

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

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) VE
DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLİNDE (DMYP)
AKIM YOĞUNLUK DAĞILIM ÖLÇÜMLERİ

Fatih AY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALI

GEBZE
2005

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

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) VE
DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLİNDE (DMYP)
AKIM YOĞUNLUK DAĞILIM ÖLÇÜMLERİ

Fatih AY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALİ

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr. Ali ATA

GEBZE
2005

ÖZET

Yakıt pili araştırmalarında gittikçe popöler hale gelen düşük güç uygulamalı, Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinin (DMYP) hala halledilmesi gereken bazı teknik problemleri vardır. Yüksek miktarda kıymetli metal yüklemesi ve yakıtın enerjiye yetersiz çevrimi büyük problemler arasında yer almaktadır. Bu yüzden DMYP'nin ticarileşmesine yardımcı olacak, düşük maliyet, yüksek verimli dönüşüm manasına gelen iyileştirmeler, çok büyük önem arz etmektedir. Aktif yüzey alanında meydana gelen reaksiyonların yerinin ve doğasının anlaşılması, bu iyileştirmeler için çok önemli bilgi ve alt yapı sağlayacaktır. Akım yoğunluğu bu reaksiyonların doğrudan sonucudur ve dağılımının ölçümü bizi tepkime kinetiğı ve dağılımına götürecektir.

Bu tez hücre üzerindeki akım yoğunluğu dağılımını ölçmeye yarayan bazı teknikler üzerine odaklanmıştır. Ayrıca diğler tekniklerin yardımıyla yeni bir tekniğın de uygulamasını içermektedir. Farklı çalışma parametrelerinin hücre ve sistem performansı üzerine etkilerinin anlaşılabilmesi için akım yoğunluğu dağılımı incelenmiştir. Bu amaçla tek bir ölçüm hücresi ve ölçüm ünitesi kullanılmıştır. Ölçüm ünitesi, bölmelendirilmiş bir plakadan ve direnç olarak kullanılacak bakır tellerden oluşmaktadır. Bölgesel akım yoğunluklarının hesaplanabilmesi için her bir direncin ucundaki potansiyel farklar ölçülmüş ve bu değerler çalışan bir yakıt hücresinde akım dağılımını elde etmek için kullanılmıştır.

SUMMARY

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) as being a popular low-watt, low power application in the fuel cell research has still some technical problems to overcome. High precious metal loading and insufficient conversion of fuel to energy are among major problems. So, improvements on these topics that would help commercialization of DMFCs, which means low cost and high efficient conversion, are very important. Identification of the place and nature of reactions taking place over the active surface area will provide us very important information and infrastructure for these improvements. The current density is the direct consequence of these reactions and measurement of its distribution will lead to the reaction kinetics and distribution.

This thesis is focused on some techniques that will be applied for measuring the current density distribution over the fuel cell. It also includes applying of a new technique by the help of the other techniques. In order to understand the effect of the different operating parameters on the performance of the fuel cell and all the system, the current density distribution has been analyzed. For this purpose, a single cell and a measuring unit will be employed. The measuring unit consists of a segmented plate, and copper wires that are used as resistors. To calculate the local current densities, the potential differences of each resistor have been measured and then these values have been used to get the current distribution in the operating fuel cell.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, değerli zamanını benim için harcayan, imkanlarını her an çalışmalarım için kullanan tez danışmanım Doç. Dr. Ali ATA'ya desteğinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Deney düzeneğinin tasarımında ve deney aşamasında her türlü teknik yardımı sağlayan sayın Ayhan EGMEN'e , çalışmalarımda fikirleriyle ve yaklaşımlarıyla yardımcı ve yol gösterici olan Dr. Hendrick Dohle'ye, laboratuvar çalışmalarım boyunca iyi bir öğretici olan sayın Nicola Kimiae'ye ve yardımseverliklerinden ve iyi bir çalışma ortamı sağlayan Jülich Forschungscentrum (Almanya) enerji sistemleri bölümü çalışanlarına ve Dr. Ahmet Lokurlu'ya, tez çalışması ve düzenlenmesi aşamasında yardımlarını esirgemeyen tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli aileme, tez çalışmalarım boyunca karşılaştığım zorluklarda beni yalnız bırakmayan, sevgili eşim Suzan TURANLI'ya sabrından ve hoşgörüsünden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xvi
 1. GİRİŞ	 1
2. YAKIT PİLİ TEMELLERİ VE UYGULAMALARI	3
2.1. Yakıt Pillerinin Temel Prensipleri	4
2.2. Yakıt Pillerinde Gerçekleşen Önemli Tepkimeler	6
2.2.1. Hidrojenin Yükseltgenmesi	6
2.2.2. Metanolün Yükseltgenmesi	7
2.2.3. Oksijenin İndirgenmesi	9
2.3. Yakıt Pili Türleri	10
2.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)	10
2.4.1. Membranlar	12
2.4.2. Su Yönetimi	13
2.4.3. Elektrotlar	13
2.4.4. Katotlar	15
2.4.5. Anotlar	15

2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)	16
2.5.1. Katalizörler	17
2.5.2. DMYP ve Metanol Geçişi	18
2.6. Uygulama Alanları	20
2.6.1. Taşınabilir Cihaz Uygulamaları	20
2.6.2. Sabit Cihaz Uygulamaları	21
2.6.3. Taşımacılık Uygulamaları	22
3. PEM VE DMYP'NDE AKIM YOĞUNLUĞU ÖLÇÜM TEKNİKLERİ	25
3.1 Kısmi MEA Yaklaşımı (Partial MEA Approach)	25
3.2 Alt Hücre Yaklaşımı (Subcell Approach)	27
3.3 Akım Dağılımı Haritalama Yöntemi (Current Distribution Mapping)	28
3.4 Aktif Akım Dağılımı Haritalama Yöntemi	29
3.5 Diğer Teknikler	30
4. AKIM YOĞUNLUĞUNUN YENİ BİR ÖLÇÜM TEKNİĞİ	32
4.1 Deney Düzenegi	32
4.2 Ölçüm Ünitesi	33
4.3 Ölçüm Ünitesinin Deneye Hazırlanması	36
4.4 Deney Düzeneginin Çalışması	37
5. DMYP AKIM YOĞUNLUK DAĞILIMI ÖLÇÜMLERİ	39
5.1 Ölçüm Ünitesi Bölmelerinin Direnç Değerlerinin Bulunması	39
5.2 Yakıt Hücresi Akım Yoğunluğu ve Değişim Ölçümleri-I	42
5.2.1 Sabit Hava Akışında (25 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	43
5.2.2 Sabit Oksijen Gazı Akışında (5,3 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	46
5.2.3 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Hava Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	49
5.2.4 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Oksijen Gazı Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	49

5.3 Yakıt Hücresi Akım Yoğunluğu ve Değişim Ölçümleri-II	52
5.3.1 Sabit Hava Akışında (25 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	53
5.3.2 Sabit Oksijen Gazı Akışında (5,3 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	53
5.3.3 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Hava Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	54
5.3.4 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Oksijen Gazı Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	54
5.3.5 Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi	55
5.4 Yakıt Hücresi Akım Yoğunluğu ve Değişim Ölçümleri-III	56
5.4.1 Sabit Hava Akışında (13 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	58
5.4.2 Sabit Oksijen Gazı (2.75 l/dk) Akışında Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	61
5.4.3 Sabit Metanol Akışında (98 ml/dk) Hava Akı Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	63
5.4.4 Sabit Metanol Akışında (98 ml/dk) Oksijen Gazı Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü	66
5.5 Hücre Performansının Değerlendirilmesi	68
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
7. ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	76
EKLER	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DMYP	: Doğrudan Metanol Yakıt pili
ΔG	: Serbest Enerji Değişimi
n	: Tepkime için gerekli elektron sayısı
F	: Faraday Sabiti
ΔU_0	: Akım yokluğunda termodinamik denge için hücre gerilimi
$\Delta U_{0,c}$	: Katot denge gerilimi
$\Delta U_{0,a}$	: Anot denge gerilimi
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
U°	: Tepkime enerjisi
AYP	: Alkali Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
EKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pili
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
PTFE	: Poly-tetrafluoroethylene
MEA	: Membran Electrode Assembly (Membran Elektrot Grubu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Sir William Grove tarafından yapılan ilk yakıt pili şeması	3
2.2. Hidrojen/oksijen ile çalışan bir yakıt pilinin şematik gösterimi ve proton geçirgen membranlı yakıt pilinin (PEM) reaksiyonları	5
2.3. Pt yardımıyla metanol yükseltgenmesi ve H' nin ardı ardına Ayrışması	8
2.4. Metanol oksidasyonu için mümkün olan bütün tepkimeler ve tepkime ürünleri	9
2.5. PEM tipi yakıt hücresi ve elemanları	11
2.6. Nafion yapısını gösteren üç farklı bölge: hidrofobik PTFE omurgası, hidrofilik iyonik bölge ve ara bölge	12
2.7. Katalizör parçacıkları, iyonomer ve gözenekli yapıdaki gaz fazından oluşan üç fazlı sınır	14
2.8. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Elemanları	17
2.9. PSA Peugeot Citroen tarafından Partner / Berlingo modeli olarak, CEA ve endüstriyel ortakları tarafından geliştirilen yakıt pilli araç prototipi	23
3.1. Kısmi MEA metodu için aktif katot alanını gösteren MEA dizaynı	26
3.2. Yakıt ve oksidan akış kanallarını ayrı ayrı gösteren alt hücreli MEA	27
4.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü	33
4.2. Ölçüm ünitesinin açık çizimi	34
4.3. Ölçüm ünitesi a) Bakır tellerin hücreye ve montaj plakasına bağlanması	35
b) Elektriksel bağlantılar ve kabloların görünüşü	35
c) Yandan görünüş (bakır bölmeler)	35
d) Üstten görünüş	35
5.1. Ölçüm hücresinde bölmelerin numaralandırılması	40
5.2. Bölmelere ait direnç ölçüm eğrisi	41

5.3.	Hücre bölmelerinin grafiklerdeki karşılıkları	42
5.4.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)	43
5.5.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)	44
5.6.	Hava akış hızı:25 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (1 M)	
	a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk	45
	b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk	45
	c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk	45
5.7.	Hava akış hızı:25 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (0,5 M)	
	a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk	45
	b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk	45
	c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk	45
5.8.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen gazı akış hızı, 8 A akım altında)	46
5.9.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon,52,6 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen gazı akış hızı, 8 A akım altında)	47
5.10.	Oksijen akış hızı:5,3 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (1 M)	
	a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk	48
	b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk	48
	c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk	48
5.11.	Oksijen akış hızı:5,3 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (0,5 M)	
	a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk	48
	b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk	48
	c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk	48
5.12.	Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (1 M)	
	a) Hava akış hızı: 1,6 l/dk	50
	b) Hava akış hızı: 2,8 l/dk	50
	c) Hava akış hızı: 5,3 l/dk	50

5.13.	Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (0,5 M)	
	a) Hava akış hızı: 1,6 l/dk	50
	b) Hava akış hızı: 2,8 l/dk	50
	c) Hava akış hızı: 5,3 l/dk	50
5.14	Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (1 M)	
	a) Oksijen gazı akış hızı: 0,35 l/dk	51
	b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk	51
	c) Oksijen gazı akış hızı: 1,14 l/dk	51
5.15.	Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (0,5 M)	
	a) Oksijen gazı akış hızı: 0,35 l/dk	51
	b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk	51
	c) Oksijen gazı akış hızı: 1,14 l/dk	51
5.16.	Teflondan hazırlanmış akım toplayıcı	52
5.17.	Hava akış hızı:25 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (0,5 M)	
	a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk	53
	b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk	53
	c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk	53
5.18.	Oksijen akış hızı:5,3 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (0,5 M)	
	a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk	53
	b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk	53
	c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk	53
5.19.	Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (0,5 M)	
	a) Hava akış hızı: 1,6 l/dk	54
	b) Hava akış hızı: 2,8 l/dk	54
	c) Hava akış hızı: 5,3 l/dk	54
5.20.	Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (0,5 M)	
	a) Oksijen gazı akış hızı: 0,35 l/dk	54
	b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk	54
	c) Oksijen gazı akış hızı: 1,14 l/dk	54
5.21.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)	56

5.22.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)	56
5.23.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 13 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)	58
5.24.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 13 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)	59
5.25.	Hava akış hızı:13 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (1 M)	
	a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk	60
	b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk	60
	c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk	60
5.26.	Hava akış hızı:13 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (0,5 M)	
	a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk	60
	b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk	60
	c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk	60
5.27.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 2,75 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)	61
5.28.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 2,75 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)	61
5.29.	Oksijen akış hızı:2,75 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (1 M)	
	a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk	62
	b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk	62
	c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk	62
5.30.	Oksijen akış hızı:2,75 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (0,5 M)	
	a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk	62
	b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk	62
	c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk	62
5.31.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)	63
5.32.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon,98 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)	64

5.33.	Metanol akış hızı: 98 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (1 M)	
	a) Hava akış hızı: 1,63 l/dk	65
	b) Hava akış hızı: 3,25 l/dk	65
	c) Hava akış hızı: 6,5 l/dk	65
5.34.	Metanol akış hızı: 98 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (0,5 M)	
	a) Hava akış hızı: 1,63 l/dk	65
	b) Hava akış hızı: 3,25 l/dk	65
	c) Hava akış hızı: 6,5 l/dk	65
5.35.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)	66
5.36.	DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı ((1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)	66
5.37.	Metanol akış hızı: 98 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (1 M)	
	a) Oksijen gazı akış hızı: 0,30 l/dk	67
	b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk	67
	c) Oksijen gazı akış hızı: 1,21 l/dk	67
5.38.	Metanol akış hızı: 98 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (0,5 M)	
	a) Oksijen gazı akış hızı: 0,30 l/dk	67
	b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk	67
	c) Oksijen gazı akış hızı: 1,21 l/dk	67
5.39	Hücre geriliminin zamana göre değişimi (1 M)	68

TABLolar DİZİNİ

Tablo	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Yakıt Pillerinin Türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamaları	10
Tablo 5.1 Bölmelere ait direnç değerleri	40

1. GİRİŞ

Yakıt pili teknolojisi baş döndürücü bir hızla ilerlemekte ve enerji ihtiyacına cevap verebilecek nitelikte ucuz, hafif, uzun ömürlü dönüştürücüler konusunda araştırmalar tüm hızıyla devam etmektedir. Bu geleneksel yakıtlara daha uzun süreli yaşam ömrü sağlayabilmek için verimli dönüştürücüler geliştirilmelidir. Yakıt Pilleri, yüksek güç yoğunlukları ve farklı sistem gereksinimlerine uyumlulukları dolayısıyla, taşınabilir, mobil ve sabit uygulamalarda mükemmel potansiyel göstermektedirler. Yakıt Pillerinin ticarileşmesinin önündeki, katalizör miktarı ve membran malzemesi gibi temel engeller, yüksek performanslı yakıt pili üretebilmek için aşılmalıdır. Ticari ölçekli yakıt pilinde optimum performansı elde edebilmek için bütün elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal aktivitelerin optimizasyonu büyük önem arz etmektedir. Dönüştürücülerle birlikte kullanılacak yakıt üzerinde de beklentiler her gün artmakta ve en uygun yakıta karar verilmeye çalışılmaktadır.

Tüm bu beklenti ve çalışmalar, Doğrudan metanol yakıt pilinin (DMYP) gelecek için ümit vaat edici sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bir yakıt dönüştürücüsü ara elemanı kullanmadan, daha az karmaşık yapıya sahip doğrudan metanol yakıt pilleri, kullanmış olduğu metanolün günümüz yakıt dağıtım ağlarına uygunluğu, çekiciliğini daha da arttırmaktadır. Yakıt pilinin çalışması sırasında, reaktan yoğunluğundaki düzensizlik ve akış yüzeyinde (flow field) oluşan temas basıncı gibi etkenler, elektrot yüzeyinde düzensiz akım dağılımına sebep olmaktadır. Bununla birlikte akım ve gerilimin, sadece toplam değerleri ölçüldüğünden yakıt pili dışından bu düzensizliğin sebebi görülememektedir. Reaktan akım dağılımının yanında, su kontrolü ve hücre içindeki sıcaklık dağılımı da akım dağılımını etkilemektedir. Su kontrolü, akış kanalları tasarımı ve reaktan nemlendirmesine bağlıdır. Bu yüzden değişik parametrelerin, yakıt pilinin performansı üzerindeki etkileri hakkında fikir sahibi olmak çok önemlidir. Bu da yakıt pilinin tüm yüzeyinden elde edilecek toplam akımdan ziyade, yakıt pili içindeki bölgesel akım yoğunluklarının ölçülmesiyle başarılabilir.

Bu amaçla hazırlanan tezin ikinci bölümünde yakıt pili teknolojisi genel olarak anlatılmaya çalışılmış, çalışma prensipleri, yakıt pili türleri ve bileşenleri ve

kullanım alanları hakkında kısa bilgiler verilmiştir. Ayrıca literatürde yer alan yakıt pili ile ilgili çalışmalar, araştırma ve geliştirme faaliyetlerinden de bahsedilmiştir.

Üçüncü bölümde deneysel çalışmalar anlatılmıştır. Akım yoğunluğu dağılımı teknikleri ve bunların karşılaştırmaları yapılmıştır. Bu tekniklerin birbirlerine göre üstünlükleri, avantaj ve dezavantajları anlatılmıştır. Ayrıca bu bölüm, tez çalışmasına esas teşkil eden DMYP üzerinde akım yoğunluğu dağılımında kullanılacak deney düzeneği, ölçüm ünitesi ve cihazların tanıtılmasından oluşmaktadır. Değişik parametreler kullanılarak yapılan ölçüm sonuçları sunulmuş, parametrelerin hücre performansı üzerindeki etkilerini gösterebilecek denemelerden bahsedilmiştir.

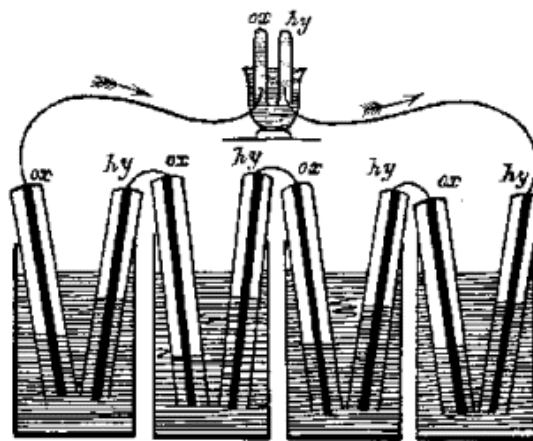
Dördüncü bölümde deneylerden elde edilen tüm sonuçların değerlendirilmesi ve karşılaştırılması yapılmıştır. Bu bölümde ayrıca hücre üzerinde yapılan etkilerin çalışma performansı üzerinde meydana getirebileceği değişimlerden bahsedilmiş ve parametreler hakkında genellemeler yapılmıştır.

Son bölümde ise çalışmalarda yapılamayan ancak faydalı olabilecek ve daha sonra yapılacak çalışmalara tavsiye niteliği taşıyan öneriler bulunmaktadır.

2. YAKIT PİLİ TEMELLERİ VE UYGULAMALARI

Yakıt pilinin enerji dönüşüm sistemleri olarak icadı 19. yy.ın ortalarına kadar gitmektedir. Elektriksel enerji dönüştürücüleri olarak icadı her ne kadar Sir William Grove'a atfedilse de, aslında temelleri 1829–1868 yılları arasında Basle Üniversitesi'nde bir profesör olarak çalışan, Sir Grove'un yakın arkadaşı Christian Friedrich Schönbein tarafından atılmıştır. Her ne olursa olsun yakıt pilleri insanlığın bildiği en eski elektrik enerjisi dönüştürme teknolojisidir. Bunun yanında, keşfedildikleri ilk yüzyıl boyunca birincil enerji kaynakları bol, sınırsız ve de ucuz olduğu için gelişimleri mümkün olmamıştır.

20. yy. başlarında elektrik kullanımındaki artıştan dolayı kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrimi çok daha önemli hale gelmiştir. Bu sistemler ilk başta küçük olarak tasarlanmasına rağmen, daha sonraki gelişmelerle güç üniteleri megawatt ölçeklerine ulaşmıştır. Son yıllarda elektrik üretimi esnekliğindeki artış eğilimi ve dünya nüfusu, daha güçlü ve düzenli güç dağılımına olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Enerji santrallerinin merkezi sistemlerden bağımsız sistemler haline gelmeleri kullanıcı için maliyetleri azaltacağı, ısı ve elektriğin aynı anda üretim olanaklarının verimi arttıracığı umulmaktadır. Isının üretiminin ve de kullanımın yakın olduğu küçük sistemlerde ısı verimi daha fazladır, ısıнын dağıtımı daha kolaydır.



Şekil 2.1. Sir William Grove tarafından yapılan ilk yakıt pili şeması

Yakıt pili gelişimini etkileyen asıl önemli faktör, elektrik üretiminde ve araçlarda itici güç elde etmede kullanılan fosil yakıtların, çevre üzerindeki olumsuz

etkilerinin dikkate alınmasıdır. Endüstrileşmiş ülkelerin petrole bağımlılıkları, petrol krizlerinde kendini göstermiştir. Daha da önemlisi insanoğlunun küresel umursamazlığı çevreyi o derece etkilemektedir ki büyük bir hızla artmakta olan dünya nüfusu karşısında ne kadar sağlıklı bir büyüme gerçekleştirilebileceği de şüphelidir.

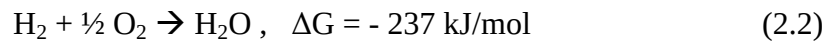
Yakıt pilleri, fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı belki azaltabilir ve içten yanmalı motorlara göre daha verimli olduklarından atmosfere zehirli atıklar yayılmasını da önlemeye yardımcı olabilir. Saf H₂ kullanılırsa, yakıt pilleri sadece su üretir, elektrik üretiminin sebep oldukları hariç tüm atıklardan kurtulunmuş olunur. Hava, su ve güneşten elde edilecek yenilenebilir enerji daha fazla artacaktır, ancak bu kaynakların düzensiz olarak kullanılabilmesi dolayısıyla elektrik tabanlı uygulamaları desteklemeye tam manasıyla uygun değildir. Bu kaynakların tamamının birlikte kullanılması ile hidrojen üretmeleri ve yakıt pili ile ortak çalışmaları gelecekteki enerji üretimi için belki bir alternatif olacaktır.

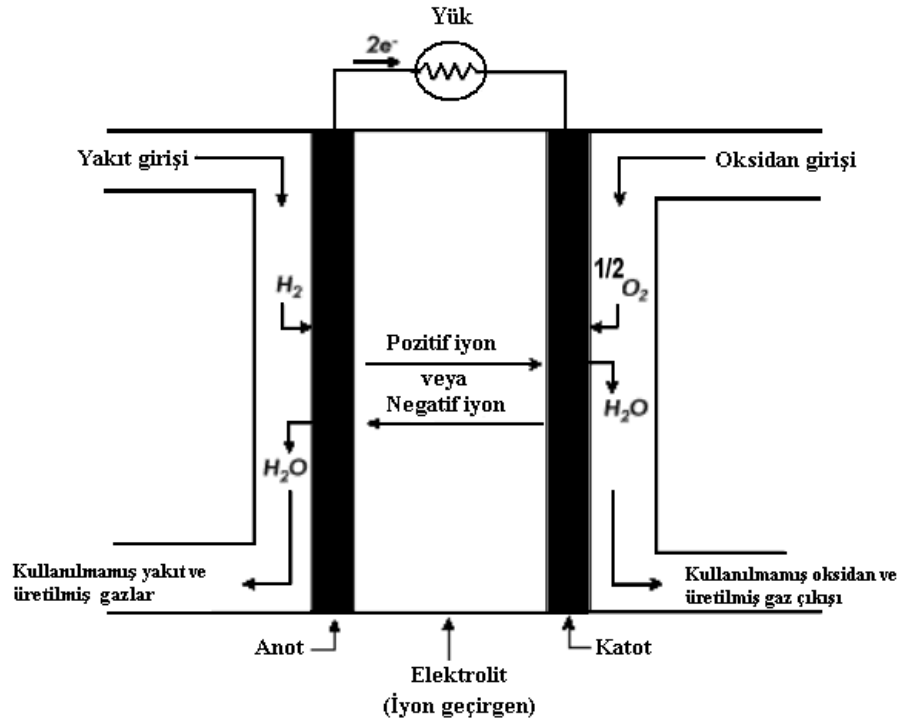
2.1. Yakıt Pillerinin Temel Prensipleri

Yakıt hücreleri, bir kimyasal reaksiyonun serbest enerjisinin elektrik akımı yoluyla elektrik enerjisine dönüştürüldüğü galvanik hücrelerdir. Bir kimyasal tepkimenin Gibbs Serbest Enerji değişimi hücre gerilimine şu denklemle bağlıdır:

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \quad (2.1)$$

Burada “n” tepkime için gerekli elektron sayısı; “F”, Faraday sabiti ve “ ΔU_0 ” ise akım yokluğunda termodinamik denge için hücrenin gerilimidir. Yakıt hücresinde anot tepkimesi hidrojenin doğrudan yükseltgenmesi ya da metanolün yükseltgenmesidir. Bir dönüştürme basamağı ile dolaylı yükseltgenme de olabilmektedir. Yakıt hücresinde katot tepkimesi hava veya oksijenin (genellikle havanın) indirgenmesidir. Hidrojen/oksijen yakıt hücrelerinin prensibi şekil 2.2’ de gösterilmiştir. Toplam tepkime:





Şekil 2.2. Hidrojen/oksijen ile çalışan bir yakıt pilinin şematik gösterimi ve proton geçirgen membranlı yakıt pilinin (PEM) reaksiyonları

Buradan dengedeki bir hücre için standart koşullarda 25° C’ de gerilim;

$$\Delta U_0 = - \Delta G / nF = 1,23 \text{ V} \quad (2.3)$$

olmaktadır.

Hücre denge gerilimi, anot ve katodun denge potansiyelleri farkıdır. Bu potansiyeller, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler tarafından oluşturulmaktadır. Dolayısıyla

$$\Delta U_0 = \Delta U_{0,c} - \Delta U_{0,a} \quad (2.4)$$

olur.

Tüm yakıt hücrelerinin temel yapıları benzerlik göstermektedir: Hücre birbirinden elektrolitle ayrılmış ve bir dış devreye bağlanmış, iki elektrottan meydana gelmektedir. Elektrotlar, yakıt veya oksitleyici sağlanabilmesi için gaz veya sıvı akışına maruz kalırlar (H₂ veya O₂). Elektrotlar gaz veya sıvı geçirebilmelidirler ve dolayısıyla gözenekli yapıda olmalıdırlar. Gaz difüzyon elektrotlarının yapı ve içerikleri oldukça karmaşıktır ve pratik uygulamalar için ciddi optimizasyonlara

ihtiyaçları vardır. Elektrolit mümkün olduğu kadar az gaz geçirgenliğine sahip olmalıdır. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pillerinde (PEMYP), hidrojen 2.5 no'lu tepkimeye göre anotta yükseltgenir ve protonlar elektrolite girip katoda taşınırlar.



Katotta oksijen şu denkleme göre tepkimeye girer:



Elektronlar tepkimeler boyunca dış devreden akarlar. Oksijen iyonları su oluşturmak için protonlarla birleşirler.

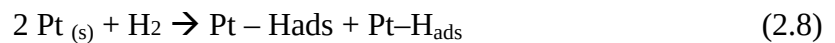


Tepkime ürünü, proton iletken membran yardımıyla yakıt hücresinin katodunda oluşan sudur. Eğer bunun yerine oksijen (veya karbonat) iletken elektrolit kullanılırsa, yüksek sıcaklık yakıt pillerinde olduğu gibi, su anot tarafında da oluşabilmektedir [Carette et.al. 2001].

2.2. Yakıt Pillerinde Gerçekleşen Önemli Tepkimeler

2.2.1. Hidrojenin Yükseltgenmesi

Hidrojenin yükseltgenmesi Pt esaslı katalizörler üzerinde gerçekleşmektedir. Bu tepkimenin Pt katalizörleri üzerindeki kinetiği çok hızlıdır ve bir yakıt hücresinde yüksek akım yoğunluklarında hidrojenin yükseltgenmesi genellikle kütle transfer sınırlamaları ile kontrol edilmektedir. Hidrojen yükseltgenmesi, gazın katalizör yüzeyi üzerine adsorplanmasını, sonra molekülün ayrışması ve elektrokimyasal tepkimeyle iki ayrı hidrojen iyonuna dönüşmesini gerektirmektedir.





