and Electrocatalyst Utilization of Fuel Cells", *Journal of Power Sources* , **66**, 89-96.
28. Geeter E. D., M. Mangan, S. Spaepen, W. Stinissen, G. Vennekens (1999). "Alkaline Fuel Cells for Road Traction", *Journal of Power Sources* , **80**, 207-212.

29. Genies L., R. Faure, R. Durand (1998). "Electrochemical Reduction of Oxygen on Platinum Nanoparticles in Alkaline Media", *Electrochimica Acta* , **44**, 1317-1327.

30. Gülzow E., (1996). "Alkaline Fuel Cells: a Critical View", *Journal of Power Sources* , **61**, 99-104.

31. Gülzow E., M.Schulze, G.Steinhilber (2002). "Investigation of the Degradation of Different Nickel Anode Types for Alkaline Fuel Cells (AFC)", *Journal of Power Sources* , **106**, 126-135.

32. Hamnett A. (1997). "Mechanism and Electrocatalysis in the Direct Methanol Fuel Cell", *Catalysis Today*, **38**, 445-457.

33. Hamnet A. (1997). "Mechanism and Electrocatalysis in the Direct Methanol Fuel Cell", *Catalysis Today*, **38(4)**, 445-457.

34. Han E. (1998). Amelioration of Electrodes in Alkaline Fuel Cells, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

35. Han E., İ. Eroğlu, L. Türker (2000). "Performance of an Alkaline Fuel Cell with Single or Double Layer Electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy* , **25**, 157-165.

36. Hao B.R. (1972). Experimental Determination of Dynamic Characteristics of Hydrogen-Oxygen Fuel Cell Systems, Ph.Dissertation, The University of Michigan.

37. Hart D. (2000). "Sustainable Energy Conversion: Fuel Cells-The Competitive Option?", *Journal of Power Sources*, **86**, 23-27.

38. Hayden B.E. (1997). "The Promotion of CO Electro-Oxidation on Platinum-Bismuth as a Model for Surface Mediated Oxygen Transfer", *Catalysis Today*, **38**, 473-481.
39. Hirschenhofer J.H., D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett (1999). Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, Parsons Corporation.
40. Jalan V.M. (1980). US Patent 4, 202,934.
41. Jenseit W., A. Khalil, H. Wendet (1990), *J. Apl. Electrochem.*, **20**, 893.
42. Jo J.-H., S.-C. Yi (1999). "A Computational Simulation of an Alkaline Fuel Cell" *Journal of Power Sources* , **84**, 87-106.
43. Kenjo T. (1985), *Denki Kagaku* **53**, 957.
44. Kenjo T., N. Kakajima (1983). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1.
45. Kiros Y., S. Schwartz (2000). "Long-term Hydrogen Oxidation Catalysts in Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources* , **87**, 101-105.
46. Kivisaari J., J. Laminen, M.J. Lampinen, M. Viitanen (1990). "Preparation and Measurement of Air Electrodes of Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, (**32**), 233-241.
47. Kivisaari J. (1992). Preparation, Characterization and Modelling of Air Electrodes for Alkaline Fuel Cells, Ph.D. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
48. Kordesch K. (1982). Electrochemical Power Generation. International Symposium on Electrochemistry in Industry: New Directions, Plenum Press, New York.

49. Kordesch K., J.C.T. Oliveira (1988). "Fuel Cells: The Present State of the Technology and Future Applications, with Special Consideration of the Alkaline Hydrogen/Oxygen (Air) Systems" , *International Journal of Hydrogen Energy*, **13(7)**, 411-427.

50. Kordesch K. (1989). Fuel Cell R&D-toward a Hydrogen Economy. *Electric Vehicle Develop*, **8**, 25-26.

51. Kordesch K., G. Simader (1996). Fuel Cells and Their Applications, VCH Publishers Inc., New York.

52. Kordesch K, J. Gsellmann, M. Cifrain, S. Voss, V. Hacker, R. R. Aronson, C. Fabrian, T. Hejze, J. Daniel-Ivad (1999). "Intermittent use of a low-cost Alkaline Fuel Cell-Hybrid System for Electric Vehicles", *Journal of Power Sources* , **80**, 190-197.

53. Kordesch K., V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Frankhauser, M. Ortner, M. Muhr, R. R. Aronson (2000). "Alkaline Fuel Cells Applications", *Journal of Power Sources* , **86**, 162-165.