Burada Pt(s), serbest yüzey alanı, Pt – H_{ads} ise Pt'in bir H atomunu adsorbe ettiği yüzey alanıdır.

Hidrojenin yükseltgenmesinin toplam tepkimesi

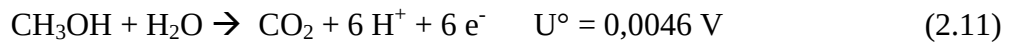


Pt üzerinde gerçekleşen bu reaksiyon çok hızlı olmasına rağmen, bir yakıt hücresinde saf hidrojen kullanıldığında bazı problemler ortaya çıkabilmektedir. Bir yakıt hücresini saf hidrojenle çalıştırmak en iyi performansı verir fakat saf hidrojen pahalıdır ve depolanması güçtür. Saf hidrojene alternatifler doğal gaz, propan ve alkoller gibi doğal kaynaklardır. Bu maddeler bir türlü hidrojene dönüştürülebilir ve gaz temizlenmesinden sonra bile CO₂ gibi yakıt girişinde hala artıklar kalabilir. Metanol yükseltgeyen katalizörlerde olduğu gibi CO, yüzeydeki aktif bölgeleri kapatarak katalizörü zehirlemektedir. Temelde, Pt katalizörü hidrojen yükseltgenmesi için kullanıldığı gibi, saf olmayan hidrojen de metanol yükseltgeme katalizörlerinin aktivitelerini geliştirmek için alaşımlar üzerinde benzer çalışmalar yapılmaktadır [Grugr et.al 1998, Grugr et.al. 1999].

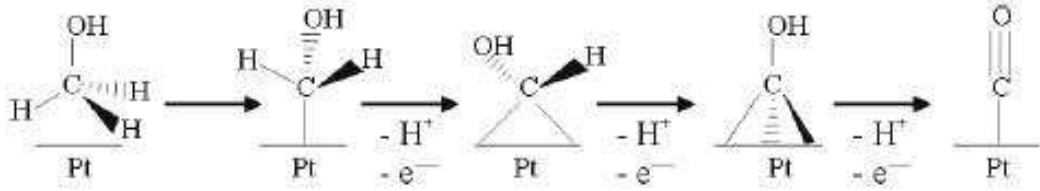
2.2.2. Metanolün Yükseltgenmesi

Asidik ortamda metanolün adsorblanması konusunda sadece birkaç elektrot malzemesi uygun yeterliliğe sahip görülmüştür ve bunlardan sadece Pt esaslı malzemeler yeterli derecede yüksek istikrar ve katalizör olarak çekicilik aktifliği göstermiştir. Organik moleküllerin ve özellikle metanolün yükseltgenmesi konusunda birçok çalışma yapılmıştır.

Metanolün yükseltgenmesi için toplam tepkime:

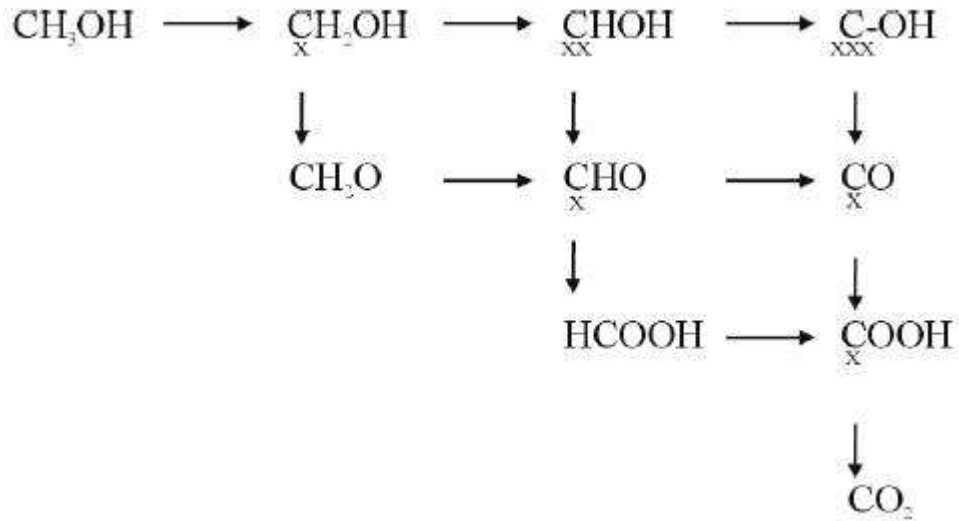


Pt esaslı katalizör üzerinde metanolün oksitlenmesinde birçok proton ayrışması basamağı birbirini izlemektedir. Bu adsorblanma/deprotonasyon süreci şekilde verilmiştir [Hogarth et.al. 1996]:



Şekil 2.3. Pt yardımıyla metanol yükseltgenmesi ve H'nin ardı ardına ayrışması

Şekil 2.3, metanolün yükseltgenmesi sırasında CO'nin oluştuğunu göstermektedir. Bu oluşum IR spektroskopisi tarafından da doğrulanmıştır. Oluşan CO molekülleri katalizörün aktif yüzeyini kapatabilir ve meydana gelecek muhtemel tepkimeleri engelleyebilir. Bu yüzden birkaç metal çifti CO'yi oksitleyerek CO₂'e dönüştürüp, bunu ortamdan uzaklaştırabilmek için, Pt katalizöre eklenmiştir. Böyle bir olay yüzeyde, çözeltideki sudan veya hidroksit iyonlarından adsorblanan oksijen içerikli bileşikler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.4'te metanol yükseltgenmesinin muhtemel tepkimeleri ve bunların ürünlerinin şeması gösterilmiştir [Bagotzky et.al. 1997, Hamnett 1999]. Şema muhtemel tepkime yollarını ve ürünleri ve her basamakta bir e⁻ transferini göstermektedir. Kararlı bileşikler şemanın hipotenüsünde yer almaktadır; dehidrejenasyon soldan sağa doğru oluşmaktadır ve OH adsorblanarak yapılan yükseltgenme dik doğrultuda gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Metanol oksidasyonu için mümkün olan bütün tepkimeler ve tepkime ürünleri

Şekil 2.4, CO'nin, CO₂'in yükseltgenme tepkimesinde mecburi basamakta olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte paralel tepkime yolunun ispatı henüz yapılmamıştır.

CO gazının katalizörü zehirlemesinden kurtulmak için metanol yükseltgenmesinde katalizör üzerinde birçok araştırmalar yapılmıştır. Birkaç geliştirici element Pt katalizörün aktifliğini arttırmayı başarmıştır. Bu geliştiricilerin en önemlisi ve en çok araştırılanı Ru'dur. DMFC'nin en başlı araştırma konularından birisi karbon destekli Pt/Ru alaşımıdır. Sn, Os, W, Mo ve diğer geliştirici metaller ayrıca metanol yükseltgenmesi ve CO zehirlenmesini önleme konusunda araştırılmaktadır[Carette et.al. 2001].

2.2.3 Oksijenin İndirgenmesi

Sulu elektrolitlerde oksijen indirgenme tepkimesi iki farklı yoldan gerçekleşir; bir doğrudan 4 elektronlu yörünge bir de dolaylı 2 elektronlu yörünge. Faradik verim daha yüksek olduğundan ve peroksit türü gerektirmediğinden, 4 elektronlu moleküler oksijenin doğrudan yüzeyde ayrışması ve daha sonra hidrojen iyonları ile birleşip su oluşturması da dahil birkaç basamak içermektedir. Oksijenin metal parçacıklarının yüzeyinde adsorbe edilmesi elektron transferi için gereklidir[Damjanovic et.al. 1966].

2.3. Yakıt Pili Türleri

Yakıt pilleri genellikle hücrede kullanılan elektrolite göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmanın bir istisnası yakıtın doğrudan anoda gönderildiği DMYP'dir. Bu pilin elektroliti, sınıflandırma için belirleyici değildir. İkinci bir gruplandırma her hücrenin işletim sıcaklığına bakılarak yapılabilmektedir. Bu yüzden düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri vardır. Alkali Yakıt Pili (AYP), Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP), Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP), ve Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP) düşük sıcaklık yakıt pilleridir. Yüksek sıcaklık yakıt pilleri yaklaşık 600°-1000°C arasında çalışmaktadır. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP) ve Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) olmak üzere iki çeşidi geliştirilmiştir. Buradaki yakıt pili türleri artan çalışma sıcaklığına göre sıralanmıştır[Carette et. al. 2001].

Tablo 2.1. Yakıt Pillerinin Türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamaları [Carette et. al. 2001]

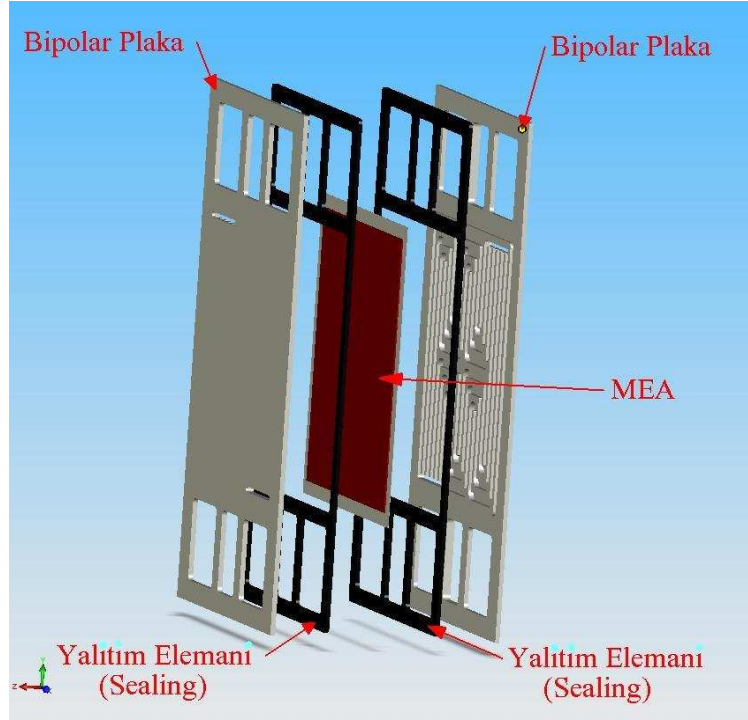
Yakıt pili	Elektrolit	İşletim sıcaklığı, [°C]	Güç verimi, [%]	Sistem verimi, [%]	Güç yoğunluğu, [mW/cm ²]	Önemli uygulamaları	Bazı geliştirici kuruluşlar
Alkali (AYP)	Potasyum hidroksit	50-100	40-50	26-31	100-200	Uzay, standby gücü*	International Fuel Cells
Polimer elektrolit membranlı (PEMYP)	Katı polimer	50-125	40-50	32-40	350	Uzay, taşıma, standby gücü*	Dow Chemical, H-Power, Electrochem
Fosforik asit (FAYP)	Ortofosforik asit	180-210	40-45	36-45	100	Kojenerasyon, sabit güç, taşıma	International Fuel Cells, Fuel Corp. of America
Erimiş karbonat (EKYP)	Lityum-potasyum karbonat	630-650	50-60	43-55	100	Kojenerasyon, sabit güç	M-C Power, International Corporation
Katı oksitli (KOYP)	Kararlı hale getirilmiş zirkon	900-1000	50-60	43-55	240	Kojenerasyon, sabit güç	Allied Signal Aerospace, Ztek Westinghouse,
Doğrudan metanol (DMYP)	Sülfürik asit veya polimer	50-120	30-40	~40	40	Taşıma, bilgisayar, cep telefonu	International Fuel Cells, National Renewable Energy Lab

* bekleme gücü (stand by): Hareket halinde olmadığı zamanlardaki enerji gereksinimi.

2.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

Katı Polimer Elektrolit Yakıt Pili olarak da adlandırılan PEM yakıt pilleri elektrolit olarak proton değişimli bir membran kullanmaktadır. Genellikle 85–105°C

arasında çalışan, düşük sıcaklık yakıt pilleridirler. İlk olarak uzay programlarında kullanılmışlardır. Gemini programında 1 kW'lık yakıt pilinden yardımcı güç kaynağı olarak faydalanılmıştır. Ayrıca astronotlara temiz içme suyu sağlamak için de kullanılmıştır. Bu pilde kullanılan membran, yeteri kadar kararlı olmadığı daha sonra ispat edilen polystrene sulfonate (PSS) idi. NASA'nın daha sonraki görevlerde AYP tercih etmesinin asıl sebeplerinden birisi budur.

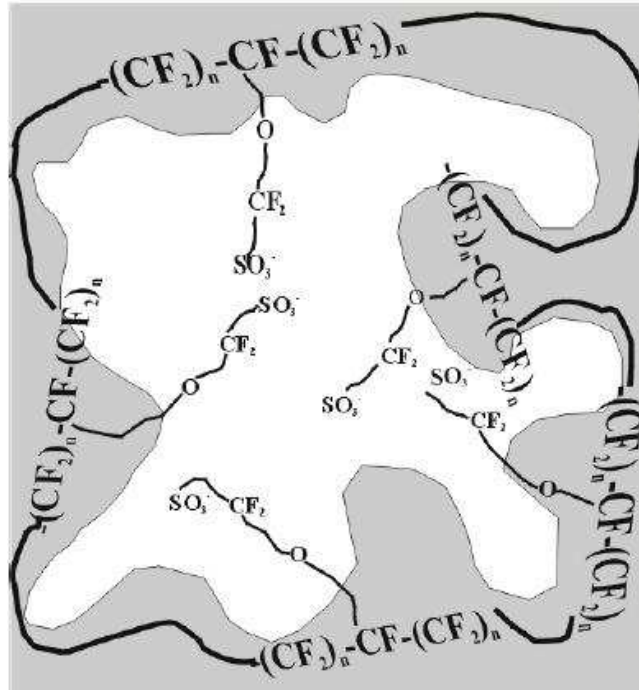


Şekil 2.5. PEM tipi yakıt hücresi ve elemanları

PEM yakıt pili alanında çok önemli bir buluş Dupont'un Nafion membranlarıyla geldi. Bu membranlar yüksek asitliğe sahiptir, çok iletkenler ve poly sulfonate membranlardan daha kararlıdır. Nafion poly-tetrafluoroethylene (PTFE) esaslı bir yapı içermektedir ve kimyasal olarak indirgenme/yükseltgenme ortamlarına sahiptir. 1987'de Ballard firması PEM yakıt pillerinde aynı gerilim değerinde Nafion'dan 4 kat daha fazla akım veren farklı bir membran kullanmaya başladı. Dow membranı (Dow Chemicals), Nafion ve diğer PTFE esaslı polimerler hala birçok grup tarafından araştırılmaktadır [Carette et. al. 2001].

2.4.1. Membranlar

Nafion (Şekil 2.7. [Yeager et. al.1981]) PEM yakıt pillerinde belki de üzerinde en çok çalışılan ve kullanılan elektrolit türüdür. Bunun yanında Dow, Gore ve Asahi Chemical'a ait perflorokarbon sulfonik asit membranlar da kullanılmakta ve araştırılmaktadır[Wakizoe et. al. 1995]. Membranların genellikle kararlı oldukları küçük sıcaklık aralıkları vardır. Sıcaklığın üst limitinde membranın nemlendirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmakta, su iletimi için de ön şart olmaktadır.



Şekil 2.6. Nafion yapısını gösteren üç farklı bölge: hidrofobik PTFE omurgası, hidrofilik iyonik bölge ve ara bölge

Membran yapısındaki ve iletkenliğindeki iyileştirmeler, kompozit membranlarla yapılmaktadır. Bu birkaç yoldan gerçekleştirilebilmektedir. Gore ve Asahi Chemicals'ın yaptığı gibi perfluorosulphonic membranı, PTFE bileşenleriyle güçlendirerek (izlenen prosedürler farklı olmasına rağmen) veya reaktan gaz geçirgenliğini azaltmak için membranı bir çözelti ya da katı tozlarla doyurarak iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Diğer bir teknik ise membranı uygun bir çözücüde çözüp, bunu başka bir madde ile karıştırmaktır. Karıştırma işi tamamlanınca (genellikle çözücü buharlaştırılır) kompozit membran bir yakıt hücresinde kullanılabilir[Broka et. al. 1997, Baradie et. al. 1998]. PTFE filmlerinin Nafion iyonomerleri ile (EtOH içine ağırlıkça %18) doyurulmasıyla daha ince

membranlar yapılmış, böylece sistemdeki membran direnci düşürülmüştür. Bu membranın iletkenliği Nafion 112 (0.1 1/Scm) ile eşdeğer olmasına rağmen gaz geçirgenliği daha yüksektir.

Yeni membranlar ayrıca radyasyon aşılması veya plazma polimerizasyonu gibi yeni tekniklerle hazırlanmaktadır. Plazma polimerizasyonu, oldukça çapraz bağlı, düzenli ve kararlı ince filmler elde etmeyi sağlamaktadır. Bu filmlere radyasyon aşılması, düşük oksijen çözünürlüğünün yanında Nafion'dan daha yüksek difüzyon imkanı sağlamaktadır. Mekanik ve elektrokimyasal olarak kararlılıkları kanıtlanırsa bu membranlar PEM yakıt hücreleri için umut vaat etmektedirler.

2.4.2. Su Yönetimi

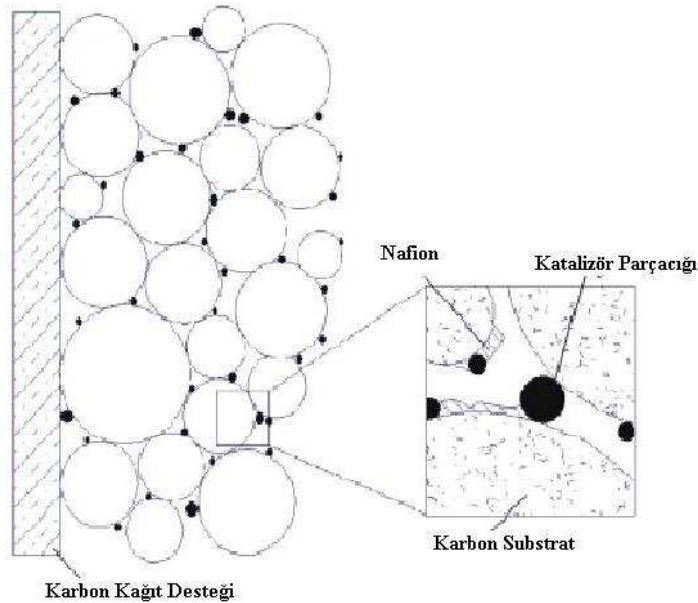
PEM yakıt hücrelerindeki membranlar, yüksek iletkenliği sağlayabilmek için genellikle suyla doldurulmuştur; kuru membranlar düşük iletkenliğe sahiptir. Nemli bir membrandaki proton taşınması, sulu çözeltideki iyon hareketine benzemektedir. Hücrede su yönetimi PEM teknolojisinde en önemli konulardan birisidir. Membrandaki su içeriğini etkileyen faktörler, hücre boyunca su taşınması (her proton için bir H_2O molekülü ayrıca membran boyunca taşınmaktadır) ve membrandan katotta üretilen suyun geri difüzyonudur.

Su yönetimini iyileştirmenin bir yolu yakıt hücresine giren gazların nemlendirilmesidir. Su kontrolünün bir başka şekli ise membrana gözenekli fitiller monte ederek membranın doğrudan nemlendirilmesini sağlamaktır [Wilson et. al. 1998, Watanabe et. al 1996]. Bükülmüş (twisted) gözenekli polyester iplikler, Nafion iyonomerin ince film dökümü ile membranın arasına yerleştirilir ve $150^{\circ}C$ 'de hot pres uygulanır. Bu olay, basınç farkından faydalanılarak, nemlendiricilerden veya katotta üretilen sudan doğrudan doğruya su sağlanmasını garanti altına alır.

2.4.3. Elektrotlar

PEM yakıt hücrelerinin elektrotları, genellikle reaktan gazların, soy metal katalizörlerin bulunduğu aktif bölgelere geçişi sağlayan, iyonik ve elektronik iletkenlerle temas halinde bulunan gözenekli gaz difüzyon elektrotlarıdır. Gaz

difüzyon elektrotların üretimi, yapısının ve hazırlanmasının ayrıntıları çok önemli olan karmaşık bir prosedüre sahiptir. Bunun sebebi de elektrotların fonksiyonunun, tepkimeyi katalizlemesinden çok daha ötesine sahip olmasıdır ki bu zaten katalizör tarafından yapılmaktadır. İyi bir elektrotun esas ihtiyacı bir taraftaki gaz kaynağı ile diğer taraftaki katalizör parçacıkları ve iyonik iletken arasındaki üç fazlı bir sınırdır (Şekil 2.8, [Gottesfeld et. al. 1997]). Parçacıklar, elektronların tepkime alanında oluşması ve buradan uzaklaştırılmasını sağlamak için elektronik iletkenle doğrudan temasta olmalıdır. Elektronik iletkenlik, daha çok üzerine katalizör parçacıklarıyla desteklenmiş karbon destek ile sağlanmaktadır. Üç fazlı sınır, katalizör/destek tozu bazı iyonomerik kaplayıcılarla (genellikle Nafion çözeltisi) doyurulur ve daha sonra elektrot, membran üzerine preslenir.



Şekil 2.7. Katalizör parçacıkları, iyonomer ve gözenekli yapıdaki gaz fazından oluşan üç fazlı sınır

Gaz difüzyonu destek tabakası boyunca ve karbon destekten katalizör parçacıklarına doğru gerçekleşir. Nemlendirilmiş gaz veya metanol/su karışımı kullanıldığı zaman katalizör tabakasının gözeneklerin taşmasını önleyebilmesi için hidrofobik olması gerekmektedir. Genellikle katalizör, sulu mürekkep, izopropanol ve kaplayıcı malzeme ile (optimum kaplayıcı miktarı katalizör tipine göre değişir) karıştırılarak yapılmaktadır. Daha sonra bu mürekkep membran üzerine dökülecek hale getirilmektedir. Kaplayıcı içeriğinin elektrotlar üzerindeki etkisi PTFE kaplayıcılarında olduğu gibi Nafion kaplayıcıları için de çalışılmıştır.

2.4.4. Katotlar

Çok çeşitli miktarda katalizör araştırılmış olmasına rağmen oksijen indirgenmesi için Pt parçacıkları (kolloidal yapıda) üzerine yayılan, Pt iyi performans göstermektedir. PEMYP’de düşük sıcaklık yüzünden oksijen katalizör yüklemelerinde yavaş tepkime kinetiğini karşılamak önemlidir. Saf oksijen nadiren bulunabildiği için yakıt hücreleri katot gaz beslemesi için havaya ihtiyaç duymaktadır. Havada düşük kısmi oksijen basıncı, saf oksijendeki aktiviteye göre daha düşük performansa götürmektedir. Uzun süreli çalışma koşulları altında Pt parçacıklarının, daha büyük parçacıklar oluşması dolayısıyla aktif yüzeylerinin azaldığı, bir doyumun meydana geldiği bildirilmiştir[Wilson et. al. 1993]. Daha ucuz malzeme ve oksijen indirgenme tepkimesi için daha iyi katalizörler çeşitli gruplar tarafından araştırılmaktadır.

2.4.5. Anotlar

Eğer yakıt olarak saf hidrojen kullanılıyorsa, hidrojenin yükseltgenmesinde saf Pt katalizlenmesiyle anot performansı mükemmel olmaktadır. Maalesef çoğu uygulanabilir sistemde yakıt akışı CO, S ve NH₃ gibi belli element veya bileşik artıkları içermektedir. Bu maddelerin hepsi az ya da çok anot katalizörünü zehirlenmektedir. CO, düşük sıcaklık yakıt pillerinde en başta gelen zehirleyicilerden birisidir. PEM ve FAYP’de CO zehirlenmesi, platinin aktif yüzeylerinin bunlar tarafından tamamen kapatılması ve bu yüzden hidrojen ile tepkimeye girecek yüzeyinin kalmaması ile oluşmaktadır. Yüzeyin tekrar aktifleştirilebilmesi için CO’nin CO₂’e yükseltgenmesi gerekmektedir [Carette et. al. 2001].

CO kirliliğinden kurtulmak için dönüştürücü ve yakıt hücresi arasında bir gaz temizleyicisi kullanılabilir. Ancak bu sistemin karmaşıklığını artırır. CO’i yakıt hücresinden uzaklaştırmanın başka bir yolu, yakıt beslemesine çok düşük miktarlarda oksijen karıştırmaktır (hava beslemesi, gazın yaklaşık %1’i kadar). Bu katalizör üzerindeki CO’nin oksitlenmesini sağlar. Bu metot hava içeriğinin yakından takip edilmesi için kapsamlı bir kontrol sistemi gerektirmektedir. Ayrıca yakıt akışına hidrojen peroksit eklenmesi de CO kirlenmesini en aza indirmek için yakıt pillerinde uygulanan metotlardan birisi olma yolunda araştırılmaktadır. Dönüştürülmüş

hidrojenle çalışan yakıt pillerinde denenen yeni bir yöntem ise gaz temizleme ihtiyacını azaltmak için hücreye sinyallerin (pulses) uygulanması işlemidir. Elektrik sinyalleri (pulse) CO'nun CO₂'e yükseltgenebilmesi için anot potansiyelini istenen seviyeye çıkartmaktadır. Bu yolla katalizör yüzeyi sürekli temizlenmekte ve hücre gerilim kayıpları en aza inmektedir [Carette et.al 2001].

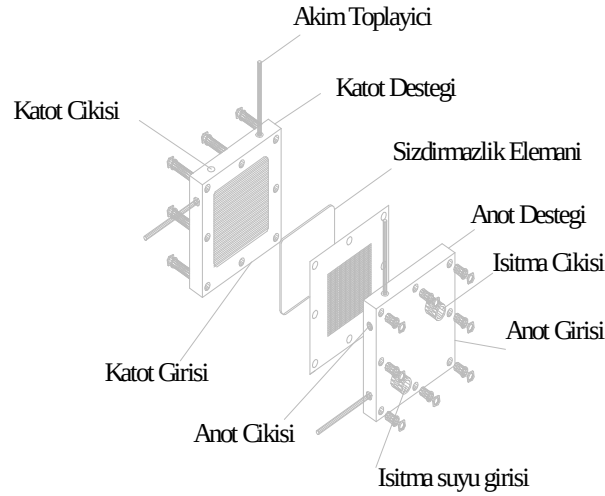
Birçok grup tarafından bu problemin etkisini azaltabilmek için CO toleranslı katalizörler üzerinde araştırmalar sürdürülmektedir. CO toleranslı anotlar genellikle katalizör olarak Pt-Ru alaşımı içermektedir. Düzgün yüzeylerde CO yükseltgenme mekanizması ve Pt-Ru katalizörünün CO-toleransı birçok grup tarafından araştırılmakta ve de açıklığa kavuşturulmaktadır. Örneğin standart yakıt hücresi elektrot substratı üzerinde demagnetron sputtering tekniği kullanılarak üretilen ince katmanlı katalizörler incelenmektedir. PtRuW ve PtRuMo, Pt ile PtRu katalizörlere göre iyileştirilmiş bir performans göstermişlerdir.

2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), PEM teknolojisine dayanan düşük sıcaklık yakıt pillerinin özel bir türüdür. Genellikle PEM'e yakın sıcaklıklarda çalışmasına rağmen güç yoğunluğunu arttırabilmek için PEM'den biraz daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmaktadır. DMYP'de alkol ara bir basamakla hidrojene dönüştürülmeksizin, metanol doğrudan yakıt hücresine yollar. Metanol cazip bir yakıt seçeneğidir çünkü doğalgazdan veya biokütleden üretilebilmektedir. Metanol çalışma sırasında sıvı olduğundan yüksek özgül enerji yoğunluğu avantajına sahiptir ve mevcut yakıt altyapılarının metanole adapte edilebileceği farzedilmektedir. DMFC sıvı veya gaz, metanol/su karışımı ile çalıştırılabilmektedir.

Sıvı DMYP genellikle suda seyreltilmiş metanol kullanmakta (tipik olarak 1–2 molar) ve çok az bir miktarı anotta harcanmaktadır. Dolayısıyla, yakıt besleme konsantrasyonunu sabit tutabilmek için bunun dönüşümünü sağlamak çok önemlidir. Bunu başarabilmek için de metanol sensörleri yakıt pili sistemlerinin önemli parçalarından olmalıdır. Sensörler genellikle metanolün elektro-oksidasyonunda oluşan akımı ölçen elektrokimyasal sistemlere dayanmaktadır. Gaz, metanol/su karışımı beslemesi de bu tip yakıt pillerinde ayrıca mümkündür[Barton et. al. 1998,

Narayanan et. al. 2000, Chen et. al. 1999].



Şekil 2.8. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Elemanları

2.5.1. Katalizörler

Metanol yükseltgenmesi için katalizörlerin ciddi şekilde iyileştirilmesi gerekmektedir. Pt-esaslı bileşikler oldukça yavaş tepkime vermektedirler. Hidrojen yükseltgenmesiyle karşılaştırıldığında metanol yükseltgenmesi için katalitik aktiflik pek etkili değildir. Daha sonraları Pt'e başka elementlerin eklenmesinin katalizör aktifliğini çok önemli derecede etkileyeceği bulunmuştur. Re, Ru, Os, Rh, Mo, Pb, Bi ve Sn gibi elementlerin metanol yükseltgenmesinde aktifliği artırıcı etkileri olduğu görülmüştür. Tüm bu türler için artırma etkisinin belirleyici faktörünün, Pt için gerekli potansiyelden daha düşük potansiyellerde ikincil metal üzerinde adsorblanmış oksijen içeren bileşiğin oluşması olduğu anlaşılmıştır. Oksijen içeren bileşik ortam adsorbatlarının yükseltgenmesi için gerekmektedir. Bununla beraber hala H₂ yükseltgenmesi için ihtiyaçtan daha fazla katalizör yüklemesi gerekmektedir. Pt-Ru alaşımı DMYP için anot katalizörü için en yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Katalitik aktifliği etkileyen en önemli faktörler destek, aktif tabadaki iyonomer içerik, hazırlama metodu ve yakıt beslemesidir. Destekli Pt-Ru/C'un özgün aktifliğinin Pt-Ru siyahından çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun yanında hücrede elde edilen en yüksek gerilim, destekli katalizörlerde bile hala çok düşüktür. Desteksiz katalizör kullanılan hücrede daha verimli metanol kullanımına olanak sağlayan daha düşük metanol geçiş (methanol cross-over) etkisine sahiptir.

Destekli katalizör kullanmanın avantajı, katalizör kullanımını çok büyük ölçüde azaltmasıdır. Performanstaki farklılık iki katalizör tipinin yapısal farklılığından kaynaklanıyor olabilir. Her ne olursa olsun destekli ve desteksiz iki metal katalizörün de kararlılıkları iyileştirilmelidir [Carette et. al. 2001].

Daha önce PEM yakıt hücresinde görüldüğü gibi katalizör tabakasındaki iyonomer içerik, elektrotların performansını çok fazla etkileyebilmektedir. Metanol oksidasyonu için elektrotlar genellikle katalizör tabakasında iyon iletkenliğini arttırmak için Nafion ile birbirine bitişiktir.

Gaz beslemeli metanol yakıt pili cross-over etkisini minimuma indirmektedir ve prensip olarak daha yüksek işletim sıcaklığına sahip olduğundan gaz difüzyon elektrotları kullanarak tüm hücre performansı iyileştirilmektedir (Şu ana kadar sıvı DMYP'leri ile elde edilen en yüksek güç yoğunluğudur)[Shukla et. al. 1995, Vielstich et al. 1993]. Nemlendirme sistemi gerektirmeyerek sistem dizaynını basitleştiren sıvı beslemeli bir düzenlemede destek tabakasının hidrofobikliği ve metanol geçişinin optimize edilmesi gerekmektedir. Su geçirgenliği, membran boyunca elektro-osmotik taşımının öneminden dolayı hayati öneme sahiptir.

DMYP'de oksijen indirgenmesi için gerekli katalizörler PEM yakıt pillerindeki ile çok benzerdirler. Her iki yakıt pili için de işletim sıcaklığı, DMYP için çok büyük problemlerden birisi olan anottan katoda metanol geçişinin ortaya çıkmasına rağmen benzerdir.

2.5.2. DMYP ve Metanol Geçişi (Methanol Cross-over)

Şu anda çoğu DMYP araştırmacısı PEM teknolojisi üzerine yoğunlaşmıştır. DMYP'lerde kullanılan membranlar PEM uygulamaları için geliştirilmiştir. Bu çalışmalarda proton iletkenliğini optimize etmek öncelikli hedeftir. Bununla beraber bu membranlar metanolün engellenmesi hesaba katıldığında pek avantajlı değildir. Membrandaki proton hareketi, buradaki su miktarı ile alakalıdır. Suyu karşılaştırıldığında aynı özelliklere sahip olan metanol (dipol momenti gibi) yüzünden, su molekülleri gibi metanol molekülleri de katoda difüzyonla olduğu kadar elektro-osmotik taşıma yoluyla taşınmaktadır. Katotta, metanol yükseltgenmesinin oksijen indirgenmesiyle birbirine girmesi dolayısıyla metanol

karışık potansiyele sebep olmaktadır. Sonuç olarak da hücre performansında bir düşüş görülmektedir.

Metanol geçişi bir dizi etkene göre değişiklik göstermektedir. En önemlileri, membran geçirgenliği/kalınlık, yakıt beslemesindeki metanol konsantrasyonu, işletim sıcaklığı ve anodun kendi performansdır.

Metanol geçiş probleminde membran çok önemli bir faktördür. İnce membranlar hücrede daha düşük dirence sebep olurlar fakat sıvı metanol geçişine daha meyillidirler. Metanol yakıt pilleri için Nafion 120 gibi daha kalın membranlar avantajlıdır [Ren *et. al* 2000].

Geçiş etkisi, beslemedeki metanol yoğunluğuna bağlıdır. Metanolün optimum konsantrasyonu 1–2 M olarak düşünülmektedir (suda yaklaşık %6 oranında metanol). Hücrede daha yüksek sıcaklık gibi daha yüksek konsantrasyon, metanolün membrandan geçişini arttırmaktadır ve böylece hücre performansını düşürmektedir. Optimize anot, yakıt olarak gelen daha çok metanolü yükseltger ve bu geçiş için kalacak metanol miktarını azaltarak DMYP’de optimize edilmesi gereken başka bir etken olarak kalır. Metanol geçiş problemiyle baş edebilmek için başka bir yaklaşım ise metanol toleranslı katodun araştırılmasıdır. Bu fikirde, metanol geçişi önlenemez fakat metanol yükseltgenmesini etkisiz hale getirecek katot katalizörü kullanılır. Böylece katotta karışık potansiyelin oluşması engellenmiş olmaktadır. Günümüzde metanol toleranslı değişik katalizörler araştırılmaktadır. Saf oksijenin indirgenmesinde $\text{Mo}_2\text{Ru}_5\text{S}_5$ katalizörü (Chevrel Phase), Pt’e göre daha düşük bir performans göstermesine rağmen, metanol tepkimelerinin olduğu ortamlarda MoRuS esaslı katalizörler Pt’e göre daha üstündür. Karbon desteğe kükürt uygulaması da karışık geçiş metal sülfatlarının performansını arttırmıştır (aynı uygulama Pt/C katalizörün performansını azaltmaktadır).

Bu katalizörler metanole karşı duyarlıdırlar. Ayrıca anot ve katodun aynı tarafta bulunduğu yeni tip hücrelerle de uygulamalarda birleştirilmişlerdir. Her iki elektrot da membranın aynı yüzüyle temastadır, böylece hücredeki birçok direnç kaybı önlenmektedir. Düşük akım yoğunluklarında hücredeki yakıt verimi normal bir bipolar plakadakinden çok daha yüksektir. Ancak bunun uygun olabilmesi için metanol toleranslı katot ön şarttır [Carette *et. al* 2001].

2.6. Uygulama Alanları

2.6.1. Taşınabilir Cihaz Uygulamaları

Bu kategori ana olarak cep telefonlarını (enerji tüketimi ortalama 400 mW olan, standby da 50 mW ve görüşme sırasında 1 mW) ve dizüstü bilgisayarları (ortalama 10 W) içermektedir. Her iki uygulama da kısa bir süre içinde çok büyük bir pamembran payına ulaşmışlardır ancak her ikisinin de her gün büyüyen en büyük handikapları kullanacakları bataryanın ömrü olmaktadır (En verimli olduğu söylenen Lityum-iyon bataryaları da dahil). Li-iyon bataryaların yaklaşık 160 Wh/kg'lık bir enerjisi vardır. Bu telefon için birkaç günlük, dizüstü bilgisayar için 3 saatlik bir enerji demektir. Günümüzde, tüketiciler bunun 3–5 kat daha fazlasını istemektedir. Ancak elektrokimyasal piller zaten şu anda ulaşabilecekleri tüm limitleri zorlamış durumdadırlar.

Ortaya konan durumun büyüklüğünü anlamak için sadece taşınabilir cihaz pamembranına bakmak yeterlidir: Tüm dünyada 1999 yılı sonunda 300 milyon adet cep telefonu satıldı; dünya çapında bu rakamın 2005 yılı sonunda 640 milyona ulaşması beklenmektedir. 18 milyon bilgisayar 1999 yılı sonunda satıldı; bunun 2005 yılında 40 milyon adet olması beklenmektedir.

Şu anda ayrıntılı bir şekilde üzerinde çalışılan ve üretilemeye çalışılan çözüm, daha iyi enerji sağlayan, yakıt pili destekli şarj edilebilir, küçük boyutlu pillerdir. Bu durumda pilin ömrü sadece taşınan hidrojen veya metanol tankının büyüklüğüyle sınırlandırılacaktır. Kullanıcı cihazını sanki çakmağını ya da dolma kalemmini doldurmuş gibi birkaç saniyede dolduracak ve her dolum günümüz pillerinden 3–5 kat daha fazla enerji sağlayacaktır. Fakat en önemlisi her ikisinin de aynı oranda yer kaplamasıdır. Bu sektör konusundaki gayret o kadar büyüktür ki birçok uluslararası kongrenin neredeyse tek konusu budur. Prototipler piyasadadır ve ilk ticari ürünler de 3–4 yıl içinde piyasaya sürülecektir.

Kullanılacak teknoloji PEM veya DMYP türü olacaktır, çünkü düşük işletim sıcaklığı ile diğer tür yakıt pillerinden daha avantajlıdırlar. Maliyet açısından

referans, bugün en iyi batarya olarak gösterilen Li-iyon bataryasının fiyatı 1 Euro / Wh'dır. Taşınabilir cihaz uygulamaları için, diğer uygulama alanlarına göre ekonomik kriterler belki daha az önemli olacaktır ki başlangıçta sağlanan yeni hizmetin fiyatının diğer referans alınacak çözüm önerilerine göre biraz daha kaliteli olması bu fiyat farkını dengeleyecektir.

2.6.2 Sabit Cihaz Uygulamaları

Elektrik endüstrisindeki yeni kanun düzenlemeleri açısından ve elektrik gücü üretiminde merkeziyetçilikten uzaklaşmaya doğru olan eğilim, bu sektör çok büyük sayıda firmayı cezbetmektedir. Çalışmalar iki ana uygulama alanında yoğunlaşmaktadır: Toplu üretim (200 kW'tan birkaç MW'a kadar güç gerektiren) ve konutsal üretim (2 ile 7 kW arası güç gerektiren). İlk alanla alakalı olarak birçok proje ve gösterim yapılmıştır. Bu amaçla dünyada iki endüstri merkezi Kanada kökenli Ballard firması bünyesinde oluşturulmuştur: Biri Avrupa merkezli Alstom, diğeri Asya merkezli Japon Ebara'dır. Bu merkezlerin amacı PEM tipi yakıt pili kullanan (elektrik-ısı) jeneratörleri dağıtmaktır (Bunlar 250 kW elektrik, 230 kW ısısal güce sahiptir).

EDF ve dört Alman ortağın –Bewag, HEW, Preussen Elektra ve VEA–bir Avrupa projesi olarak deneme jeneratörü, Berlin'in dışında Treptow adı verilen yerde test edilmiştir. Ayrıca 2000 yılı yine Avrupa PEM yakıt pili teknolojisi tabanlı bir projenin prototipinin, Thermie, Air Liquide dahil, Schneider Electric ve Fransız CEA ve İtalyan De Nora (şu anda Nuvera) ortaklığıyla oluşturulmasına tanık olmuştur.

Bu arada son birkaç yılda ONSI Corp. adında bir Amerikan firması 200 kW PAFC tipi (PC25) yakıt pilinin (200 kW'lık enerji sağlayabiliyor) pamembranlamasını yapmaktadır ki bu süre membranında 200 adet de satılmıştır. İlk model Fransa'da 2000 yılı başında Chelles'de (Seine-et-Marne) meclise ait bir grup lojmanı, enerji desteği sağlamak amacıyla kurulmuştur.

Diğer teknolojiler test edilmektedirler ancak henüz pamembranlama aşamasında değildirler. Bir Alman firması MTU, 1 MW'luk EKYP'ni test etmektedir. Aynı zamanda bir Amerikan firması M-C Power Generation 250 kW ve

bir Japon firması Hitachi 1 MW'lık modelleri test aşamasına getirmişlerdir. Siemens–Westinghouse tarafından 100 kW'lık KOYP'de test edilmektedir.

Konutlarda yakıt pili uygulaması olarak birkaç proje üretilmektedir. Bir Amerikan şirketi Plug Power LLC, General Electric ile 7 kW'lık model üretimi için bir araya gelmiştir. Testler 10 veya daha fazla prototiple gerçek hayatta devam etmekte ve tahminler 2002 yılı ile birlikte 50–60 cent/kWh enerjiyi öngörmektedir. Aynı tür fakat daha dar çerçeveli çalışmalar Amerikan şirketleri Northwest Power Systems (şu anda Idatech) ve Avista Labs tarafından da başlatılmıştır. Bu aletler, PEM tipi teknoloji kullanarak, elektrik ve 60°C ısı (ısıtma ve sıcak su amaçlı) sağlamaktadır. Bunlar geleneksel yakıtlarla desteklenmektedir. Bir dönüştürücü hidrokarbon yakıtı (genelde doğal gaz), hidrojene dönüştürmektedir.

Uluslararası potansiyel yakıt pili pamembranı (sadece sabit cihazlar için) 2030 yılı için 45 milyar Euro olarak tahmin edilmektedir. Hedef fiyat, tüm sistem için kW başına 1000 Euro'dur (1000 Euro/kW). Bu sadece şu anki teknoloji ile elde edilen verilerdir ve başta Amerikan firmaları olmak üzere niçin üreticilerin bu konuya eğildiklerini göstermektedir. Bu belki de yakıt pili teknoloji tarafından ele geçirilecek ilk pamembran olacaktır.

2.6.3. Taşımacılık Uygulamaları

90'lı yılların başında ortaya çıkan yakıt pillerindeki gelişmenin arkasında taşımacılık sektörü vardır. Özellikle bu sektördeki aşırı fiyat sınırlamaları ve geleneksel teknolojideki rekabet sebebiyle –ki bunlar gelişmiş ve verimlidir- bu kategori biri hafif diğeri ağır taşıt uygulamaları olmak üzere iki alt bölüme ayrılır.

Hafif araçlar için gerekli olan yaklaşık 10 yıllık servis ömrü boyunca 3000 saatlik çalışma süresidir. Ağır taşıtlar için ise (yük ve yolcu taşımacılığı için) işlem süresi yüz kez daha fazladır. Açıktır ki teknoloji ve amorti edilebilme süreci, tabi makul maliyetle birlikte, çok farklı olacaktır.



Şekil 2.9. PSA Peugeot Citroen tarafından Partner / Berlingo modeli olarak, CEA ve endüstriyel ortakları tarafından geliştirilen yakıt pilli araç prototipi. Ana hücre (1) , DC / DC elektrik dönüştürücüleri (2), hidrojen dolaşım devresi (3), ve yüksek basınçlı hidrojen tankı (4).

Hafif araçlar alanında 1993'ten bu yana çok sayıda prototip üretilmiştir. En son yapılanı 1999 yılında Alman DaimlerChrysler'in ürettiği, yakıt pilini Ballard'dan sağladığı, NECAR4 (sıvı hidrojenle çalışan) adlı bir araçtır. 2000 yılı kasım ayında metanol dönüştürücülü NECAR5'in de ön üretimi gerçekleştirilmiştir. Amerikan firmaları da prototip geliştirmişlerdir. Örneğin General Motors Opel, Zafira adı verilen ve 75 kW'lık Ballard tarafından sağlanan yakıt pilini kullanan bir araç üretmiştir. Ford çeşitli Think FC5'ler üretmiştir. Henüz açıklanmamakla birlikte Japonlar firmaları da prototipler geliştirmişlerdir: Toyota iki adet RAV-4, Nissan R'nessa ve Mitsubishi, Daihatsu, Honda ve Mazda ortaklığı Demio FCEV. 98'lerin ortasında Renault 30 kW De Nora yakıt hücresi kullanan (bu yakıt pili Avrupa Enerji Programı'nın bir parçası olan Air Liquide tarafından yapıldı) ,bir Laguna prototipini üretmeyi başardı. Diğer duyurulan prototipler, bir Fransız prototipi PSA tarafından 2001'in ilk yarısında yapıldı. Bu çalışma CEA ve Partner/Berlingo ve yine Avrupa Enerji Programı çerçevesinde işbirliği içinde gerçekleştirildi. Tüm bu üreticiler ön üretimlerin 2005 gibi gerçekleşeceğini ummaktadırlar.

Çeşitli on-board hidrojen depolara sahip (sıvı veya gaz şeklinde hibritlerde emilmiş vaziyette) prototipleri olmasına rağmen, büyük ihtimalle ilk kullanılan yakıt dönüştürücünün sağladığı, bir hidrojen yakıtı (metanol veya doğal gaz) olacaktır.

2005 ve 2010 arasında belki üreticiler membranlarına satışlar yapacaklar (Şu an Toyota'nın Prius adını verdiği araçta yaptığı gibi). Teknoloji, maliyet- verim performansını 2010 yılından sonra sağlamaya başlayacaktır. DaimlerChrysler 2005 – 2010 yılları arasında 50,000 ile 100,000 yakıt pilli araç üretmeyi hedeflemektedir. 2030'un başlamasıyla uluslararası pamembranın yeni hedefi 50 milyon aracı aşan bir üretim olacaktır (yaklaşık tüm pamembranın %10'u). AYP ve FAYP üzerine araştırmalar yapılmasına rağmen bu uygulamalarda kullanılacak teknoloji daha çok PEM türü yakıt pili üzerine kurulu olacaktır. Bu endüstri kolunda hedef tüm sistem içinde 100 Euro/kW yani çekici güç sisteminin üçte birlik kısmı demektir.

Hafif araçlar yanında ağır taşıtlar için de, 1993'ten beri birçok otobüs prototipi inşa edildi. Kanada firması Ballard 6 otobüsle (200 kW hücreli) bu işe öncülük etmiştir ki şu anda Vancouver ve Şikago'da düzenli işlemleri takip eden deneme sürecini tamamlamışlardır. Ballard 2002 yılında ticarileştğini duyurdu. Ballard'la aynı teknolojiyi kullanan Alman DaimlerChrysler 1997'de bir otobüs prototipini üretmeyi başardı (NEBUS) ve şu anda Avrupa'nın birçok kentinde görülebilecek olan 30 adet otobüsün ön üretiminin tamamlandığını duyurdu (Citaro projesi). Beklenen servis ömrü sağlandığında, ekonomik şartlar aynen sabit cihaz sektöründe olduğu gibidir ve bu yüzden üretici son iki firmanın olumlu bakış açıları hesaba katıldığında ticari olarak hemen uygulanabilir. Yol uygulamalarının yanında bazı üreticiler (Fransa'da RVI ve Iris-bus) üstünde enerji hattı olmayan yakıt pili kullanan, temiz tramvay projesi üzerinde çalışmaktadırlar.

Gemi ve denizaltı üreticileri de MW veya daha yüksek seviyede KOYP veya erimiş karbonat yakıt pillerine özellikle sessiz çalışma nedeniyle askeri uygulamalarda tercih etmektedirler ve bu konuda araştırmalar sürmektedir (<http://www.hondanews.com>).

3. PEM VE DMYP'NDE AKIM YOĞUNLUĞU ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

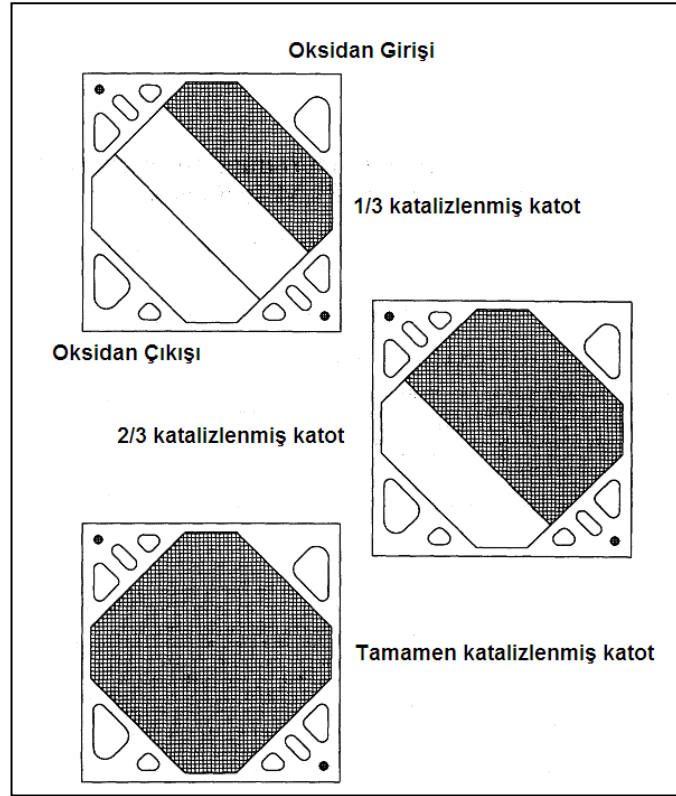
Bu bölümde literatürde yer alan bazı akım yoğunluğu ölçüm tekniklerinden bahsedilecektir. Tekniklerin ayrıntılarına girilmeyecek sadece burada uygulanacak olan teknikle benzerlikleri ve uygulanabilirlikleri anlatılacaktır.

Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) ile polimer elektrolit membranlı yakıt pili elektrolit olarak aynı tip membran kullanılmaktadırlar. Dolayısıyla iki yakıt pili arasında işletim sıcaklıkları, elde edilen akım ve güç yoğunlukları, uygulama alanları bakımından benzerlikler vardır. Bundan yola çıkılarak her iki yakıt pili türü üzerinde akım yoğunluk dağılımını benzer tekniklerle incelemek mümkün olabilmektedir. Ancak şu ana kadar literatürde DMYP ile ilgili bölgesel akım yoğunluğu dağılımı ölçümü ile ilgili çalışmalar PEM türü yakıt pili esaslı ve çok sınırlıdır. Dolayısıyla buradaki çalışma için de PEM türü yakıt pili için yapılmış olan çalışmalardan faydalanılmıştır.

3.1 Kısmi MEA Yaklaşımı (Partial MEA Approach)

Kısmi MEA (Membran Electrode Assembly, Membran Elektrot Grubu) yaklaşımında MEA'nın bölümleri, yüzeyleri maskelenerek veya MEA'nın farklı bölümleri kısmen katalizlenerek, birbirlerinden bağımsız olarak test edilmiştir. MEA'nın belli bölümlerinin performansları aradaki farklardan bulunabilmektedir. Hava (oksijen kaynağı olarak) ile çalışıldığında ince PTFE kağıdı ile maskelemenin operasyon sırasında kısmi katalizasyon ile benzer sonuçlar verdiği gösterilmiştir. Burada sunulan örnekte 3 katot elektrodu, hidrofobik TORAY TG090 karbon kağıdı üzerine Pt black ve PTFE süspansiyonu karışımı sürülüp daha sonra ısıtılarak hazırlanmıştır. Bir elektrot tamamen bu şekilde katalizlenmiştir. Diğer iki elektrodun da 1/3'ü ve 2/3'ü Şekil 3.1'de görüldüğü gibi oksidan girişi katalizlenecek , aşağı akış yönü katalizlenmeyecek şekilde hazırlanmıştır. Bu elektrotlar ısı ve basınç altında Dow XUS 13204.20 membrana birleştirilmiş ve benzer şekilde Pt siyahı anotların tüm yüzeyi katalizlenerek bir MEA oluşturmak üzere diğer taraftan

membranla birleştirilmiştir. Akış bölgesi dizaynı Şekil 3.2'ye benzemektedir. Hücre 3 bar, 80°C'de tamamen nemlendirilmiş sabit yakıt/hava stokiyometrisinde(1.5/2.0) çalıştırılarak polarizasyon eğrisi elde edilmiştir.

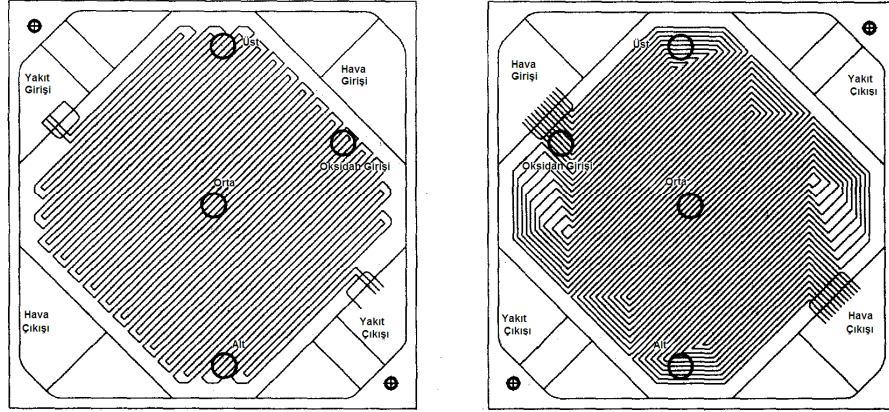


Şekil 3.1 Kısımlı MEA metodu için aktif katot alanını gösteren MEA tasarımı

Bu teknikte kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, daha fazla aktif alanın daha iyi performans ürettiğini göstermiştir. Bununla birlikte her bölge için elde edilen sonuçları diğer bölgelerden çıkartarak iç, orta ve dış bölgeler için ayrı ayrı performans değerleri elde edilmiştir. Sonuçlar ilginçtir. İlk bakışta düşük gerilim değerleri için bütün bölgelerin yaklaşık 0,8 A/cm²'lik bir akım yoğunluğu elde ettiği ancak daha büyük gerilimler için aşağıdaki ve ortadaki bölümlerin performans kayıplarına uğradıkları görülmektedir. Bu akım yoğunluklarının daha üstündeki değerlerde hücrenin sabit bir akım sağladığı, sadece hücrenin üst bölümünün düzgün çalışmaya devam ettiği görülmektedir.

Kısımlı katalizasyon tekniği hücre performansının geniş ölçekte düşük çözünürlükle (resolution) ölçülmesine izin vermektedir. Çözünürlük bölme sayısı

veya test edilen bölme sayısı artırılarak yükseltilebilir. Genel olarak hücredeki farklı bölgelerin performansları bu teknik kullanılarak araştırılabilir.



Şekil 3.2 Yakıt ve oksidan akış kanallarını ayrı ayrı gösteren alt hücreli MEA

Kısmi MEA yaklaşımı, MEA'daki elektrokimyasal aktivitenin homojen olarak dağıldığı veya sadece bir bölgeye yoğunlaştığının kabaca tahmin edilmesini sağlar. Diğer tekniklere göre en önemli avantajı uygulamasının kolay olmasıdır [Stumper et.al. 1998]

3.2 Alt Hücre Yaklaşımı (Subcell Approach)

Bu bölümde yakıt pili performansını optimize etmekte faydalı olacak başka bir yöntem tarif edilecektir. Bu yöntem bölgesel akımların ve bölgesel elektrokimyasal aktivitelerin bulunmasını sağlamaktadır.

Alt hücre yaklaşımında, yalıtılmış farklı alt hücreler, MEA'nın uygun yerlerine yerleştirilmektedir. Her bir alt hücreyi bağımsız olarak kontrol edebilmek için, bunlar hücreden ve birbirlerinden elektriksel olarak izole edilmişlerdir. Bu, anottan ve katottan dairesel bölgeler (10 mm çapında) zımbalanıp çıkartılarak ve yerlerine çevrelerinde 2 mm dairesel boşluk bırakılacak şekilde daha küçük parçacıklar yerleştirilerek yapılmıştır. MEA, anotu ve katotunda anot-katot diskleri şeklinde alt hücreleri olan yapılar şeklinde çalışmaktadır. Aynı yaklaşım yakıt ve oksidan akış kanalı plakaları için kullanılabilir.