54. Köse F. (1996). Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sistemleri, Selçuk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Konya

55. Larminie J., A. Dicks (2001). Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons Ltd., England.

56. Lee H.-K.,J.-P. Shim,M.-J. Shim,S.-W. Kim,J.-S. Lee (1996). "Oxygen Reduction Behavior with Silver Alloy Catalyst in Alkaline Media", *Materials Chemistry and Physics*, **45**, 238-242.

57. Lee C.R.,S.G. Kang (2000). "Electrochemical Stability of Co-Mo Intermetallic Compound Electrodes for Hydrogen Oxidation Reaction in Hot KOH Solution", *Journal of Power Sources* , **87**, 64-68.

58. Lindstrom O., W. Lavers (1997). "Cost Engineering of Power Plants with Alkaline Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy* , **22(8)**, 815-823.

59. Matryonin V.I., A.T. Ovchinikov, A.P. Tzedilkin (1997). "Investigation of the Operating Parameters Influence on H₂-O₂ Alkaline Fuel Cell Performance", *International Journal of Hydrogen Energy* , **22(10/11)**, 1047-1052.

60. Matsuno Y., A. Tsutsumi, K. Yoshida (1997). "Improvement in Elektrode Performance of Three-phase Fluidized-bed Electrodes for an Alkaline Fuel Cell Cathode", *International Journal of Hydrogen Energy* , **22(6)**, 615-620.

62. McNicol B.D., D.A. Rand, K.R. Williams (1999). "Direct Methanol-Air Fuel Cell for Road Transportation.", *Journal of Power Sources*, **83**, 15-31.

63. McBreen J., G. Kissel, K.V. Kordesch, F. Kulesa, E.J. Taylor, E. Gannon and S. Srinivasan (1980). in Proceedings of the 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Volume 2, American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, NY, 886.

64. McLean G.F., T.Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali (2002). "An Assessment of Alkaline Fuel Cell Technology", *International Journal of Hydrogen Energy* , **27**, 507-526.

65. Michael PD. (2000). An Assessment of the Prospects for Fuel Cell-powered Cars. ETSU, United Kingdom.

66. Min M.-K., J. Cho, K. Cho, H. Kim (2000). "Particle Size and Alloying Effect of Pt-based Alloy Catalysts for Fuel Cell Applications", *Electrochimica Acta* , **45**, 4211-4217.

67. Pattabiraman R. (1997). "Elektrochemical Investigations on Carbon Supported Palladium Catalysts", *Applied Cataysis A: General*, **153**, 9-20.

68. Parkinson G. (1999). Fuel Cells: Generating Clean Power Onsite. *Chemical Engineering*, 43-45.
69. Popovich N.A, R. Govind (2002). "Studies of a Granular Aluminum Anode in an Alkaline Fuel cell", *Journal of Power Sources* ,**112**, 36-40.
70. Prakash J., H. Joachin (2000). "Electrocatalytic Activity of Ruthenium for Oxygen Reduction in Alkaline Solution", *Electrochimica Acta* , **45**, 2289-2296.
71. Rae Lee C., S. G. Kang(2000), "Electrochemical Stability of Co-Mo Intermetallic Compound Electrodes for Hydrogen Oxidation Reaction in Hot KOH Solution", *Journal of Power Sources* , **87**, 64-68.
72. Raistrict I.D. (1986). Modified Gas Diffusion Electrode for Proton Exchange Mebrane Fuel Cells. Electrochemical Eng. EFCE. Publication Series. Pergamon Press 51, 172-191.
73. Ramkumar R., S. Dheenadayalan, R. Pattabiraman (1997). "Development of Porous Carbon Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Power Sources* , **69**, 75-80.
74. Ross P.N.(1981). *Surface Sci.*, **102**, 463.
75. Rowshanzamir S., M. Kazemeini (2000). "A new Immobilized-alkali H₂-O₂ Fuel Cell" , *Journal of Power Sources* , **88**, 262-268.
76. Rowshanzamir S., M. Kazemeini, M.K. Isfahani (1998). " Mass Balance and Water Management for Hydrogen- Air Fuel Cells of the Alkaline Matrix Type ", *International Journal of Hydrogen Energy* , **23(6)**, 499-506.
77. San F. G. B., S. S. Özdemir, N. Örs, E. Kalafatoğlu, T. Bahar (2001). TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, Rapor No: KM 367
78. Sarı Z. (2002). Alkali Yakıt Pilinde Bileşen-Başarım İlişkisi, Yüksek Lisans

Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

79. Sauer H.(1974), German Patent D.E.-O.S. 2941774

80. Schaller K.V. and C. Gruber (2001). Fuel Cell Derive and High Dynamic Energy Storaga-Opportunities for the Future City Bus, Fuel Cells Bulletin No.27, 9-13.

81. Schulze M., E. Gülzow, G. Steinhilber (2001). "Activation of Nickel-anodes for Alkaline Fuel Cells", *Applied Surface Science*, **179**, 251-256.

82. Shim J.-P., Y.-S. Park, H.-K. Lee, J.-S. Lee (1998). "Hydrogen Oxidation Characteristics of Raney Nickel Electrodes with Carbon Black in an Alkaline Fuel Cell ", *Journal of Power Sources* , **74**, 151-154.

83. Shim J.,H.K. Lee (2001). "Improved Performance of Raney Nickel Electrode by the Addition of Electrically Conductive Materials for Hydrogen Oxidation Reaction", *Materials Chemistry and Physics*, **69**, 72-76.

84. Shukla A.K., K.V. Ramesh, R. Manoharan, P.R. Sarode and S. Vasudevan (1985). Ber. Bunsenges. *Chemistry and Physics*, **89**, 1261.

85. Singh R. (1999). "Will Developing Contries Spur Fuel Cell Surge?", *Chemical Engineering Progress*, 59-66

86. Sleem U.R., M.A. Al-Saleh, A.S. Al-Zakiri,S. Güntekin (1997). "Preparation of Raney-Ni Gaz Diffusion Electrode by Filtration Metod for Alkaline Fuel Cells".*J Appl Electrochem*, **27**, 215-220.

87. Sleem U.R., M.A. Al-Saleh, A.S. Al-Zakri (1998). "Parametric Study of the Preparation of Gas-diffusion Electrodes for Alkaline Fuel Cells by a Filtration Method" *Journal of Power Sources* , **72**, 71-76.

88. Souza R.F., J.C. Padilha, R.S. Goncalves, J.Dupont (2003). "Room Temperature Dialkylimidazolium Ionic Liquid-based Fuel Cells", *Electrochemistry Communications* , **5**, 728-731.

89. Tomida T., K. Okamura, T. Ashida, I. Nakabayashi (1992), *J. Electrochem. Soc.* , **136**, 981.

90. Tseung A.C.C, K.Y. Chen (1997). "Hydrogen Spill-over Effect on Pt/WO₃ Anode Catalysts, *Catalysis Today*, **38**, 439-443.

91. Ural O. (1991). "Fizik 2", Pakman Matbaacılık ve Ticaret, İzmir.

92. Van den Broek H. (1994). Hybrid Fuel Cell Battery City Buseureka Procet.1994 Fuel Cell Seminar, San Diego, CA.

93. Veziroglu T.N., M. Momirlan (2002). "Current Status of Hydrogen Energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6**, 141-179.

94. Voss H.H., D.P. Wilkinson, P.G. Pickup, M.C. Johnson, V. Basura (1995). "Anode Water Removal: A Water Management and Diagnostic Technique for Solid Polymer Fuel Cell", *Elektrochimica Acta*, **40(3)**, 321-328.

95. Williams K.R., G.T. Burstein (1997). "Low Temperature Fuel Cells: Interactions Between Catalysts and Engineering Design", *Catalysis Today*, **38**, 401-410.

Zevco Website,(www.zevco.co.uk), last accessed April 5, 2000.

www.hidrener.com

www.hidrojenforumu.com

www.elsevier.com/locate/ijhydene

www.elsevier.com/locate/jpowsour

www.buchmann.ca

ÖZGEÇMİŞ

Aralık 1973 yılında İzmit'te doğdum. İlk ve orta okulu Derince'de okudum. Lise eğitimime Körfez Endüstri Meslek Lisesi, Makine Ressamlığı Bölümüne başladım. Bölüm birincisi olarak İzmit Teknik Lisesi, Makine Bölümüne geçerek kalan eğitimimi İzmit'te tamamladım. 1995 yılında başladığım Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünden 2000 yılında mezun oldum. Eylül 2000 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü Yüksek lisans programına başladım.