Bu örnekte kullanılan alt hücreler akış kanalı üzerinde bulundukları yere göre üst (oksidanların girdiği yer), orta ve aşağı alt hücre olarak isimlendirilmiştir. MEA'nın geri kalan kısmı ana hücre (main cell) olarak adlandırılmıştır (şekil 3.2). Her hücre için iki tanesi akım taşımak , iki tanesi de gerilim ölçümü yapmak üzere 4 adet tel gereklidir. Alt hücreler bağımsız ayarlamalar yapılabilmesi için ana hücrede olduğu gibi ayrı dirençlere bağlanıp kontrol edilmektedir.

Temelde alt hücrelerde birisi ana hücreyle diğeri ise açık devre durumundaki ana hücre ile olmak üzere iki çeşit ölçüm yapılabilir. İlk durumda reaktan gazların yerel konsantrasyonları, çalışan hücreninkine ile aynı olacaktır. Diğer taraftan ikinci durumda reaktan konsantrasyonu akış kanalları boyunca değişmeden sabit kalacaktır. İkinci durum bir yakıt pilinin giriş bölgesiyle alakalı önemli bilgiler verebilir ve alt hücrelerin uygun fonksiyonlarının tespitinde faydalı olabilir.

Çalışan bir hücrede akım yoğunluğu hakkında bilgi elde etmek istediğimizden, ilk durum önem arz etmektedir. Alt hücreler, daha önce söylendiği gibi, dışarıdan yükler yardımıyla kontrol edilmekte ve gerilimi ana hücreyle yaklaşık olarak aynı olacak şekilde ayarlanmaktadır. Böylece ölçülen alt hücre akım yoğunlukları, yakıt pili içindeki yerel elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi vericidir.

Alt hücre yaklaşımı, çalışan bir yakıt pilinde küçük ölçekli, bölgesel akım yoğunlukları hakkında önemli bilgiler sağlayabilir. Bununla beraber özel MEA ve akım yolu plakası üretimi karmaşıktır ve hücrenin birleştirilmesi sırasında büyük titizlik gerektirmektedir [Stumper et.al. 1998].

3.3 Akım Dağılımı Haritalama Yöntemi (Current Distribution Mapping)

Ticari bir yakıt pilinde en geniş ve ayrıntılı performans bilgisi sağlayan, üçüncü ve en ileri metot olan akım haritalama yöntemidir. Bu teknik, bundan önce konuşulan tekniklerin avantajlarını birleştirip, akım dağılımını haritalayabilmek için tüm MEA yüzeyine yayılmış pasif direnç ağı gerektirmektedir. En büyük avantajı ise çalışma sırasında, zamana bağlı olarak gerçekleşen ani değişikliklerin

gözlemlenebilmesinde yatmaktadır. Aşağıda örnek olarak hidrojen gazına 40 ppm'lik CO gazının etkisini tartışacağız (CO- zehirlenmesi).

Prensipte, çalışan bir yakıt pilinde akım, tüm malzemelerin üzerinden (gaz difüzyon katmanı, akış kanalı plakası vb.) MEA yüzeyine dik olarak geçer. MEA ve geçiş plakası arasına yerleştirilecek bir grafit malzeme üzerinde üstünden geçen yerel akıma bağlı olarak bir potansiyel farkı ve direnç meydana gelecektir. Bütün MEA aktif alanı boyunca akım yoğunluğu dağılımını ölçebilmek için, akış kanalları ve geçiş plakası ile uyumlu, 121 adet grafit eleman içeren bir plaka yapılmıştır. İstenmeyen akım oluşumlarını önleyebilmek için haritalama plakasının mümkün olduğu kadar MEA'ya yakın olması sağlanmıştır. Her elemanın kendi potansiyel farkını ölçebilmek için her birine ölçüm kabloları bağlanmıştır. Aralarına grafitik folyodan yapılmış bir malzeme yerleştirilerek haritalama plakasının temas dirençleri minimize edilmeye çalışılmıştır. Ölçümler için anlık veri okuma sistemi kullanılmıştır. Bu teknikle anlık akım dağılımı haritalaması mümkün olmaktadır ve değişken yük (load) değerlerinde çalışılırken kullanıcının etkileri tespit edebilmesi için önemli bir avantaj sağlanabilmektedir.

Akım haritalama metodu, MEA veya akış yüzey plakasının üzerinde herhangi bir değişiklik gerektirmemekte ve de tek bir hücreye uygulanabildiği gibi yakıt pili yığınınına da (stack) uygulanabilmektedir. Bu teknik yakıt pili ve de yığınlarının dinamik davranışları hakkında eş zamanlı bilgi verebilmektedir [Stumper et.al. 1998].

3.4 Aktif Akım Dağılımı Haritalama Yöntemi

Aslında PEM tipi yakıt pilleri için geliştirilen bu teknik DMYP'ine uygulanmaya çalışılmıştır. Test ve kontrol sistemi anot-katot giriş akış hızlarını, basınç, göreceli nemliliğini, yakıt sıcaklığını tam olarak takip etmeye imkan sağlamaktadır. Yakıt hücresine giden tüm borular otomatik olarak ısıtılmaktadır. Tüm katot akışlarında nemlilik % 0 olarak ayarlanmıştır, çünkü DMYP için herhangi bir nemlendirmeye gerek yoktur.

Bu teknik temel olarak Stumper ve ark.'nın uyguladığı akım haritalama metodunun bir uyarlamasıdır ve bu teknikle benzerlik göstermektedir. Bu tekniğe göre elektriksel olarak bölmelendirilmiş akış kanalı plakası/akım toplayıcı, MEA'ya dik dirençler oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Bölmelendirilmiş akım toplayıcı, gaz difüzyon tabakası ile anot ve katot tarafında doğrudan temas halindedir. Burada kullanılacak yeni teknik yüzey iletkenliğinden dolayı meydana gelebilecek akım geçişlerini önlemektedir. Bunun yerine altın kaplı elektriksel olarak bölmelendirilmiş akım toplayıcı kullanılmış ve tekrar tekrar alınabilecek bir sistem kurulmuştur.

Aktif akım haritalama tekniğinde devreden sabit akım çekilmiş ve her bir akım toplama noktasından geçen akımlar, algılayıcılar vasıtasıyla dirençlere ihtiyaç olmaksızın ölçülmüştür. Bu sistem akım yoğunluğu dağılımını katalizör tabakasından değil gaz difüzyon tabakasından almaktadır. Gaz difüzyon tabakası üzerine dağılabilecek akım olmasına rağmen, bu gerçek hücre çalışmasına çok yakın sonuçlar vermektedir.

Anot ve katot tarafında 20 adet çubuk, şeffaf polikarbon bloklar içine gömülmüştür. Her bir çubuk akım ve gerilim ölçümüne izin verecek şekilde paslanmaz çelik pinlere bağlanmıştır. Akım ve gerilim bu pinlerden dış devredeki ölçüm cihazına aktarılmıştır. Yine bu teknik de hücrede meydana gelebilecek anlık değişimleri tespit etmek amacıyla çok faydalı olabilecek bir tekniktir [Mench et. al. 2002].

3.5 Diğer Teknikler

Baskılı Devre Levhası (Printed Circuit Board) yaklaşımında, Cleghorn et. al., PEM yakıt pilinin bölmelendirilmiş anot kısmını, akım toplayıcı olarak kabul etmişlerdir. Brett et. al. da Baskılı Devre Levhası Metodu'nu, hücrenin bölmelendirilmesinden kaçınmak amacıyla, yalıtılmış akım toplayıcıları kurmak için kullanmışlardır. Schönbauer et. al., sadece akım dağılımını ölçebilmeyi sağlayacak şekilde baskılı devre levhasını, bipolar plaka içerisine yerleştirmişlerdir. Katot tarafı bölmelendirilmiş, hava girişli yakıt pilinin ölçümleri Naponen et. al. tarafından gerçekleştirilmiştir.

Hauer et. al., yakıt pili yüzeyinde heterojen akım yüzünden dışarıda oluşan manyetik alanları ölçmüş ve buna karşılık gelen akım yoğunluğu dağılımını hesaplamışlardır. Wieser et. al., bölmelendirilmiş akım yüzeyleri içine, bu bölmeler boyunca geçen akımın oluşturduğu manyetik alanları ölçmek için Hall sensörleri yerleştirmişlerdir. Akım dağılımı, ölçülmüş manyetik alanlar tarafından hesaplanarak oluşturulmuştur. Rajalakshmi et. al. ve Yoon et. al., tek bir hücrenin anot ve katodunda bölmelendirilmiş akım yüzeyleri kullanmışlardır.

4. AKIM YOĞUNLUĞUNUN YENİ BİR ÖLÇÜM TEKNİĞİ

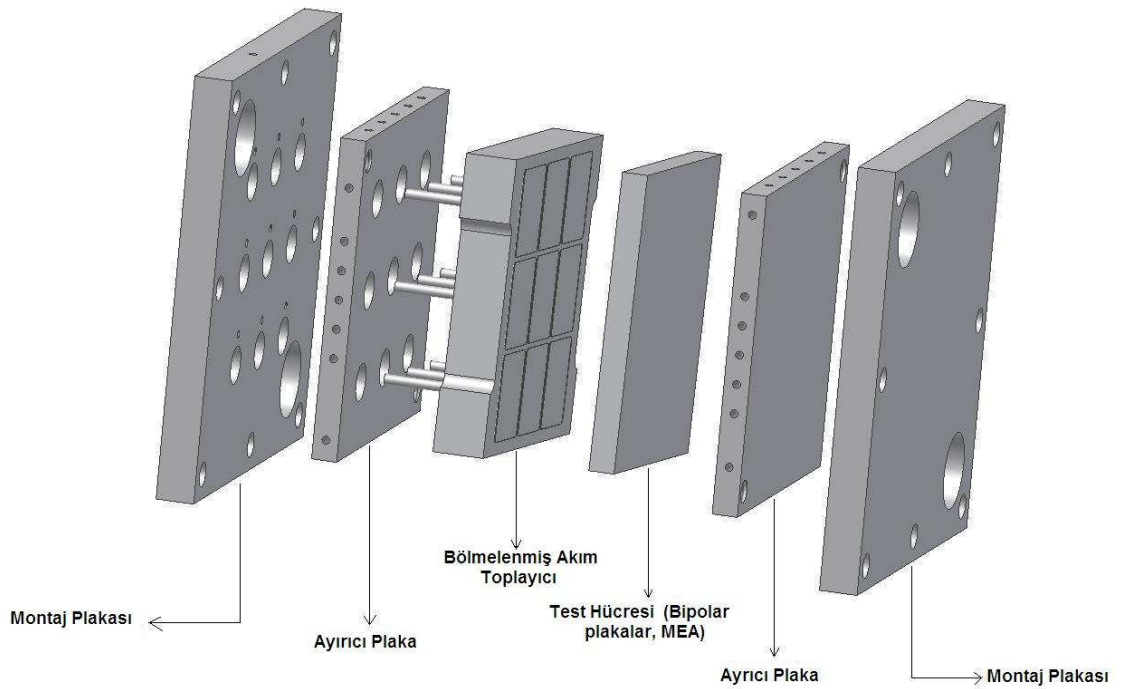
Bu bölümde, doğrudan metanol yakıt hücresi üzerindeki akım yoğunluğu dağılımını ölçmek amacıyla hazırlanmış deney düzeneği, çalışması ve deneylerde kullanılan cihazlar hakkında bilgi verilmektedir. Ölçüm ünitesi, bir bilgisayar programı ile tasarlanmış ve ilk defa denenmiştir.

4.1 Deney Düzeneği

Deney düzeneği Şekil 4.1’de şematik olarak gösterilmektedir. Hücre yakıtı bir pompa yardımıyla anot girişinden sağlanmaktadır. Metanol çözeltisi için 5 litrelik cam yakıt tankı ve 10 litrelik yedek plastik tank kullanılmıştır. Hücre katot beslemesi için 3 bar sabit basınçta hava/oksijen sağlanmış ve akış hızı bir “flowmetre” ile kontrol edilmiştir. Deneylerde performans farklılıklarını gözlemleyebilmek için katot giriş gazı olarak saf oksijen ve hava kullanılmıştır. Katot beslemesinin sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlamak için, yalıtıma özen gösterilmiş, gaz kaçakları mümkün olduğunca önlenmiştir. Katot akış kanalları, havayı/oksijeni doğrudan dışarıdan alacak şekilde tasarlandığından, istenen akış hızının sağlanması açısından yalıtım son derece önem arz etmektedir. Buna göre, katoda hücrenin üstünden sağlanan hava/oksijen hücre içinde kullanıldıktan sonra ölçüm düzeneğinin alt bölümünden doğrudan dışarıya çıkmaktadır. Bu durumda sistemde kullanılan hava veya oksijenin tekrar kullanılması düşünülmemektedir.

Sistemde yakıt sıcaklığını ayarlayabilmek amacıyla bir ısıtıcı su banyosu; yakıt giriş-çıkış sıcaklıklarını ve hava/oksijen sıcaklıklarını kontrol etmek için 3 adet “termocouple” kullanılmıştır. Daha önceden yapılan çalışmalarda hücre çalışma sıcaklığı olarak 70°C uygun görüldüğünden, bu çalışmalar boyunca yine bu sıcaklık tercih edilmiştir. Sıcaklık değerleri bilgisayar yardımıyla sürekli kontrol altında tutulmuştur.

Ölçüm ünitesindeki destek tabakası, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, elektriksel yalıtkanlığı iyi, kırılmaz polisülfon malzemeden yapılmıştır. Malzemenin yüzeyine 34x34 mm boyutlarında, 4 mm derinliğinde 9 adet bölme oluşturulup, bu bölmelere bakırdan yapılmış, yüzeyi altın kaplı akım toplayıcı plakalar yerleştirilmiştir. Her bir plaka, hücre dışından ölçüm almayı sağlayacak şekilde, bakır çubuklar yardımıyla hücre dışına uzatılmıştır. Böylece polisülfon üzerinde 9 adet bölmeden oluşmuş, birbirlerinden bağımsız, iletken bölmeler (segment) elde edilmiştir.

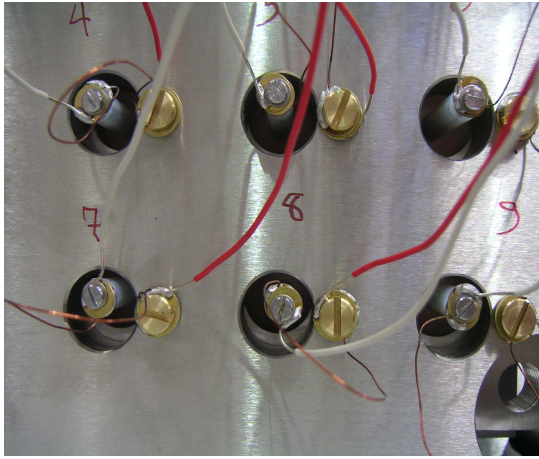


Şekil 4.2 Ölçüm ünitesinin açık çizimi

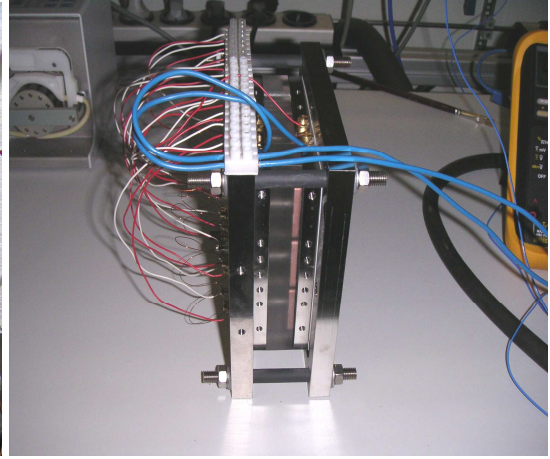
Oluşturulan sistemde hücreden elde edilecek gerilim değerlerini okuyabilmek için, dışarıya uzatılan bakır çubukların uçlarına dirençler yerleştirilerek, akım yoğunluğu tespitinin bu dirençler sayesinde yapılması planlanmıştır. Farklı bölmeler üzerindeki potansiyel farkları, bulundukları bölgesel akıma bağlı olacaktır. Ancak hücre geriliminin mV aralığında olması, tespit edilebilir aralıklarda akımlar görülebilmesi için buraya yerleştirilecek dirençlerin 20 mΩ-30 mΩ'luk değere sahip olması gerektiği hesaplanmıştır. Bu büyüklükte kullanılabilecek omik direnç olmadığından, 100 mm uzunluğunda, 0,35 mm çapında bakır teller direnç görevi

yapmak üzere kullanılmıştır. Dirençlerin bir ucu hücre yüzeyine doğrudan temas eden, altın kaplı bakır plakalara, diğer ucu ise montaj plakasına vidalar yardımıyla sabitlenmiştir (Şekil 4.3a).

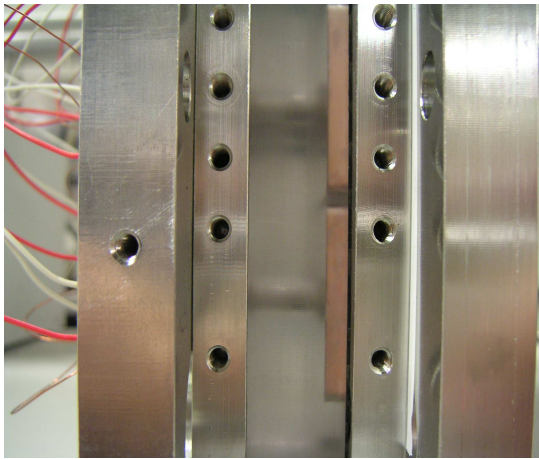
Dirençlerin uçlarındaki potansiyel farklarının tespiti için yalıtılmış kablolar kullanılarak, veri kaydedicisi yardımıyla elde edilen değerler bilgisayara aktarılmıştır. Hücre gerilimi ve hücreden çekilen akım aynı zamanda ölçüm ünitesine bağlanan 2 adet multimetre yardımıyla sürekli kontrol edilmiş ve bilgisayardaki değerler ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.3b).



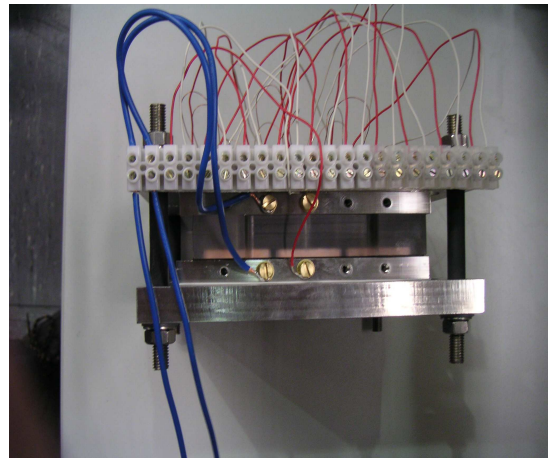
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.3 Ölçüm ünitesi

- a) Bakır tellerin hücreye ve montaj plakasına bağlanması
- b) Elektriksel bağlantılar ve kabloların görünüşü
- c) Yandan görünüş (bakır bölmeler)
- d) Üstten görünüş

4.3 Ölçüm Ünitesinin Deneye Hazırlanması

Montaj plakası çalışılacak yere paralel olacak ve montaj vidalarının kullanılabilmesi için köşeleri açık bırakılacak Şekilde, yatay pozisyonda yüksekçe bir yere yerleştirilmiştir. Daha sonra ayırıcı plaka montaj plakasının üzerine uygun bir Şekilde konulmuştur. Ayırıcı plakadan sonra yakıt hücresine ait akım toplayıcı karbon plaka (carbon sheet), hücre hava akış kanalı, MEA, metanol akış kanalı ve tekrar hücre akım toplayıcısı sırasıyla üst üste dikkatlice yerleştirilmiştir. Daha sonra iletken bölmeleri, hücre yüzeyi üzerine denk gelecek Şekilde bölmelendirilmiş akım toplayıcı konulup, bakır çubuklar deliklerden dışarı çıkacak Şekilde, ayırıcı plaka ve montaj plakası yardımıyla üstü kapatılmıştır.

Hücre yüzeyinin her tarafında eşit basınç elde edebilmek için 4 adet çift taraflı montaj vidası, hücrenin 4 köşesine gelecek Şekilde kullanılmıştır. Montaj plakasına zarar vermemek için, somunların altına plastik ve metal pullar konulmuştur. Somunlar hücreye zarar vermemek için, çapraz olarak sıkılmış ve uygulanan kuvvet kademeli olarak arttırılmıştır. Sonunda somunlara 10 kN'luk kuvvet uygulanarak ölçüm ünitesi tamamen kapatılmıştır.

Daha önce bahsedilen bakır telden oluşturulmuş dirençlerin uçlarına, kullanım kolaylığı ve iyi iletim sağlamak amacıyla, küçük pullar lehimlenmiştir. Dirençler, vidalar yardımıyla bir uçları montaj plakasına diğer uçları bölmelendirilmiş akım toplayıcının bir bölmesine gelecek Şekilde sabitlenmiştir. Her bir ayırıcı plakadan pozitif ve negatif kutup olmak üzere birer iletken kablo, yüke; birer kablo da hücre geriliminin kontrol edilebilmesi için multimetreye bağlanmıştır. Direnç uçlarından ve hücreden veri kaydedicisine bağlanmak üzere farklı iletken teller kullanılmıştır.

4.4 Deney Düzeneginin Çalışması

Hücreye yakıt, plastik borular yardımıyla anottan sağlanmış, akış hızı ayarlanabilir pompayla istenen değerlerde sisteme gönderilmiştir. Hücrede üretilen CO₂ gazı yine bu borular yardımıyla metanol çözeltisi ile birlikte metanol tankına geri döndürülmüştür. Buradan da tankın üst bölümünde yer alan küçük deliklerden havaya salınıp, sistemden uzaklaştırılmıştır. Çalışma sırasında metanol konsantrasyonundaki azalma dolayısıyla performanstaki değişimler göz önünde bulundurularak, metanol çözeltisi 3 saatlik çalışmaların ardından değiştirilmiştir. Aynı zamanda belli dönemlerde konsantrasyon ölçümleri yapılarak, gerekli görüldüğünde de metanol çözeltisi bu süre gözetilmeksizin yenilenmiştir.

Hücresinin katot bölümünde oluşan su, hücre tasarımından dolayı, hava çıkış kanalları yoluyla hücrenin alt bölümünden dışarıya doğru akabilmektedir. Ancak düşük akım değerlerinde çalışıldığından oluşacak su düşük miktarlardadır. Bunun yanında hücre çalışma sıcaklığının ve hava/oksijen akış hızının yeterince yüksek olması sebebiyle buharlaşma meydana gelmekte ve oluşan az miktardaki su her zaman görülememektedir. Oluşan su yüksek miktarlarda olduğunda ise sistemden uzaklaştırılması zorlaşmakta, zaman zaman hava akış kanalları kapanmaktadır. Bu durum hücre yüzeyi üzerinde bölgesel değişikliklere ve performans kayıplarına yola açmaktadır.

Yakıt hücresinden ölçüm alınmadan önce, düzenek çalıştırıldıktan sonra 30 ila 60 dakika beklenmiş, bununla hücrenin gerçek çalışma performansına ulaşması hedeflenmiştir. Bu süre zarfında hücre yakıtının ısınması sağlanmış ve hücre içinde daha önceki çalışmalardan kalabilecek etkiler minimum düzeye indirilmeye çalışılmıştır. Ölçüm düzeneği istenen sıcaklığa ulaştığında ise hücreden kademeli olarak akım çekilerek istenen akım değerinde durulmuştur. Ölçümler süresince akım değeri sabit tutulmuş, diğer parametrelerde değişiklikler yapılarak veriler kaydedilmiştir.

Çalışmalar sırasında sistemden akım çekilmediği zamanlarda hücrenin açık devre geriliminin 500–700 mV civarında olduğu görülmüştür. Devreden akım çekildiği zaman hücre geriliminin 200 mV değerinin altına inmemesine özen gösterilmiştir. Çünkü bu değerin altında ölçüm almak güçleşmiş, hatta belli bir süre sonra hücre geriliminin hızla düşmeye başladığı ve negatif gerilim değerlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu ise hücrede ters tepkimenin gerçekleşmesi ve yükten (load) hücreye doğru akım alınarak hücre içinde elektroliz meydana gelmesi demektir.

5. DMYP AKIM YOĞUNLUK DAĞILIMI ÖLÇÜMLERİ

Bu bölümde değişik parametreler kullanılarak yapılan ölçüm sonuçları sunulmuş, parametrelerin hücre performansı üzerindeki etkilerini gösterebilecek denemelerden bahsedilmiştir. Çalışmalar, akım yoğunluğu dağılımı tespiti üzerine yoğunlaştığından, çalışılan hücrede yüksek akım veya güç yoğunluğu elde edilmesi endişesi taşınmamıştır. Ancak hücre hakkında bilgi sahibi olunabilmesi açısından, bu verilere de yeri geldiğinde başvurulmuş ve bunlar değerlendirmeye alınmıştır.

Deneylerde değişken parametreler olarak molarite, akış hızları ve reaktan gazlar kullanılmıştır. Parametreler değiştirilerek hücre üzerinde her bölmede meydana gelen akım değişimleri % (yüzde) oran olarak hesaplanmıştır. Bu sayede, parametrelerin hücrenin farklı bölmelerinde nasıl değişimler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında ölçüm düzeneğinin fiziksel şartlarında da değişiklikler yapılarak, daha sağlıklı sonuçlar alınmaya çalışılmıştır.

Deneyler genellikle 70°C yakıt giriş sıcaklığında, 24°C reaktan gazı sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Yakıt olarak 0,5 M ve 1 M konsantrasyona sahip metanol çözeltileri kullanılmıştır. Reaktan gazı olarak hava kullanılan deneyler, saf oksijen kullanılarak tekrarlanmıştır.

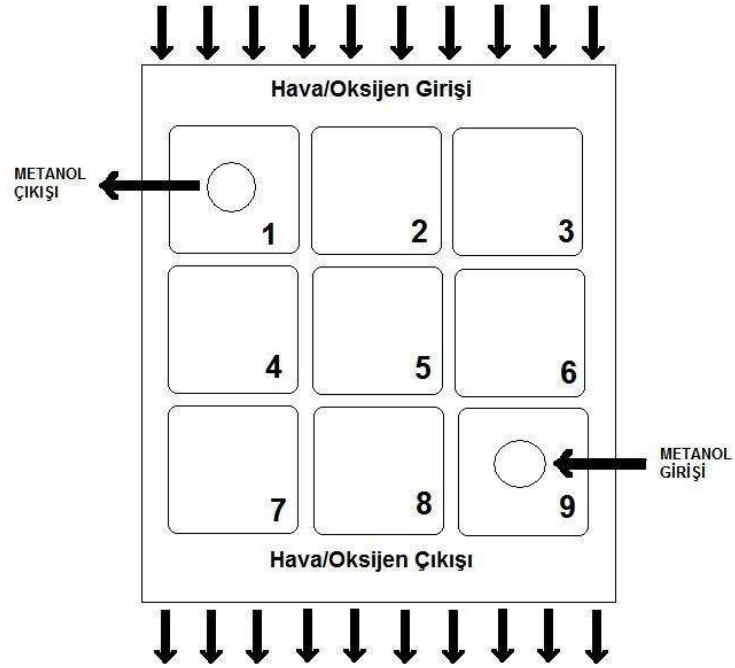
Hücre bölmelerinin görünümü, yakıt giriş çıkış bağlantıları Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Deneysel verilerin değerlendirilmesi, bölmelerin Şekildeki numaralandırılması esas alınarak yapılacaktır. 1 ve 9 no’lu bölmelerdeki yuvarlaklar boru bağlantı noktalarını sembolize etmektedir. Aynı numaralandırma montaj plakası üzerine de yapılmış olup, çalışma boyunca değiştirilmemiştir.

5.1 Ölçüm Ünitesi Bölmelerinin Direnç Değerlerinin Bulunması

Her bir bölmeye ait direnç değerlerini bulmak amacıyla, bölmeler üzerinden

bilinen akımlar geçirilmiş ve direnç uçlarında oluşan gerilim değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen akım ve gerilim değerleri yardımıyla, (5.1) no'lu eşitlik kullanılarak dirençler hesaplanmıştır.

$$R = V / I \quad (5.1)$$

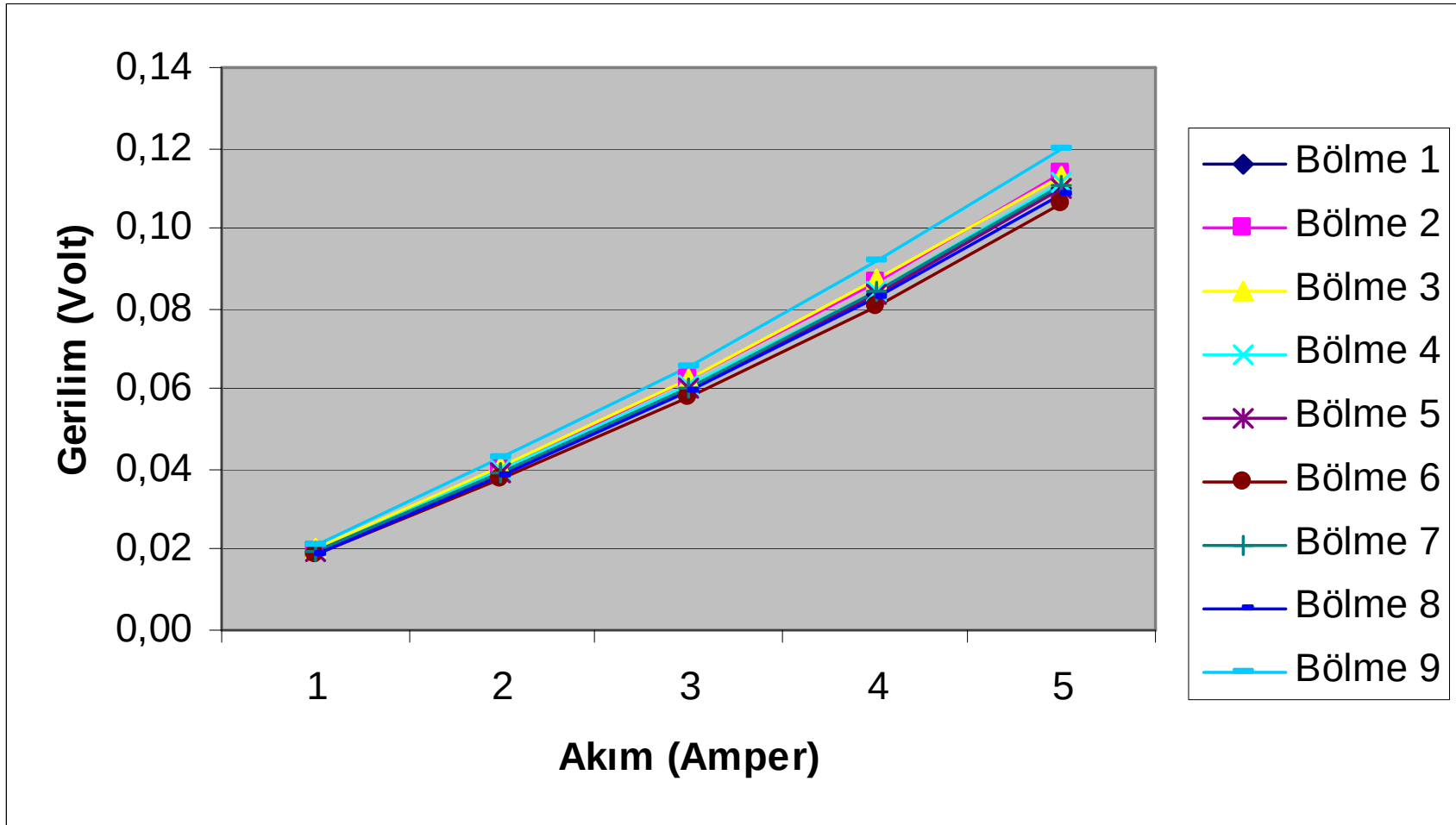


Şekil 5.1 Ölçüm hücresinde bölmelerin numaralandırılması

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi bölme dirençleri arasında küçük farklılıklar mevcuttur. Bu farklılıklar muhtemelen, bölmelerde kullanılan bakır malzeme, bakır üzerine kaplanan altın kalınlığı, direnç olarak görev yapan bakır tellerin uzunluklarında olabilecek küçük farklar, bu dirençlerin uçlarına vidalama kolaylığı sağlamak için lehimle tutturulan pullardan ve lehimden kaynaklanmaktadır. Tüm dirençlerin aynı değerlerde olması amaçlanmış, bu etkenler dolayısıyla oluşacak farklılıkların ise en düşük seviyede kalmasına çalışılmıştır. Değişik bölme direncinin, % (yüzde) değişim incelenen deneylerde etkisi olmamakla birlikte, akım yoğunluğu dağılımı tespiti sırasında küçük sapmalar oluşturması muhtemeldir.

Tablo 5.1 Bölmelere ait direnç değerleri

Bölme	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Direnç (ohm)	0,0225	0,0234	0,0233	0,0228	0,0226	0,0219	0,0229	0,0223	0,0247

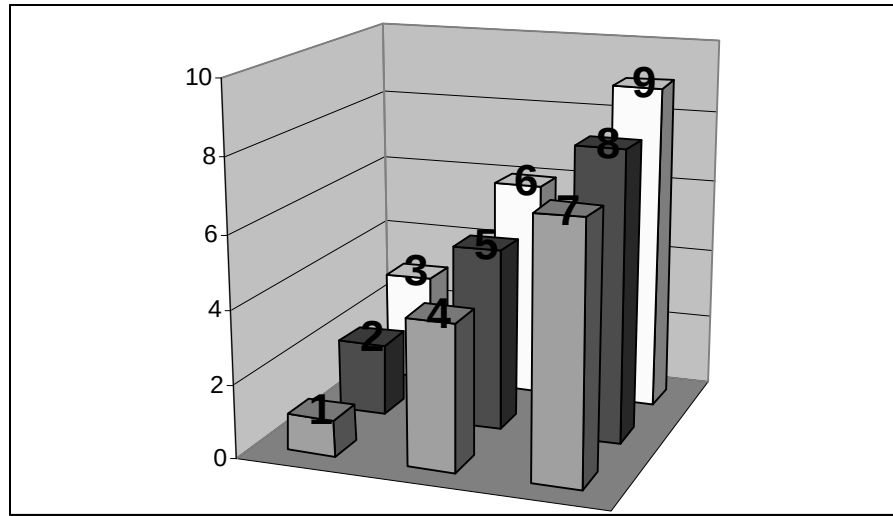


Şekil 5.2 Bölmelere ait direnç ölçüm eğrisi

5.2 Yakıt Hücresi Akım Yoğunluğu ve Değişim Ölçümleri-I

Bu bölümde yapılan deneylerde, belirlenmiş olan çalışma parametrelerinde değişiklikler yapılarak, hücre üzerindeki bölmelerde meydana gelen değişimler izlenmiştir. Farklı çalışma parametrelerinde yakıt hücresinde akım yoğunluğu dağılımlarının tespiti yapılmıştır. Çalışma sıcaklığı 70 °C ve hücreden çekilen akım 8 A'dır.

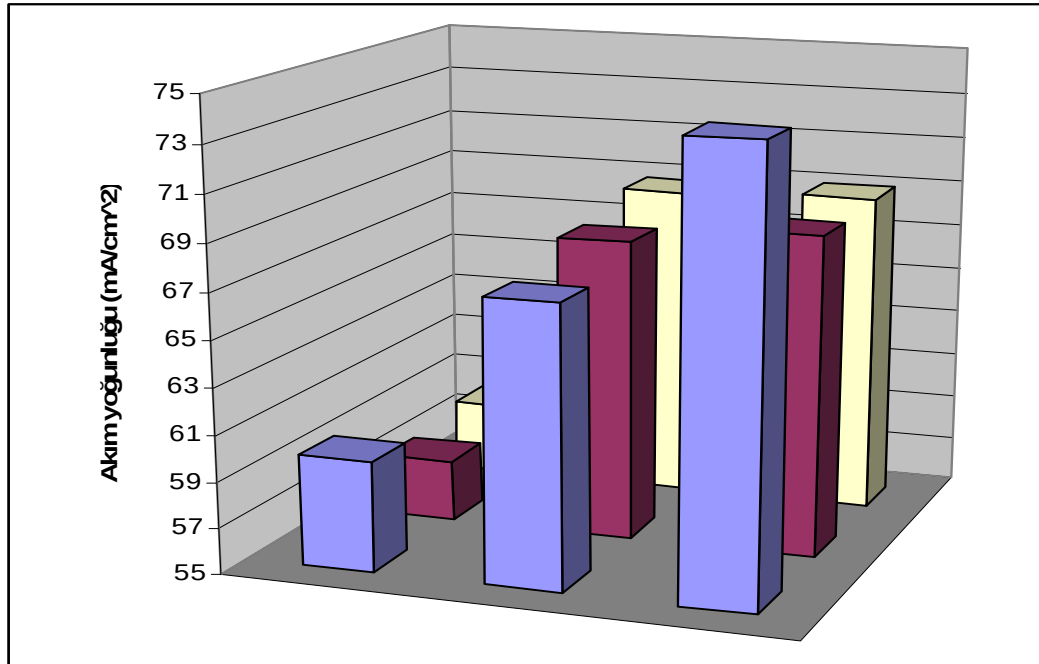
Deneylerde hava/oksijen ve metanol çözeltisi akış hızları, çalışma kolaylığı olması açısından pompa ve hava akış hızı ayarlayıcısının göstergelerindeki değerler esas alınarak seçilmiştir. Grafikler, tüm çalışma boyunca hücre bölmelerinin dağılımı Şekil 5.3 esas alınarak hazırlanmıştır.



Şekil 5.3 Hücre bölmelerinin grafiklerdeki karşılıkları

5.2.1 Sabit Hava Akışında (25 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

Hava akış hızı 25 l/dk, metanol konsantrasyonu 1 M ve 0,5 M alınmış, metanol akış hızı başlangıçta 52,6 ml/dk olarak belirlenmiştir. Hücreden 8 A akım çekildiğinde 1 M konsantrasyona sahip metanol çözeltisi kullanıldığında yakıt hücresi akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.4'deki gibi olmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi akım yoğunluğu hücreye metanol girişinin olduğu yakın bölümlerde daha fazladır (bölme 7,8,9). Hücrenin tamamı için ise akım yoğunluğu 66 mA/cm^2 civarındadır.

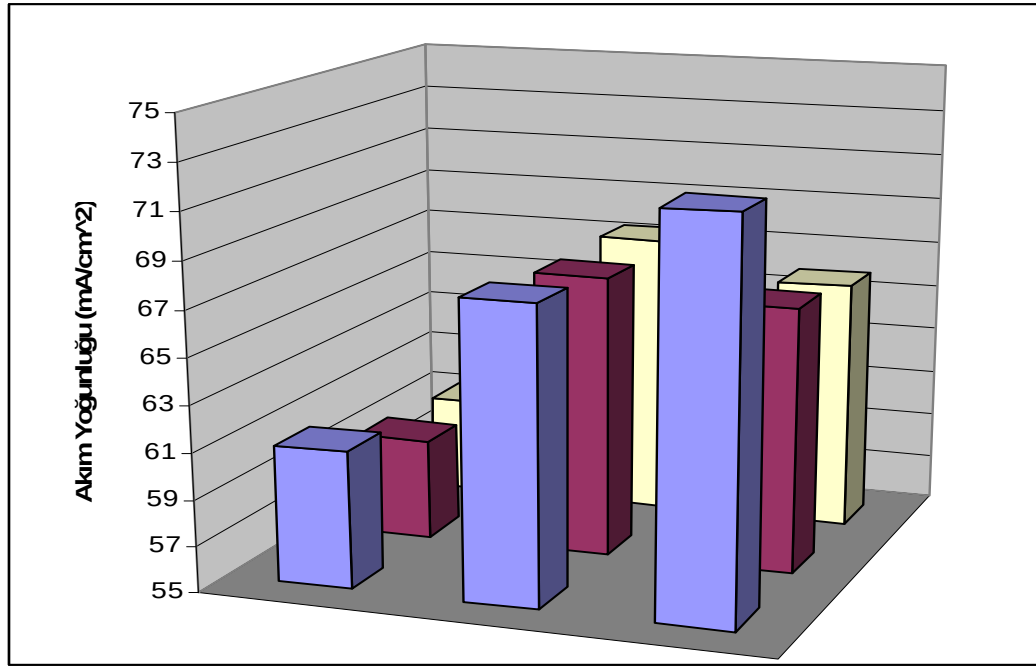


Şekil 5.4 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)

Akış hızı öncelikle 52,6 ml/dk'dan 5,6 ml/dk, daha sonra 11,2 ml/dk, son olarak da 28,7 ml/dk'ya düşürülmüş ve elde edilen değişim grafikleri sırasıyla Şekil 5.6a,b,c'de gösterilmiştir. Metanol akış hızı çok küçük değerlere indirilmesine rağmen, hücre bölmelerinde meydana gelen değişimler %1 ile sınırlı kalmıştır. Akış hızı çok düşük değerlere getirildiğinde, yakıt ve hücre sıcaklığı hızla düşmektedir.

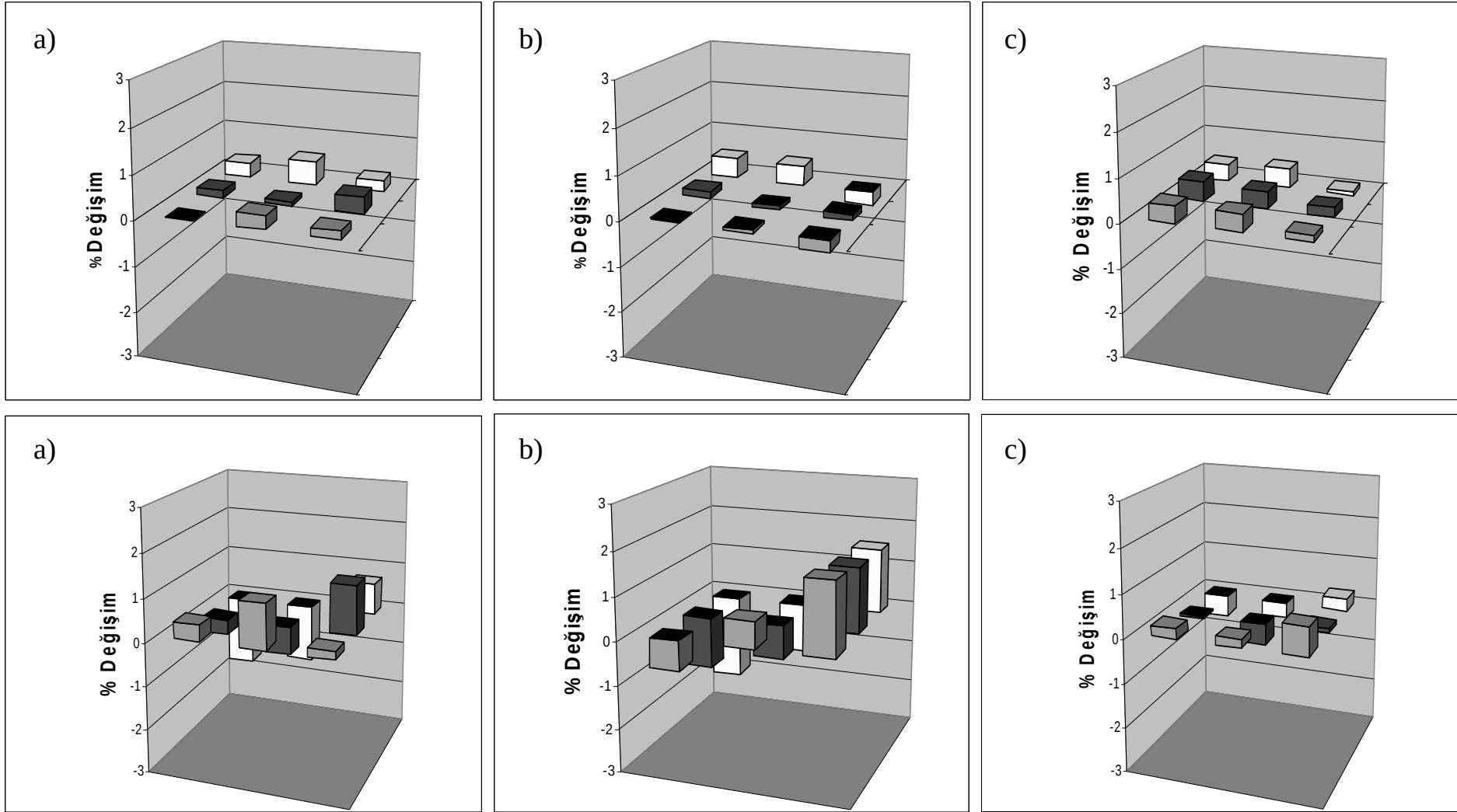
Dolayısıyla bu değerlerde yapılacak ölçümlerde mümkün olduğunca hızlı veri alınmaya çalışılmış, hücrenin bu akış hızlarında uzun süreli çalışmasına izin verilmemiştir. Değişim aralıklarının çok küçük olması sebebiyle, yapılan etki hakkında kesin yargılarda bulunmak veya genellemeler yapmak mümkün görünmemektedir.

0,5 M metanol çözeltisi kullanılarak yapılan ölçümlerde ise akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.5'deki gibi olmuştur. Tüm hücre için akım yoğunluğu 65 mA/cm^2 bulunmuştur. Bu değer 1 M ile yapılan ölçümlere çok yakındır. Dağılım üzerinde çok büyük farklılıklar görülmemektedir. Ancak yüzde değişimlerine bakıldığında, 1 M ile yapılan çalışmadaki değişimlerden daha büyük olduğu görülmektedir. Tüm değişimler Şekil 5.7a,b,c'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)

Bu değişimlerden metanol konsantrasyonu ile akım yoğunluğu veya akış hızları değişimlerinin birbirleriyle olan ilişkilerinin anlaşılması oldukça güçtür. Ancak değişim grafiklerinden yakıt hücresindeki değişimlerden en az orta bölümlerin etkilendiğini söylemek yanlış olmayacaktır (Şekil 5.6a,b,c).



Şekil 5.6 Hava akış hızı: 25 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (1 M)

a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk

b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk

c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk

Şekil 5.7 Hava akış hızı: 25 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (0,5 M)

a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk

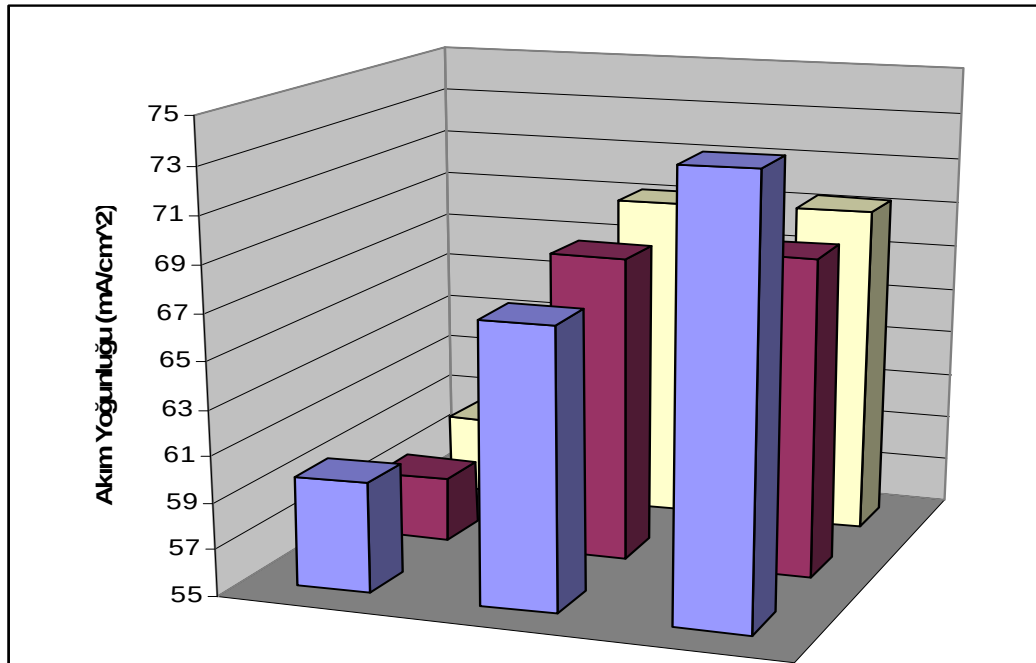
b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk

c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk

5.2.2 Sabit Oksijen Gazı Akışında (5,3 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

Aynı deney düzeneğinde reaktan gazı olarak hava yerine oksijen kullanılmıştır. Yüksek akış hızında hücre hava girişinde sızıntı olabileceği, bunun performansa olan etkisi göz önünde bulundurularak saf oksijenle yapılan ölçümlerde yine değişimlerin % 1 civarında olduğu ancak bölmeler arasında farklılıkların daha belirgin olarak ortaya çıktığı görülmüştür. Oksijen gazı akış hızı hava akış hızının yaklaşık 1/5'i olarak hesaplanmıştır. Yani sisteme verilen oksijen gazı akış hızı 5,3 l/dk olmaktadır.

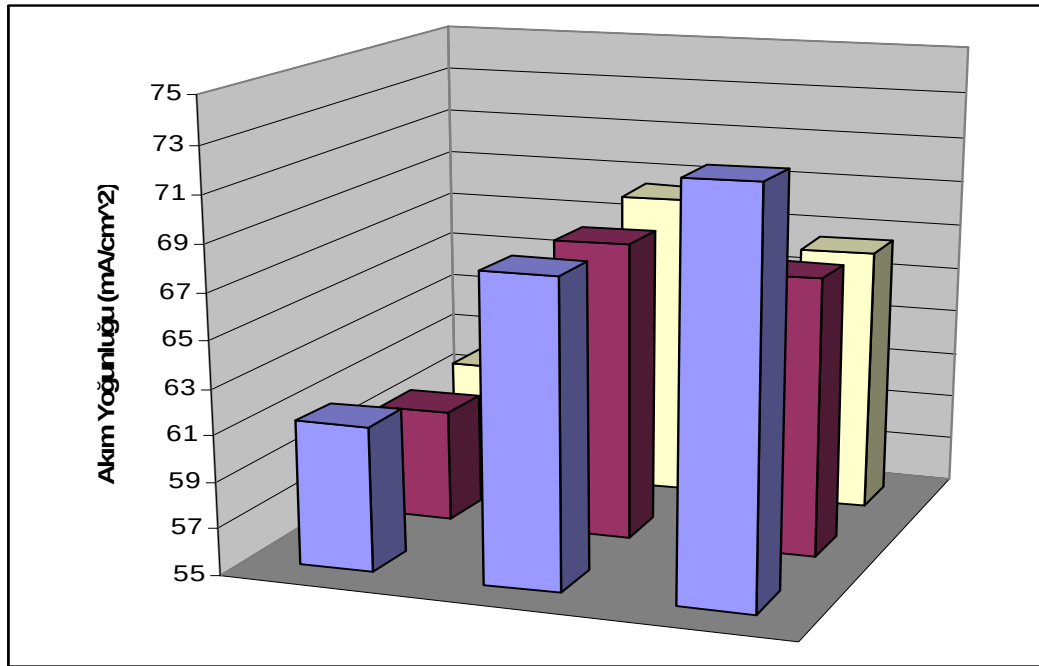
Ancak oksijen kullanılmasına rağmen bölmelerdeki akım yoğunluklarında herhangi bir değişiklik görülmemiştir (Şekil 5.8). Parametrelerde yapılan değişikliklerin etkilerinin daha belirgin bir şekilde görülmesi, daha önce söylendiği gibi gaz sızıntısının az da olsa mevcut olduğu ve oksijen kullanılmasıyla daha iyi performans elde edildiği anlamına gelmektedir. Tüm hücreden elde edilen akım yoğunluğu hava ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi 66 mA/cm^2 'dir.



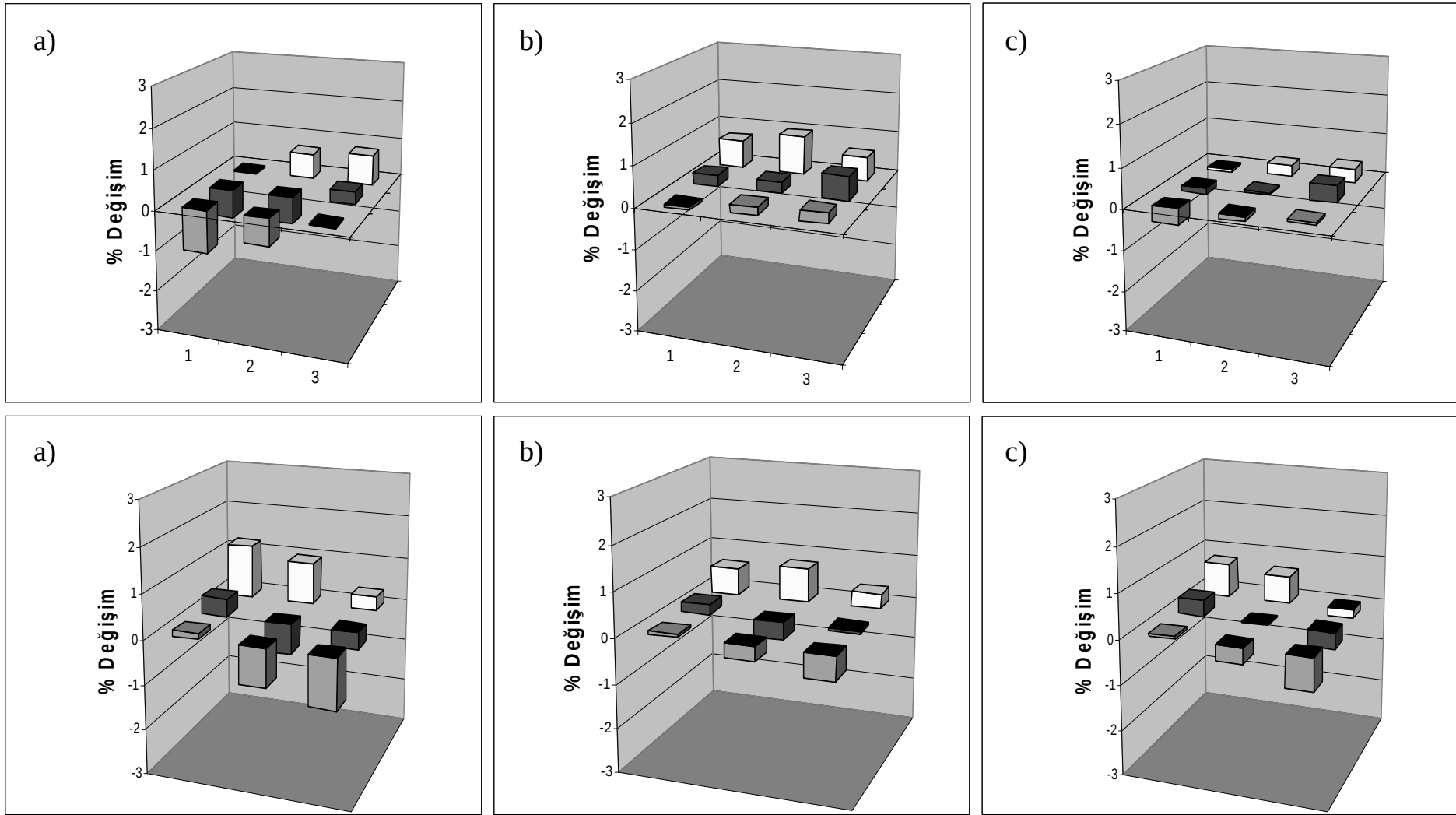
Şekil 5.8 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen gazı akış hızı, 8 A akım altında)

Metanol akış hızları 52,6 ml/dk'dan daha küçük değerlere düşürüldüğünde değişimler Şekil 5.10a,b ve c'deki gibi olmaktadır. Akış hızındaki değişim miktarı azaldıkça, bölmelerde meydana gelen akım değişimleri de azalmaktadır. Ancak bu değişimler hala kesin yaklaşımlar sergilemek için yeterli görünmemektedir.

0,5 M metanol çözeltisi kullanılarak yapılan ölçümlerde ise akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.9'daki gibi olmuştur. Tüm hücre için akım yoğunluğu 66 mA/cm^2 bulunmuştur. Hücre kenarlarındaki değişimlerin daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 5.11a,b,c). Metanol girişine ait sütun boyunca (bölme 3,6,9), artış görülürken metanol çıkışına ait sütunda (bölme 1,4,7) bir düşüş gözlemlenmiştir. Farklı konsantrasyon etkisini ile küçük değişimler sebebiyle anlamak mümkün değildir.



Şekil 5.9 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen gazı akış hızı, 8 A akım altında)



5.2.3 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Hava Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

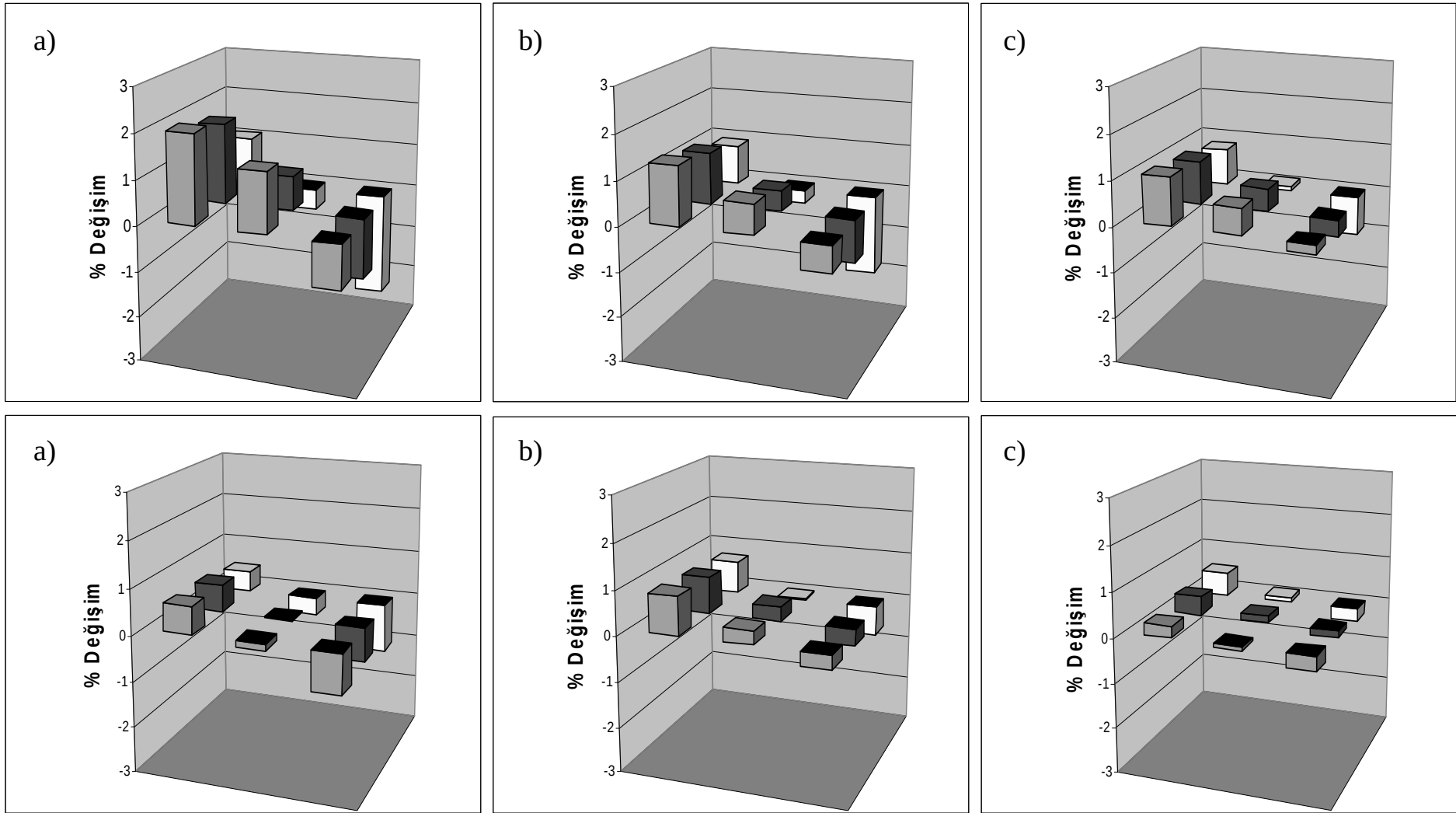
Metanol çözeltisi 52,6 ml/dk akış hızıyla sisteme gönderilmiştir. Hava akış hızları ise 25 l/dk'dan sırasıyla 1,6 l/dk, 2,8 l/dk, 5,3 l/dk'ya düşürülmüş ve değişimler Şekil 5.12a,b,c'de gösterilmiştir. Hava akış hızının değişiminden sonra, hava giriş bölmelerinde (bölme 1,2 ve 3) akım artışı görülürken, çıkış bölmelerinde akım azalması görülmektedir. En yüksek artışı metanol girişi (9 no'lu bölme), en yüksek düşüşü de metanol çıkışında (1 no'lu bölme) görmek mümkündür. Değişimler %2 dolaylarında olup, etki miktarı arttıkça değişim miktarı da artmaktadır.

Aynı ölçümler 0,5 M konsantrasyonlu metanol çözeltisi ile tekrarlanmış ve değişimlerin bölmeler için çok benzer oldukları ancak daha düşük seviyede kaldıkları görülmüştür (Şekil 5.13a,b,c)

5.2.4 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Oksijen Gazı Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

Daha önce yapıldığı gibi değişimlerin daha net görülebilmesi amacıyla aynı düzenekte oksijen gazı kullanılarak ölçümler tekrarlanmıştır. Oksijen gazı akış hızı, hava akış hızının 1/5'i olacak şekilde ayarlanmıştır. Akış hızı 5,3 l/dk'dan 0,35 l/dk, 0,61 l/dk ve 1,14 l/dk'ya düşürülmüş ve değişimler gözlemlenmiştir. Değişim miktarları grafiklerde görüldüğü gibi (Şekil 5.14a,b,c) % 4 civarındadır ve havayla yapılan deneylerle uyum göstermektedir.

Konsantrasyon düşürüldüğünde de elde edilen sonuçlar, beklentilere yakın doğrultuda gerçekleşmiştir. Konsantrasyonun düşmesi, değişim yüzdelerinin de daha düşük olmasına sebep olmuştur. Ancak 0,5 M metanol çözeltisi ile hava kullanılarak yapılan deneylerle (Şekil 5.15a,b,c), oksijen kullanılarak yapılan deneyler (Şekil 5.13a,b,c) karşılaştırıldığında, daha önce söylendiği gibi oksijenle yapılacak deneylerde daha büyük değişimlerin oluşacağı varsayımı uyuşmamaktadır.

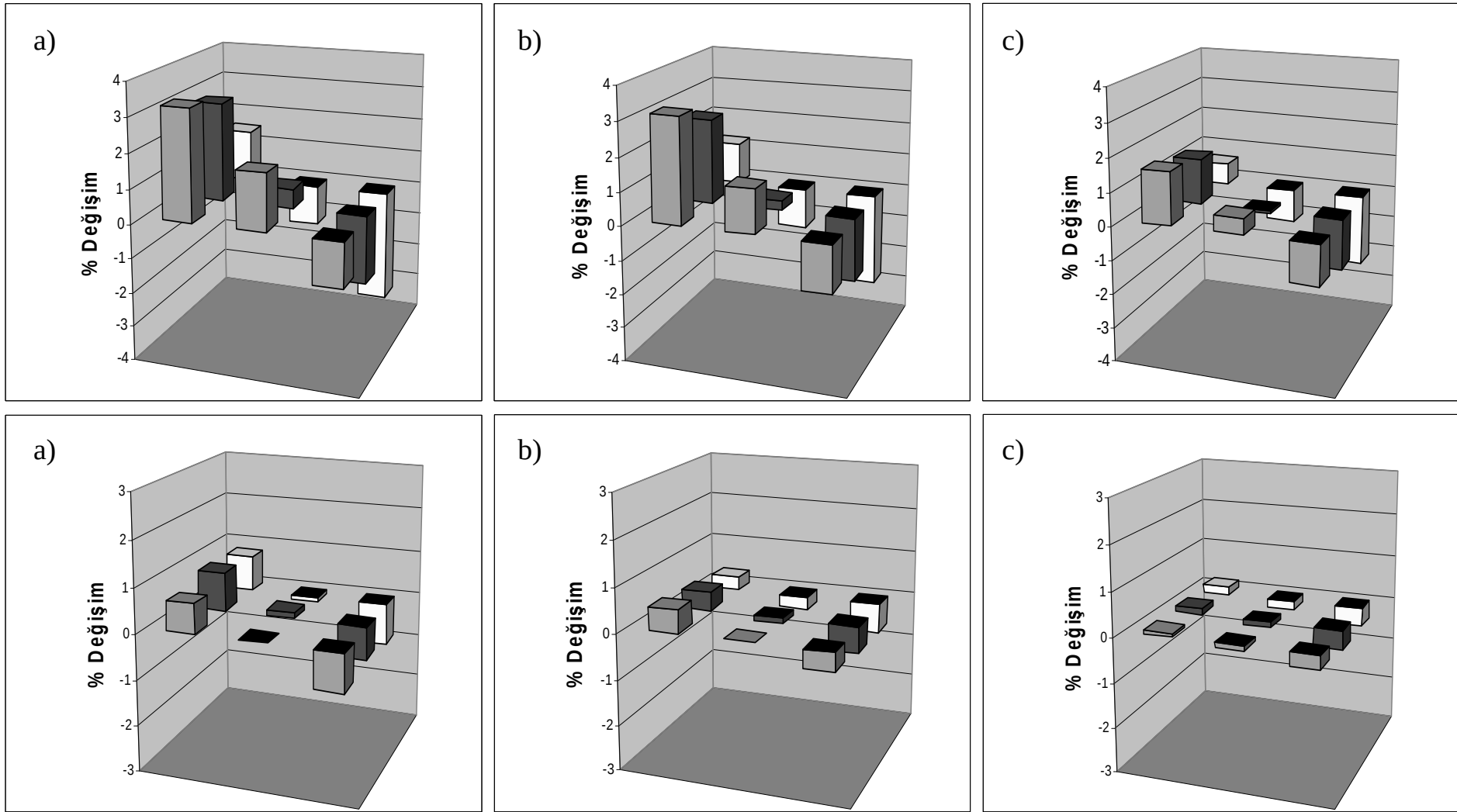


Şekil 5.12 Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (1 M) a) Hava akış hızı: 1,6 l/dk b) Hava akış hızı: 2,8 l/dk

c) Hava akış hızı: 5,3 l/dk

Şekil 5.13 Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (0,5 M) a) Hava akış hızı: 1,6 l/dk b) Hava akış hızı: 2,8 l/dk

c) Hava akış hızı: 5,3 l/dk

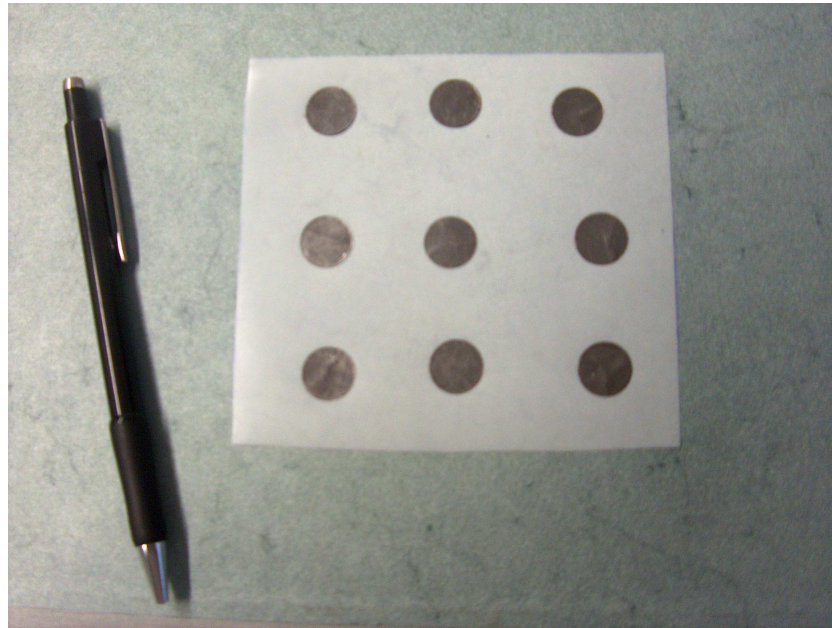


Şekil 5.14 Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (1 M) a) Oksijen gazı akış hızı: 0,35 l/dk b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk
c) Oksijen gazı akış hızı: 1,14 l/dk

Şekil 5.15 Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (0,5 M) a) Oksijen gazı akış hızı: 0,35 l/dk b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk
c) Oksijen gazı akış hızı: 1,14 l/dk

5.3 Yakıt Hücresi Akım Yoğunluğu ve Değişim Ölçümleri-II

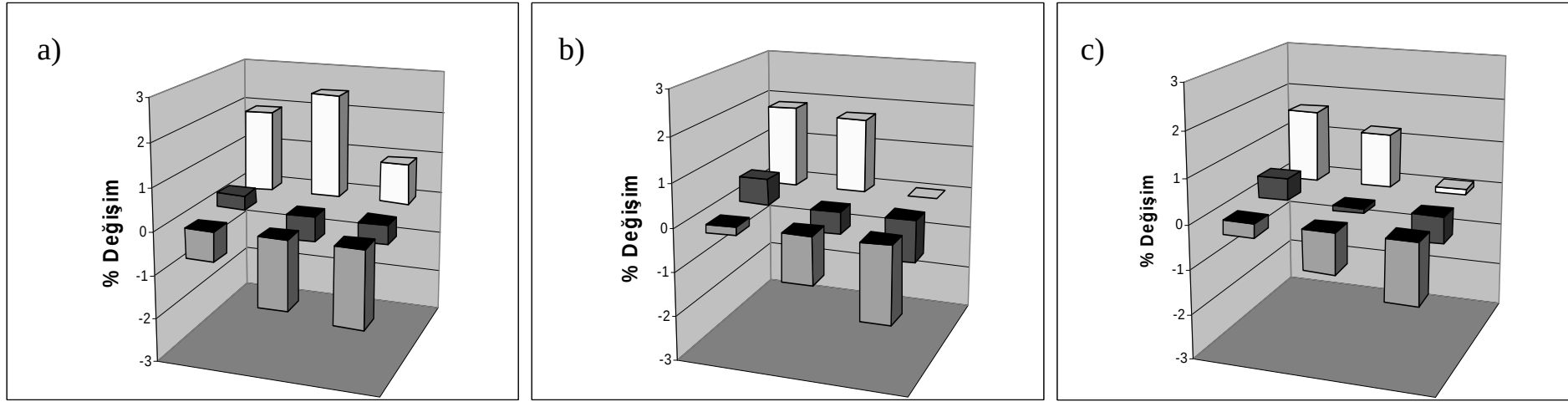
İlk bölümde yapılan çalışmalardan sonra değişimlerin çok düşük kaldığı, beklentilerin karşılanmadığı, düzenekte hata olabileceği ihtimali üzerine durulmuştur. Yakıt hücresinde akım, hücre yüzeyine dik olarak akmaktadır. Hücreye ait akım toplayıcının üzerinden akımın devre dışına çıkabilmesi için, akım toplayıcı iç direncinin dış devre direncinden yüksek olması gerekmektedir. Yüzeyin küçültülmesi, iç direncin artırılması amacıyla, akım toplayıcı boyutlarında teflon bir plaka alınmıştır. Plakanın, bölmelendirilmiş akım toplayıcının her bir bölmesinin ortasına denk gelecek şekilde, üzerine 14 mm çapında delikler açılmıştır. Akım toplayıcıyla aynı malzemeden 14 mm çapında yuvarlak parçacıklar kesilmiş ve teflon üzerindeki deliklere yerleştirilmiştir (Şekil 5.16). Elde edilen yeni akım toplayıcı, ölçüm ünitesindeki, bölmelendirilmiş akım toplayıcı ile hücre akım toplayıcısı arasına yerleştirilmiştir.



Şekil 5.16 Teflondan hazırlanmış akım toplayıcı

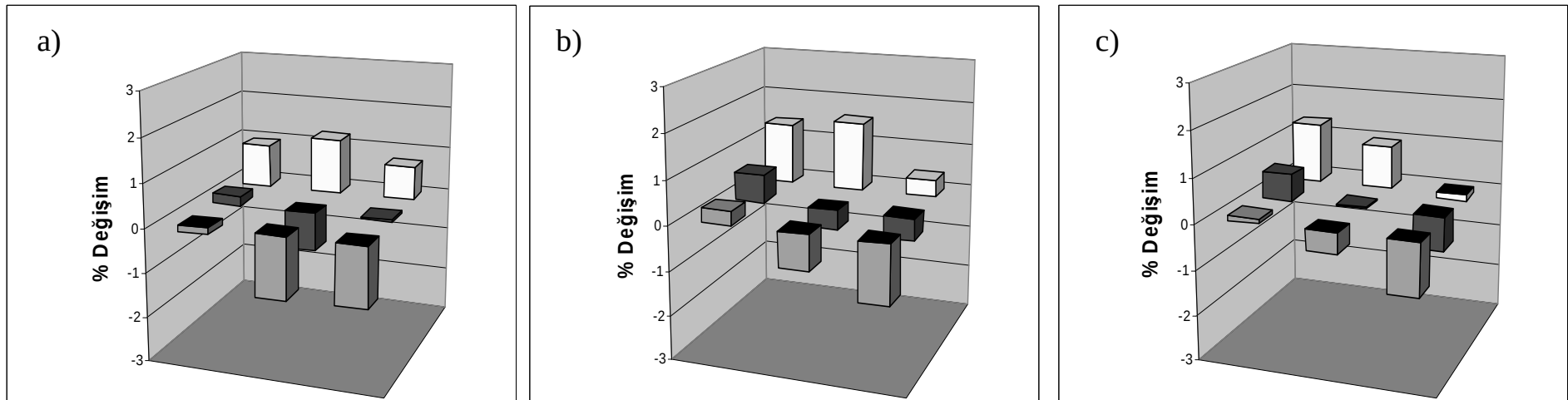
Çalışmalar 0,5 M konsantrasyona sahip metanol çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde sadece elde edilen sonuçlar grafikler halinde verilecek, bir önceki bölümde (Bölüm 5.2) yapılan deney sonuçları ile karşılaştırması bölüm sonunda yapılacaktır.

5.3.1 Sabit Hava Akışında (25 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü



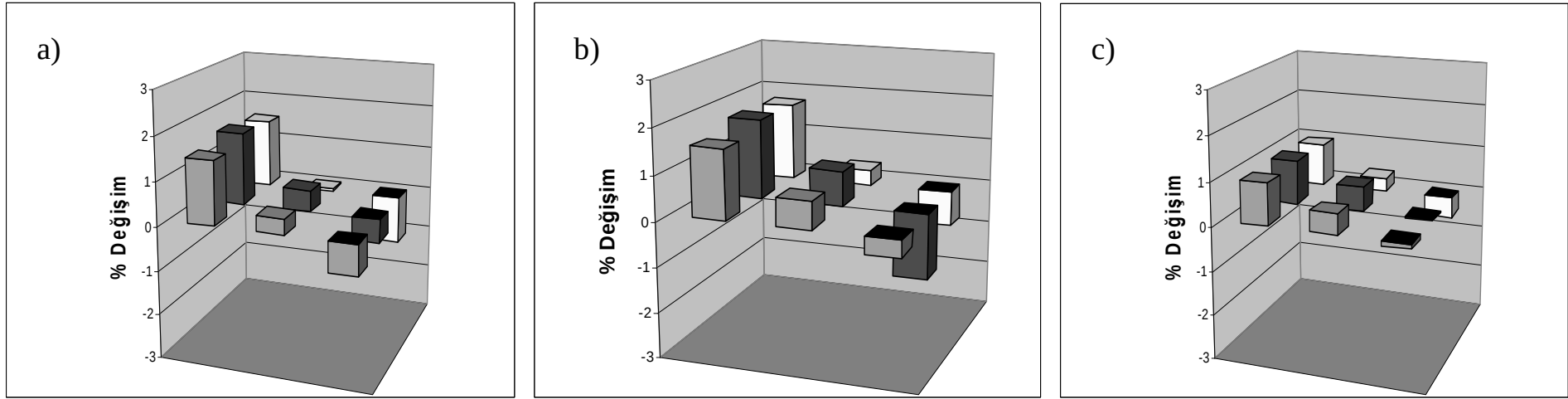
Şekil 5.17 Hava akış hızı:25 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (0,5 M) a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk
c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk

5.3.2 Sabit Oksijen Gazı Akışında (5,3 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü



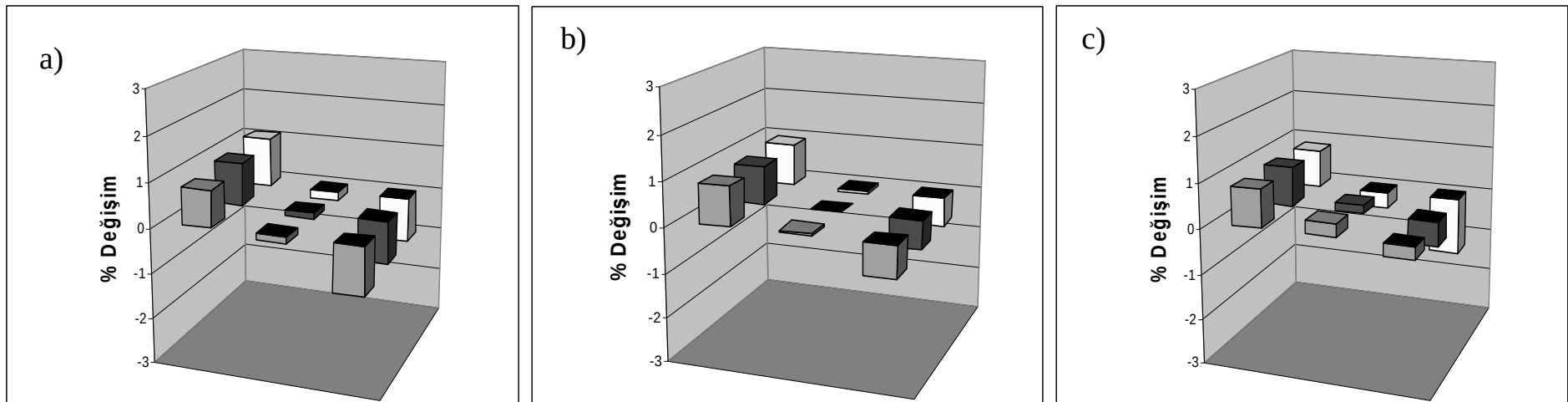
Şekil 5.18 Oksijen akış hızı:5,3 l/dk; metanol akış hızı: 52,6 ml/dk (0,5 M) a) Metanol akış hızı: 5,6 ml/dk b) Metanol akış hızı: 11,2 ml/dk
c) Metanol akış hızı: 28,7 ml/dk

5.3.3 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Hava Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü



Şekil 5.19 Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (0,5 M) a) Hava akış hızı: 1,6 l/dk b) Hava akış hızı: 2,8 l/dk
c) Hava akış hızı: 5,3 l/dk

5.3.4 Sabit Metanol Akışında (52,6 ml/dk) Oksijen Gazı Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü



Şekil 5.20 Metanol akış hızı: 52,6 ml/dk; Oksijen akış hızı: 5,3 l/dk (0,5 M) a) Oksijen gazı akış hızı: 0,35 l/dk b) Oksijen gazı akış hızı: 0,61 l/dk
c) Oksijen gazı akış hızı: 1,14 l/dk

5.3.5 Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Teflon destekli akım toplayıcı kullanılarak yapılan deneylerde, etkiler sonrası elde edilen değişimlerin daha belirgin olduğu grafiklerden anlaşılmaktadır. Ancak yapılan bu deneylerde de değişimler çok küçüktür. Etkilerin büyüklüğü arttıkça, değişim oranlarının da genellikle arttığı görülmektedir.

Metanol akış hızı değiştirilerek yapılan ölçümlerde, en çok etkilenen bölümlerin yine hücrenin metanol giriş-çıkış bölmeleri ve buralara ait sütunlar olduğu görülmektedir. Bölüm 5.2’de elde edilen sonuçlardan farklı olarak, hava yerine oksijen gazı kullanıldığında değişimlerin daha az olduğu görülmüştür (Şekil 5.17a,b,c ve Şekil 5.18a,b,c). Orta bölümlerde meydana gelen değişimler için net bir şey söylemek mümkün görünmemektedir.

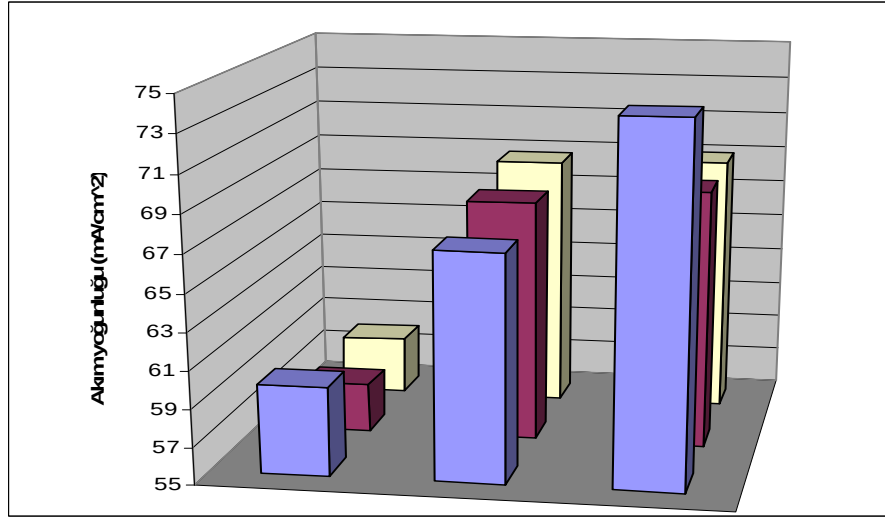
Metanol akış hızı 52,6 ml/dk, hava akış hızı 25 l/dk ve metanol konsantrasyonu 0,5 M, sıcaklığı 70°C yakıt pili hücresinden 8 A akım çekildiğinde hücre bölmelerindeki akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.21’deki gibi olmaktadır.

Hava ve oksijen gazı değişken deneylerde daha öncekilerle benzer sonuçlar alınmıştır. Metanol değişkenli ölçümlerde olduğu gibi beklenenin aksine, oksijen gazı kullanılan deneylerde değişimler (Şekil 5.20a,b,c), hava kullanılan deneylerdekinden daha düşük seviyede kalmıştır (Şekil 5.19a,b,c). Hava ve oksijen gazı girişleri (bölme 1,2,3) en çok artışı, çıkışlar (bölme 7,8,9) ise en yüksek düşüşü göstermiştir. Hücrenin orta bölümlerinde ise diğer bölümlerle karşılaştırıldığında azalma ya da artma yönünde belli bir eğilim görülmemektedir.

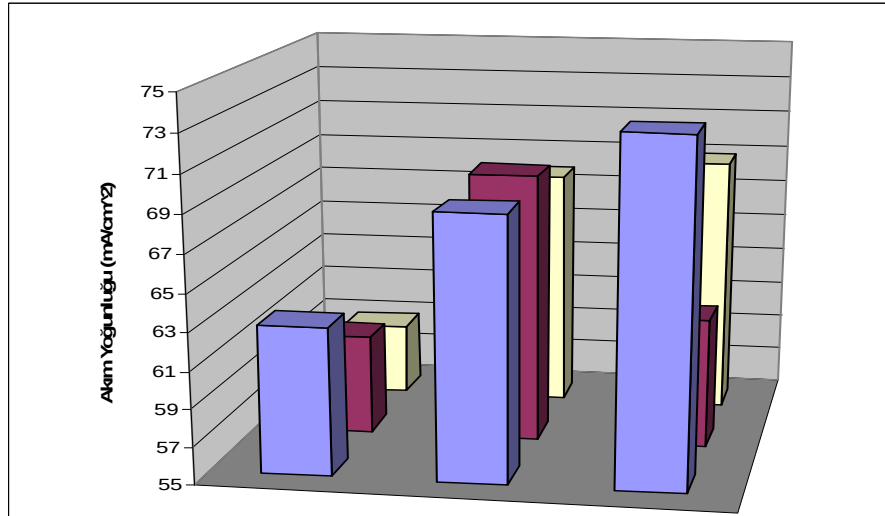
Şekil 5.22’de 52,6 ml/dk akış hızına sahip 0,5 M metanol çözeltisi, 5,3 l/dk akış hızına sahip oksijen gazı kullanılarak, 70°C yakıt girişi sıcaklığında çalıştırılan hücreden 8 A çekildiğinde elde edilen akım dağılımı gösterilmektedir. Akım yoğunluğu yine metanol giriş (bölme 7,8,9) bölmelerinde daha fazladır ve girişten uzaklaştıkça akım yoğunluğu azalmaktadır.

Bu bölümde yapılan deneylerde değişimler %3 ile sınırlı kalmıştır. Dolayısıyla iç direnci yükseltmek için kullanılan bölmeli teflon akım toplayıcıda

istenen etkinin olmadığı yönünde bir düşünceye sebebiyet vermiştir. Bu yüzden 1 M konsantrasyonlu metanol çözeltisi ile yapılması düşünülen deneyler yapılmamıştır.



Şekil 5.21 DMYP’ inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)



Şekil 5.22 DMYP’inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 52,6 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)

5.4 Yakıt Hücresi Akım Yoğunluğu ve Değişim Ölçümleri-III

Şu ana kadar yapılan ölçümlerin yüksek etkiye rağmen, küçük değişimler sergilemesi düzeneğin yeterli performansla çalışmadığı fikrini uyandırmıştır. Düzenekte olabilecek muhtemel hatalar üzerinde durulmuş, farklı yaklaşımların sistemi ve çalışmasını ne şekilde etkileyebileceği düşünülmüştür. Tüm bunlar göz

önünde tutularak, hücreye ait akım toplayıcının düzeneekten çıkartılmasına karar verilmiştir. Yani yakıt hücresinin metanol akış kanallarının olduğu taraf (anot tarafı) ile bölmelendirilmiş akım toplayıcı arasında hiç bir şey bırakılmamıştır. Bir önceki bölümde kullanılan teflon destekli akım toplayıcı da düzeneekten çıkartılmıştır.

Hücre akış kanalları ile altın kaplı bölmeler arasında akışın olmasının uzun süreli kullanımlarda bazı sakıncaları ortaya çıkmaktadır. Altın kaplı yüzeyin paslanması söz konusu değildir. Ancak bölmelerde kullanım sırasında meydana gelecek olası çizikler ve altın kaplamanın zarar görmesi, bakır malzemenin açığa çıkması muhtemel oksidasyon problemi olarak düşünülmüştür. Oksitlenmiş tabaka, iletimi azaltıp sağlıklı ölçüm alınmasını engelleyecektir. Yapılan çalışmalar kısa süreli olduğu için oksitlenmenin ölçümleri etkilemeyecek derecede düşük kalacağı göz önünde bulundurulmuştur. Bu amaçla çalışmalar sonunda akım toplayıcı bölmelerin üzeri güzelce kurularak oksitlenmenin önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Bölmelendirilmiş akım toplayıcının doğrudan akış kanalları üzerine temasının bir başka sakıncası ise bu kanalların uygulanacak basınç sonucu ezilmesi, kanalların kırılıp akış yolunu kapatarak hücre çalışmasını durdurması olasılığıdır. Ölçüm ünitesi, böyle bir bozulmanın olup olamayacağının görülebilmesi için çalıştırılmadan kapatılmıştır. Tekrar açıldığında ise akış kanalları üzerinde herhangi bir ezilme ya da kırılmanın oluşmadığı görülmüştür.

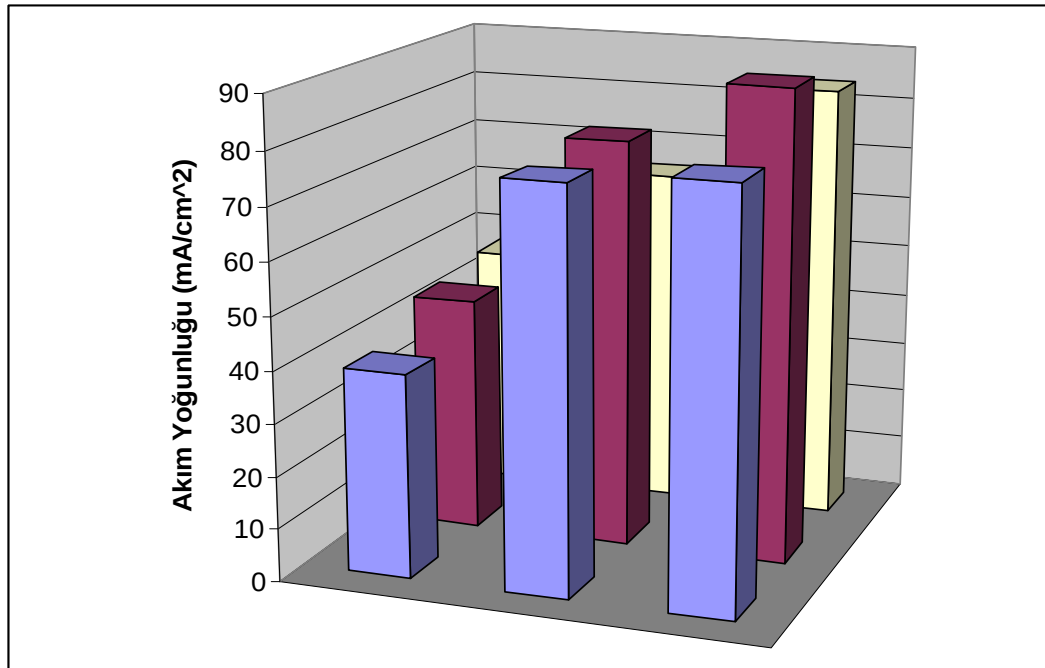
Bir diğer problem ise akış kanallarından hücre dışına metanol çözeltisinin sızmasıdır. Düzenek çalıştırıldığında hücrenin metanol çözeltisi, giriş bölümüne ait kenarlarda sızıntı meydana gelmiştir. Çok düşük miktarlarda olmasına rağmen ölçümlerin sağlıklı olarak gerçekleştirilebilmesi için bu bölümde sızıntı, mümkün olduğu kadar engellenmiştir.

Bunun yanında parametrelerde de bazı değişiklikler yapılmıştır. Çok düşük akış hızlarında çalışıldığında metanol çözeltisinin soğuması yüzünden meydana gelebilecek performans kayıplarının önüne geçebilmek için metanol akış hızı artırılmıştır. Metanol akış hızı değişimli deneylerde akış hızı önceki denemelerden farklı olarak 28 ml/dk, 42 ml/dk ve 56 ml/dk olarak belirlenmiştir. Hava akış hızı ise 13 l/dk'ya ayarlanmıştır. Yapılan bu değişiklikler sonucunda %50'lere varan değişimlerle karşılaşmıştır. Çalışmalar, 1 M ve 0,5 M metanol çözeltileri için

gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde grafiklerle değişimler gösterilmiş, gözlemler ve değerlendirmelere yer verilmiştir.

5.4.1 Sabit Hava Akışında (13 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

Hava akış hızı 13 l/dk olarak belirlenmiştir. Metanol konsantrasyonu 1 M ve 0,5 M alınmış, metanol akış hızı başlangıçta 98 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Hücreden 8 A akım çekildiğinde ve 1 M konsantrasyona sahip metanol çözeltisi kullanıldığında yakıt hücresi akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.23'deki gibi olmaktadır. Akım yoğunluğu dağılımındaki görüntü değişmemekle birlikte, bölmeler arasındaki farklar daha fazladır. Bu değer en yüksek yerde 90 mA/cm² (bölme 8) olurken, en düşük yerde 39 mA/cm² (bölme 1) olarak bulunmuştur.



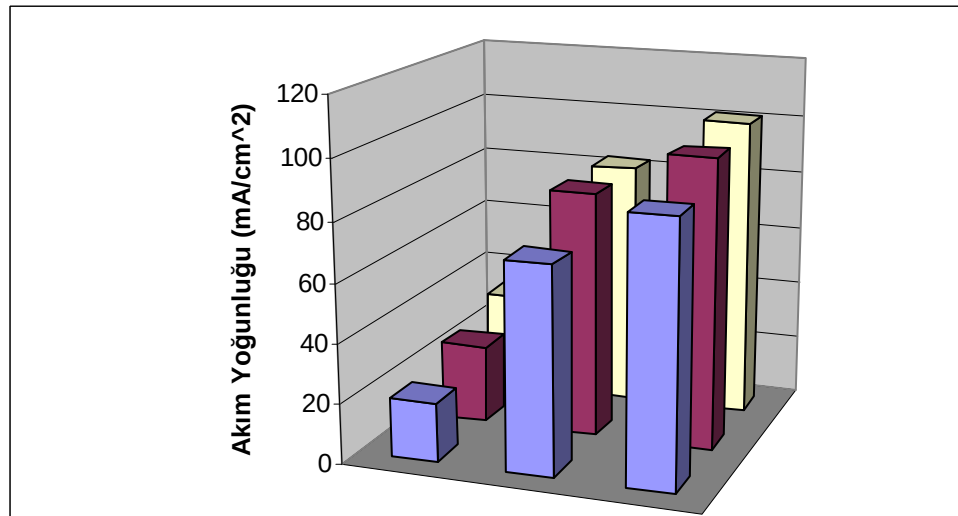
Şekil 5.23 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 13 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)

Akış hızı öncelikle 98 ml/dk'dan 28 ml/dk, daha sonra 42 ml/dk, son olarak da 56 ml/dk'ya düşürülmüş ve elde edilen değişim grafikleri sırasıyla Şekil 5.25a,b,c'de gösterilmiştir. Meydana gelen değişimler %8 civarında olup önceki değişimlerden daha yüksektir. Ayrıca aynı parametrelerdeki çalışma sırasındaki akım yoğunluğu dağılımları karşılaştırıldığında, bölmeler üzerindeki akım

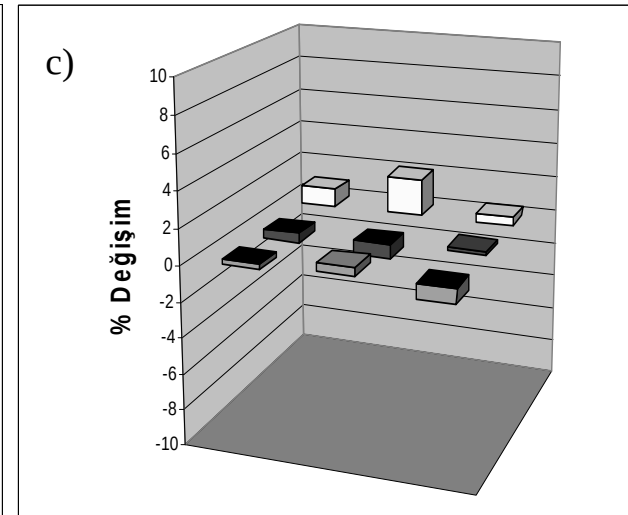
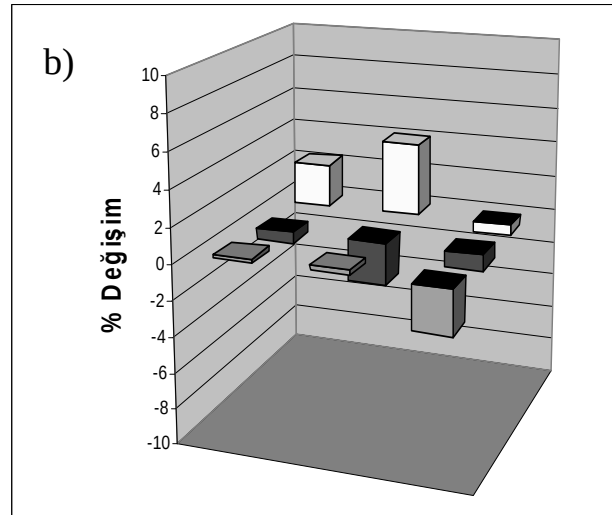
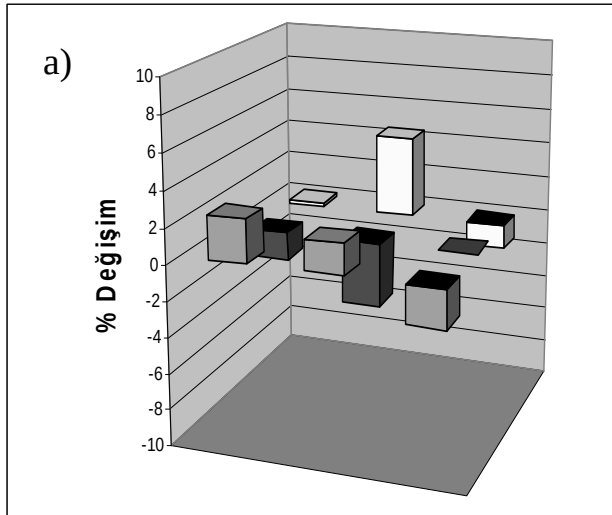
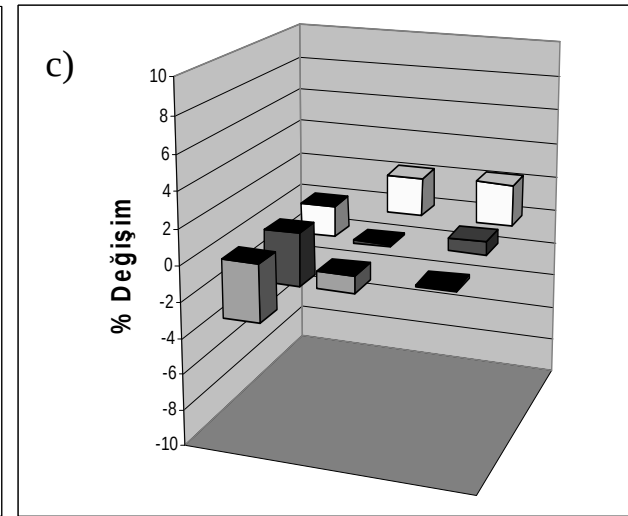
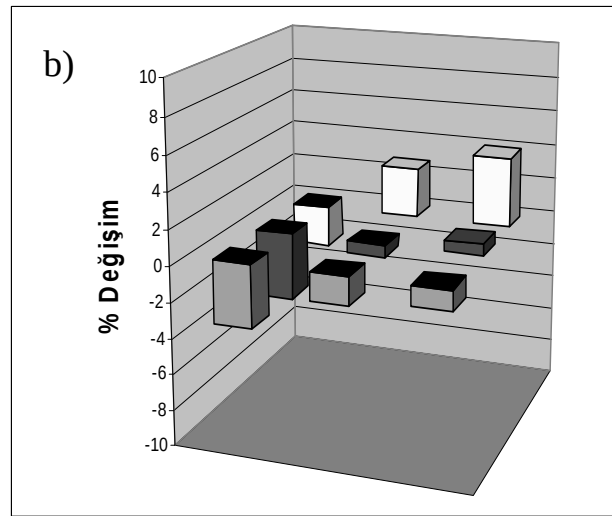
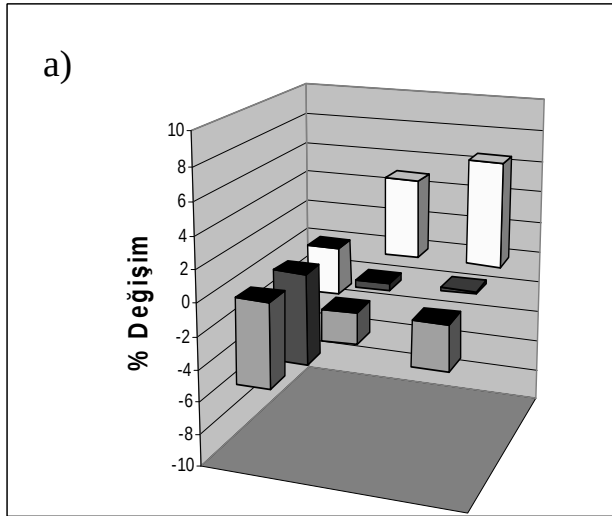
yoğunluklarının farklarının çok daha büyük olduğu görülmüştür. Bununla alakalı karşılaştırmalar bölüm sonunda ayrıca verilecektir.

0,5 M metanol çözeltisi kullanılarak yapılan ölçümlerde ise akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.24'deki gibi olmuştur. Hücrenin tamamı için ise önceki deneylere göre akım yoğunluğunda bir değişme olmadığı görülmüştür (Hücrenin tamamı için akım yoğunluğu 67 mA/cm^2). Ancak ilginç olan, metanol akış yolu boyunca çok düzenli bir dağılım ve metanol girişine yakın bölmelerde akım yoğunluğunun kendi yatay sıraları boyunca en fazla akım değerine sahip olmasıdır. Bölmeler arasındaki akım yoğunlukları farkı diğer ölçümlere göre çok daha fazladır. Metanol çözeltisi girişinde (bölme 9) 101 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğu elde edilirken, metanol çıkış bölgesinde (bölme 1) bu değer sadece 20 mA/cm^2 olmaktadır. En yüksek akım yoğunluğu bölme 9' da görülürken, daha sonra bölme 8,7,6,5,4,3,2'de ve en son olarak bölme 1'de görülmektedir.

Ancak düşük konsantrasyonla yapılan ölçümlerde değişimlerin daha düzensiz olduğu dikkat çekmektedir. %5 ile sınırlı kalan değişimlerde yine giriş (bölme 3,6,9) ve çıkış (bölme 1,4,7) sütunlarına ait olanların daha çok etkilendikleri, bu sefer orta kısımda da gözle görülür bir değişme meydana gelmiştir(Şekil 5.26a,b,c).



Şekil 5.24 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 13 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)



Şekil 5.25 Hava akış hızı: 13 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (1 M)

a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk

b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk

c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk

Şekil 5.26 Hava akış hızı: 13 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (0,5 M)

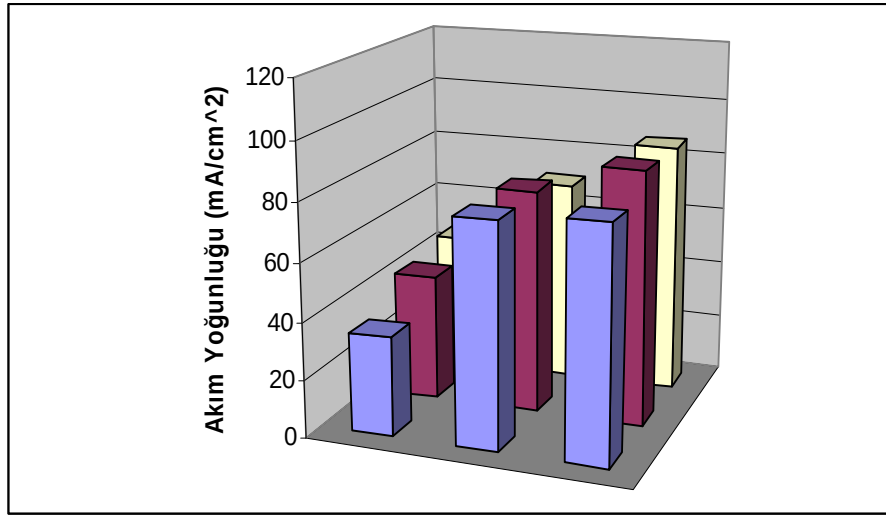
a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk

b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk

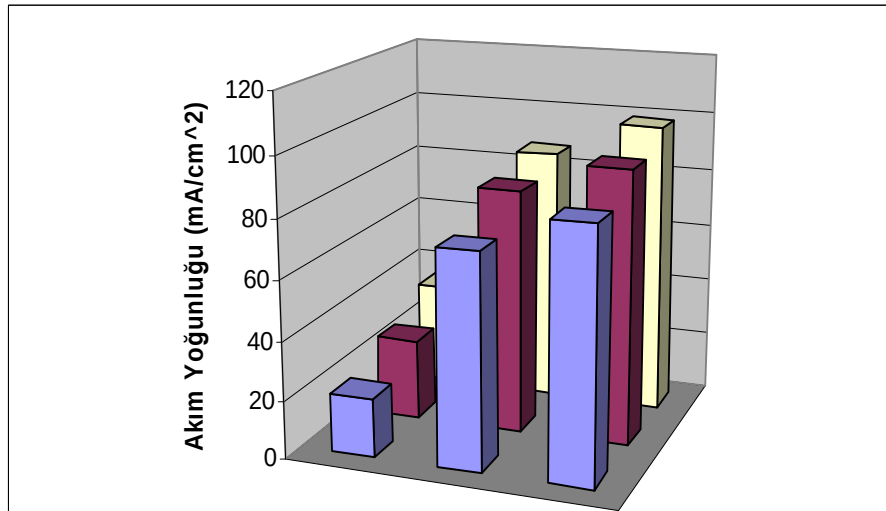
c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk

5.4.2 Sabit Oksijen Gazı Akışında (2,75 l/dk) Metanol Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

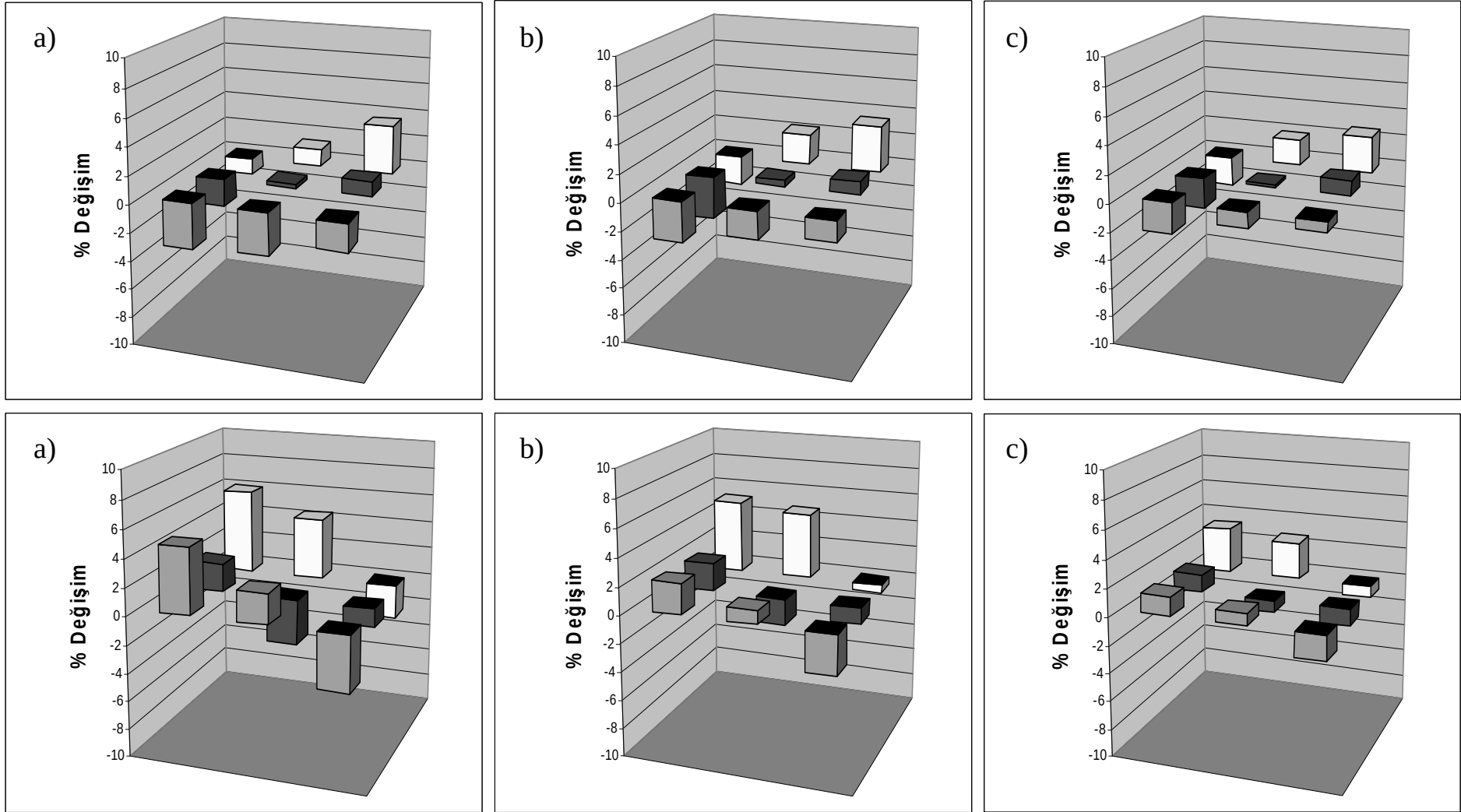
Ölçümler hava yerine oksijen gazı ile tekrarlanmıştır. Oksijen gazı havanın yine 1/5'i olacak şekilde 2,75 l/dk akış hızında sisteme gönderilmiştir. 1 M çözelti ile yapılan ölçümlerin sonucunda elde edilen akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.27, değişimlerin grafikleri ise Şekil 5.29a,b,c'de verilmiştir. Aynı düzenekte 0,5 M konsantrasyonlu metanol çözeltisi kullanıldığında akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.28, değişim grafikleri de Şekil 5.30a,b,c'deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 5.27 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 2,75 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)



Şekil 5.28 DMYP'inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 2,75 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)



Şekil 5.29 Oksijen akış hızı: 2,75 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (1 M) a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk

b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk

c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk

Şekil 5.30 Oksijen akış hızı: 2,75 l/dk; metanol akış hızı: 98 ml/dk (0,5 M) a) Metanol akış hızı: 28 ml/dk

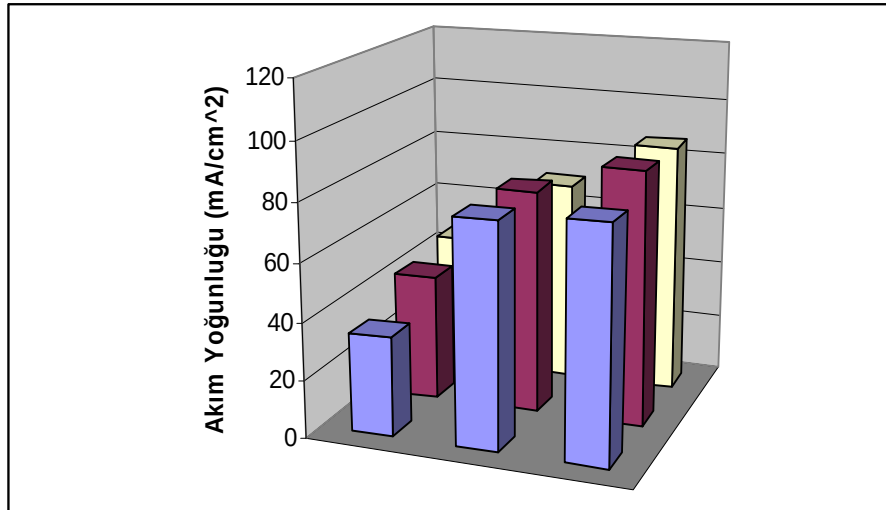
b) Metanol akış hızı: 42 ml/dk

c) Metanol akış hızı: 56 ml/dk

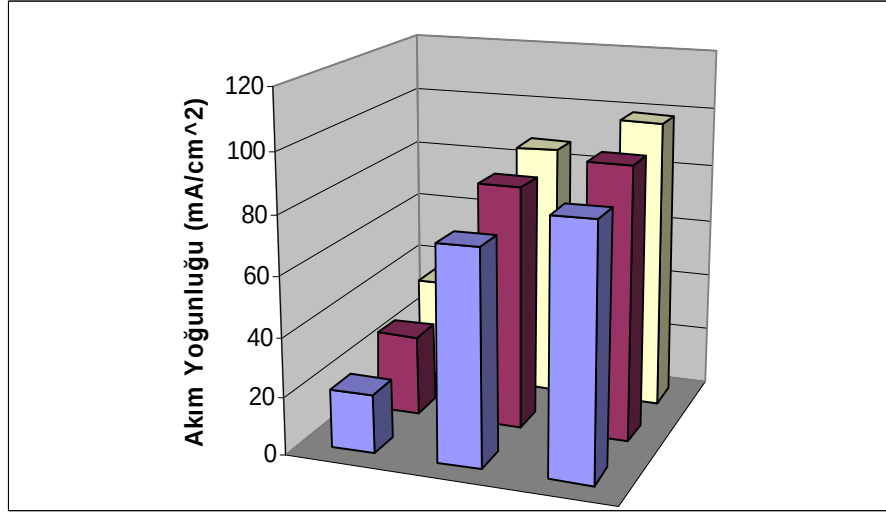
5.4.3 Sabit Metanol Akışında (98 ml/dk) Hava Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

Metanol akış hızı 98 ml/dk'da sabit tutularak, düzenekte hava akış hızları 25 l/dk'dan 1,63 l/dk, 3,25 l/dk ve 6,5 l/dk'ya indirilerek yapılan ölçümlerin sonucunda oluşan akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.31'de gösterilmiştir. Değişim grafikleri Şekil 33a,b,c'de verilmiştir. Metanol konsantrasyonu 0,5 M'a düşürüldüğünde bölmelerden geçen akımlar arasındaki farkların büyüdüğü görülmüştür (Şekil 5.32). Ölçümler sonucunda %21'lere varan değişim miktarlarını görmek mümkündür (Şekil 5.34a,b,c). En büyük değişim Şekil 5.34a'da, akış hızı 1,63 l/dk'ya indirildiğinde % 21 ile bölme 2'de elde edilmiştir.

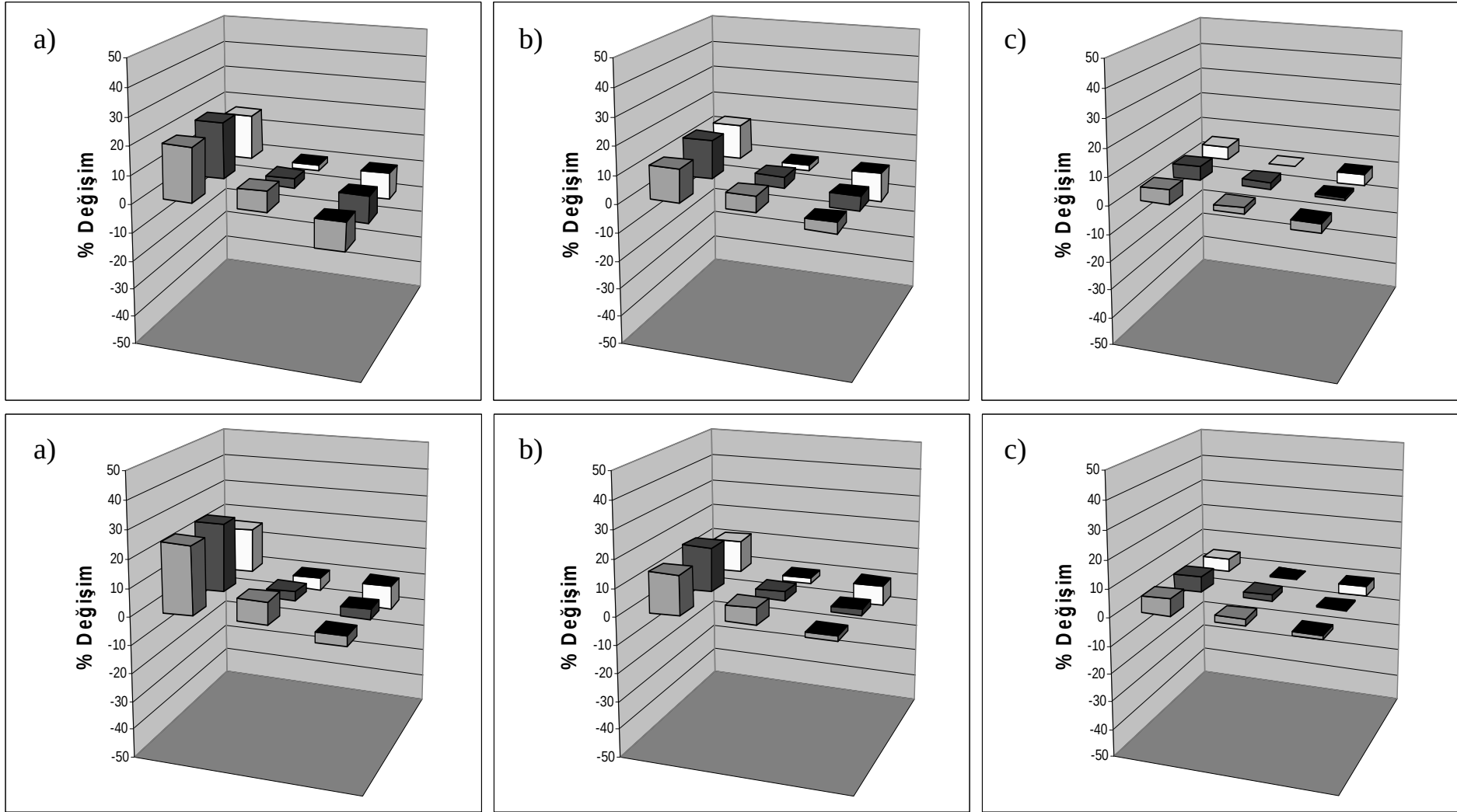
Hücreye gönderilen hava miktarı azaldığında, hücre hava girişindeki bölmelerde (bölme 1,2 ve 3) akım artışı yaşanırken, hava çıkışındaki bölmelerde (bölme 7,8 ve 9) akım yoğunluğu olumsuz etkilenmekte ve düşüş görülmektedir. Bu etkileşimlerde konsantrasyonun etkisine bakıldığında, düşük molariteye sahip metanol çözeltisinin uygulanmasıyla hücrenin daha fazla değişim gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.31 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)



Şekil 5.32 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (0,5M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 25 l/dk hava akış hızı, 8 A akım altında)



Şekil 5.33 Metanol akış hızı: 98 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (1 M)

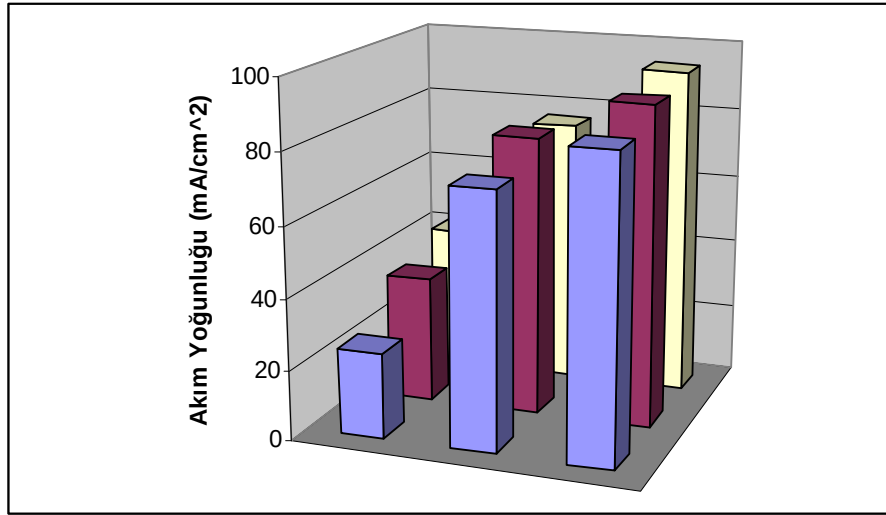
a) Hava akış hızı: 1,63 l/dk b) Hava akış hızı: 3,25 l/dk
c) Hava akış hızı: 6,5 l/dk

Şekil 5.34 Metanol akış hızı: 98 ml/dk; hava akış hızı: 25 l/dk (0,5 M)

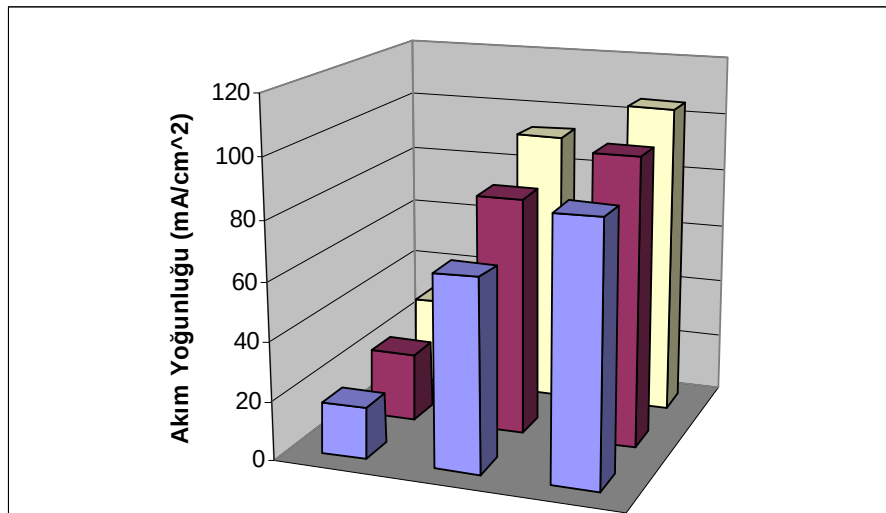
a) Hava akış hızı: 1,63 l/dk b) Hava akış hızı: 3,25 l/dk
c) Hava akış hızı: 6,5 l/dk

5.4.4 Sabit Metanol Akışında (98 ml/dk) Oksijen Gazı Akış Hızı Değişimine Göre Hücre Ölçümü

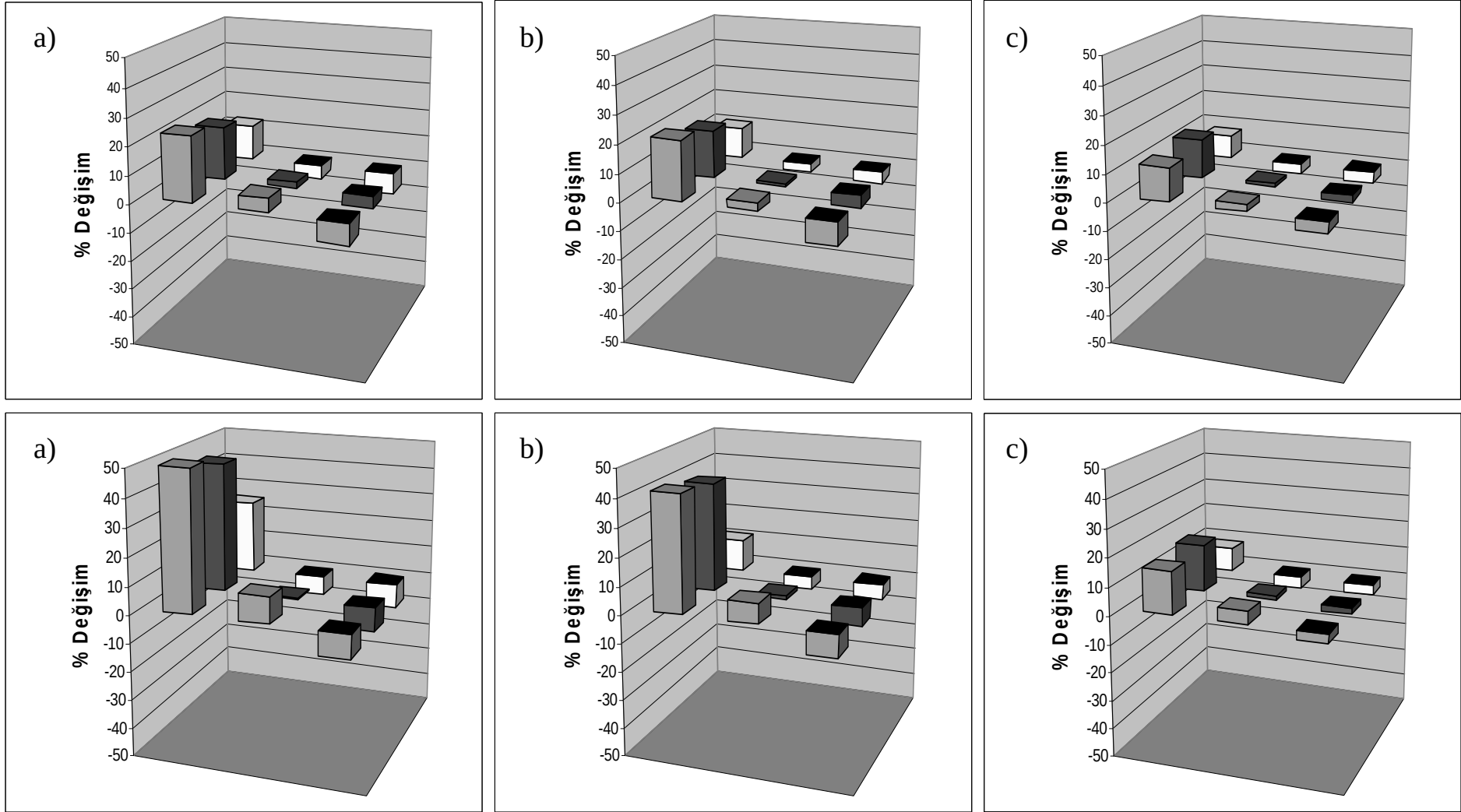
Ölçümler hava yerine oksijen gazı ile tekrarlanmıştır. Oksijen gazı akış hızı başlangıçta 5,3 l/dk olarak belirlenmiş, daha sonra akış hızları 0,30 l/dk, 0,61 l/dk ve 1,21 l/dk değerlere düşürülerek ölçümler yapılmıştır. Metanol akış hızı 98 ml/dk'dır. 1 M metanol çözeltisi ile elde edilen akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.35'de, 0,5 M ile elde edilen akım yoğunluğu dağılımı Şekil 5.36'da gösterilmiştir. Hücreden 8 A akım çekilerek sabit metanol akışında yapılan çalışmalarda elde edilen tüm grafikleri Şekil 5.37a,b,c ve Şekil 5.38 a,b,c'de görmek mümkündür.



Şekil 5.35 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı (1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)

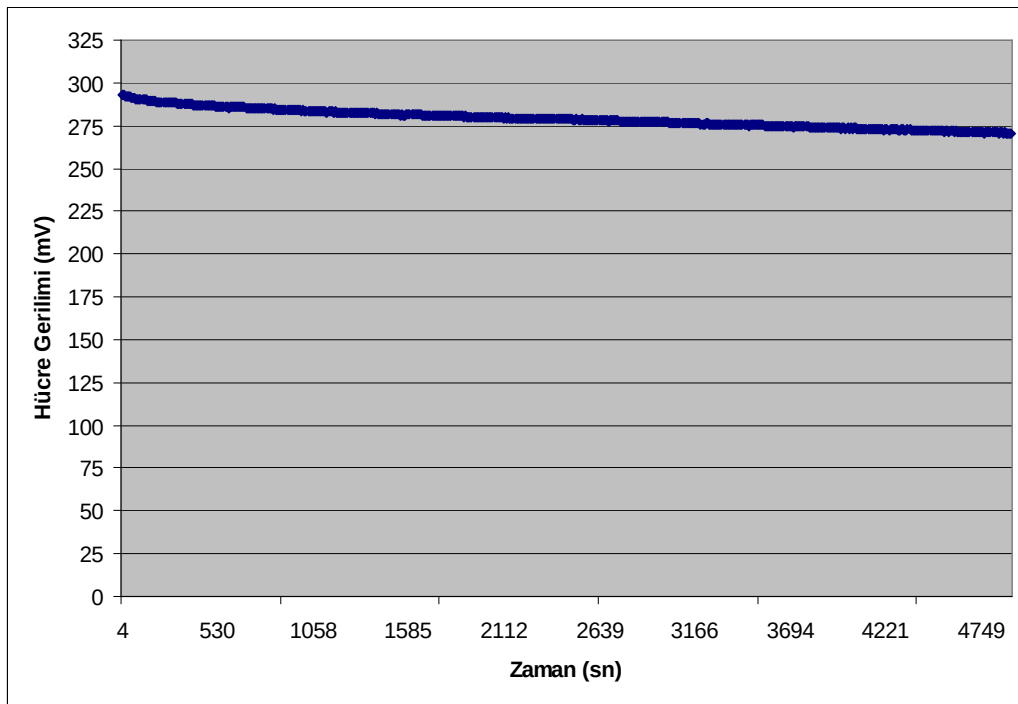


Şekil 5.36 DMYP' inde akım yoğunluğu dağılımı ((1 M konsantrasyon, 98 ml/dk metanol akış hızı, 5,3 l/dk oksijen akış hızı, 8 A akım altında)



5.5 Hücre Performansının Değerlendirilmesi

Tüm ölçümlerden sonra hücre performansındaki değişimleri görmek amacıyla 13 l/dk hava, 98 ml/dk metanol akış hızıyla çalışan ve 8 A akım çekilen hücrede 90 dakika çalıştırılarak elde edilen, hücre gerilimi-zaman eğrisi Şekil 5.39'daki gibi olmuştur. Akım çekilmeye başlandığında hücre gerilimi 293 mV seviyesindeyken, çalışma sonucunda bu değer 271 mV'a kadar gerilemiştir. Metanol çözeltisinde zamanla meydana gelen konsantrasyon azalması, hücre akış kanallarında meydana gelen suyun oluşturduğu akış zorlukları gibi sebeplerden dolayı %8'lik bir azalma söz konusudur. Ancak çalışmalar sırasında ölçümler kısa süre aralıklarında gerçekleştirildiğinden bu değişim, ölçüm sonuçları üzerinde ancak küçük sapmalar meydana getirebilmektedir.



Şekil 5.39 Hücre geriliminin zamana göre değişimi (1 M)

Değişim ölçümlerinin alınabilmesi için en uygun aralığın 30 dk'lık bekleme süresinden sonra olduğu da grafikten anlaşılmaktadır. Bu aralık hücrenin en kararlı halini göstermektedir. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda metanol çözeltisinin belli aralıklarla değiştirilmiş olması, bu sapmaları en alt seviyeye indirmiştir. Ayrıca hücre, gün bitiminde, kuruyabilmesi için düşük akış hızlı havayla beslenmiş, böylece kanallarda oluşacak suyun da ertesi gün yapılacak deneyleri etkilemesinin önüne geçilmeye çalışılmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Doğrudan metanol yakıt pilinde akım yoğunluğu dağılımı tespiti yapabilmek için gerçekleştirilen deneyler sonucunda, yakıt hücresi üzerinde bölgesel akım yoğunluğu dağılımını görmek mümkün olmuştur. Aynı zamanda hücrenin ortamda veya parametrelerde meydana gelebilecek değişimlere nasıl tepkiler verebileceği konusunda da fikir sahibi olunmaya çalışılmıştır. Doğrudan metanol yakıt pili reaksiyon mekanizması oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Yapılan değerlendirmelerde, hangi etkenin hücre reaksiyon mekanizmasını ne derecede etkileyebileceğini görmek amacıyla yaklaşımlar sergilenmiş ancak bu durumlar hakkında kesin yargılara varmak mümkün olmamıştır.

Literatürde daha önce yapılmış DMYP yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu dağılımı ölçümü ile alakalı benzer çalışma olmadığından, elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması mümkün olmamıştır. Ayrıca yeni tasarlanmış bu düzeneğin çalışması sırasında karşılaşılan aksaklıkların düzeltilerek, en iyi düzeye getirilmeye çalışılması zaman kaybına sebep olmuş ve çalışmaları yavaşlatmıştır.

İlk yapılan ölçümlerde akım yoğunluğu dağılımının hücre yüzeyinde daha homojen olduğu görülmüştür (Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.8, Şekil 5.9). Bölmeler arasında akım farkları daha düşüktür. Akım yoğunluk değerleri 58 mA/cm^2 ile 74 mA/cm^2 arasında değişmektedir. Akım toplayıcı üzerinde akış yönüne dik yöndeki direncin düşük olması bu yönde de akımların geçmesine sebebiyet vermiştir. Son yapılan ölçümlerde ise akım yoğunluğu dağılımları arasındaki büyük farklılıklar bunu doğrulamaktadır. Buna göre hücre yüzeyinde oluşan akım, hücre akım toplayıcısı yüzeyine geldiğinde doğrudan ölçüm hücresinin dışındaki ölçüm dirençlerinin (bakır teller) üzerinden geçmemekte, bölmeler arasında dirençlere bağlı akım geçişleri gerçekleşmektedir. Dolayısıyla bu, bölmelerde görülen akım değerlerinin birbirlerine daha yakın olması anlamına gelmektedir.

Akım toplayıcı olmaksızın yapılan deneyler sonucunda bölme akım yoğunlukları arasında meydana gelen farklılıklar bu düşüncayı desteklemektedir.

Öyle ki hücre bölmeleri arasında 17 mA/cm^2 'den 106 mA/cm^2 'ye kadar akım yoğunlukları aynı ölçümlerde görülmüştür. Hücre yüzeyinde akım oluştuktan sonra bölmeler arasında akım geçişi olmasının önüne geçilmiş, böylece bölgesel olarak elde edilen akımların doğrudan dirençler üzerinden devrelerini tamamlamaları sağlanmıştır.

Deneyler sonucunda hücreye yapılan bir etkinin farklı bölmelerde farklı tepkiler oluşturduğu görülmüştür. Hücrede her zaman bir dengeleme hareketi mevcuttur. Devreden sabit akım çekildiği için bu akımın hücrede mutlaka üretilmesi gerekmektedir. Üretim sırasında ise hücrenin her tarafı aynı performansla çalışmamaktadır.

Çalışmalar sırasında hücrede hava/oksijen gazı akışları değiştirildiğinde en çok etkilenen bölümlerin hava giriş (bölme 1,2,3)–çıkış (bölme 7,8,9) bölümleri olduğu açıkça görülmüştür. Sisteme gönderilen hava/oksijen miktarı düşürüldüğünde alt bölmelere hava/oksijenin ulaşması güçleştiği için mevcut hava/oksijenin büyük miktarı daha giriş kısmında kullanılmakta ve böylece burada üretilen akım miktarları artmaktadır. Diğer taraftan alt bölümlere yeterli derecede gaz ulaşmadığı için bu bölümlerden elde edilen akım miktarları dolayısıyla hücre akım yoğunluğu düşmektedir. Çalışmalar boyunca en az etkilenen bölümler ise orta bölümler olmuştur.

Metanol akış hızının değiştirildiği deneylerde ise genellikle kenardaki bölmelerde bu değişimlerin en fazla olarak meydana geldiği anlaşılmıştır. Metanol akış kanallarının yapısı, gaz değişimlerinde oluşan tabloyla benzerlik göstermektedir. Metanol akış hızı azaltıldığında, metanol girişinden uzaklaşıldıkça hücre yüzeyinde oluşan akım miktarı düşmektedir. Akış kanalları boyunca en rahat metanol akışının gerçekleştiği bölmeler 3,6 ve 9 no'lu bölmelerdir. Değişim yapıldığında burada bulunan mevcut metanol miktarı daha çok kullanılacağından, oluşacak akım daha fazla olmakta ve akım miktarında artışlar görülmektedir. Uzakta kalan bölmelerde ise (bölme 1,4,7) tam tersine yeterli metanol akışına ulaşamayacağı için akım değerleri düşmektedir. Ortadaki sütunda (bölme 2,5,8) ise net bir eğilim görülememektedir.

Son yapılan deneylerde metanol konsantrasyonunun düşürülmesinin değişim miktarını arttırdığı gözlemlenmiştir. Örneğin oksijen gazı kullanılarak 98 ml/dk sabit akışlı metanol çözeltisiyle yapılan deneylerde, oksijen gazı akış hızı düşürüldüğünde %50'ye varan değişimler meydana gelmiştir (Şekil 5.38a). Bu tüm deneyler boyunca elde edilen en yüksek değişim oranıdır. Aynı oran 1 M konsantrasyonlu çözelti için ancak %30 olabilmektedir (Şekil 5.37a). Bunun tersi durumlarda ilk ölçümlerde sıkça görülmüştür. Şekil 5.12a,b,c ile Şekil 5.13a,b,c karşılaştırıldığında yüksek konsantrasyonda daha yüksek değişimler söz konusudur.

Yapılan deneylerde genel olarak oksijen gazı kullanıldığında değişimlerin hava kullanıldığı durumlara göre daha fazla olduğu söylenebilmektedir. Bu durumun birkaç istisnası olmakla birlikte grafiklerden elde edilen genel eğilim bu doğrultudadır.

7. ÖNERİLER

Deney düzeneğinde hava/oksijen akış hızının kontrolü ve sisteme giren miktarlar önemlidir. Bunu sağlamak için ölçüm düzeneğinin yalıtımı zaman zaman macun kullanılarak yapılmaya çalışılmıştır. Deney düzeneğinin tasarımı aşamasında hava/oksijen giriş bölmesine ait tasarım bu sıkıntıyı ortadan kaldırabilecek şekilde yapılsaydı, ölçümler sırasında yalıtımla alakalı problemler daha az yaşanabilirdi. Bu durum, yüksek basınçlı havanın/oksijenin zaman zaman ölçüm hücresinin dışına çıkışını önlerdi.

Yakıt pili hücresinin anot tarafı, 4 adet metanol akış kanalından oluşmaktadır. Bu akış kanalları ise hücre yüzeyi boyunca 4 adet sütun meydana getirecek şekilde dağılmıştır. Yine hücre tasarımı sırasında bu akış kanalları sütunlarına dikkat edilerek, bölmelendirilmiş akım toplayıcı 3x3 yerine, sütunların yerleşimleri göz önünde bulundurularak, 4x3 veya 4x4 olarak dizayn edilebilir, böylece bölgesel değişimler bu akış kanalları üzerinden daha sağlıklı değerlendirilebilirdi. Bölgesel değişimlerin yanında her bir akış kanalına ait değişimleri de kanalın boyu cinsinden değerlendirmek mümkün olabilirdi.

Ölçümler sırasında hücre geriliminin kararlı olmadığı durumlarda çalışılmıştır. Son bölümde bu amaçla çalışma parametrelerinde değişiklikler yapılmış ve hücre daha kararlı hale getirilmiştir. Çalışma parametreleri tespit edilirken en uygun şartların oluşturulması için deneyler başlamadan önce buna dikkat edilmelidir. Bu yakıt hücresi için 200 mV gerilim değerinin altında ölçüm alınması zor olduğundan, hücrenin daha kararlı bulunduğu 200 mV gerilim değerlerinin üzerinde çalışılmasında fayda görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] L. CARRETTE, K.A. FRIEDRICH, U. STIMMING, Fuel Cells 2001, 1, No.1.
- [2] B. N. GRGUR, N. M. MARKOVIC, P. N. ROSS, Electrochimica Acta 1998, 43, 3631.
- [3] B. N. GRGUR, N. M. MARKOVIC, P. N. ROSS, Journal of The Electrochemical Society 1999, 146, 1613.
- [4] M. P. HOGARTH, G. A. HARDS, Platinum Metals Review 1996, 40, 150.
- [5] V. S. BAGOTZKY, Y. B. VASSILIEV, O. A. KHAZOVA, J. Electroanal. Chem. 1997, 81, 229.
- [6] A. HAMNETT, Catalysis Today 1997, 38, 445.
- [7] A. DAMJANOVIC, M. A. GENSHAW, J. O. M. BOCKRIS, Journal of Chemical Physics 1966, 45, 4057.
- [8] Y. KIROS, Journal of the Electrochemical Society 1996, 143, 2152.
- [9] Y. KIROS, S. SCHWARTZ, Journal of Power Sources 2000, 87, 101.
- [10] K. KORDESCH, V. HACKER, J. GSELLMANN, M. CIFRAIN, G. FALESCHINI, P. ENZINGER, R. FANKHAUSER, M. ORTNER, M. MUHR, R. R. ARONSON, Journal of Power Sources 2000, 86, 162.
- [11] K. KORDESCH, J. GSELLMANN, M. CIFRAIN, S. VOSS, V. HACKER, R. R. ARONSON, C. FABJAN, T. HEZJE, J. DANIEL-IVAD, Journal of Power Sources 1999, 80, 190.
- [12] E. DE GEETER, M. MANGAN, S. SPAEPEN, W. STINISSEN, G. VENNEKENS, Journal of Power Sources 1999, 80, 207.
- [13] H. L. YEAGER, A. STECK, Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology 1981, 128, 1880.
- [14] M. WAKIZOE, O. A. VELEV, S. SRINIVASAN, Electrochimica Acta 1995, 40, 335.
- [15] K. BROKA, P. EKDUNGE, Journal of Applied Electrochemistry 1997, 27, 117.
- [16] B. BARADIEA, C. POINSIGNONAC, J. Y. SANCHEZA, Y. PIFFARDB, G. VITTERA, N. BESTAOUIB, D. FOSCALLOA, A. DENOYELLEA, D. DELABOUGLISEA, M. VAUJANYA, Journal of Power Sources 1998, 74, 8.
- [17] M. S. WILSON, C. ZAWODZINSKI, S. GOTTESFELD, Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells II, 1998; 424.

- [18] M. WATANABE, H. UCHIDA, Y. SEKI, M. EMORI, Journal of the Electrochemical Society 1996, 143, 3847.
- [19] S. GOTTESFELD <http://education.lanl.gov/resource/h2-gottesfelddeducation.html>
- [20] M. WILSON, F. GARZON, K. SICKAFUS, S. GOTTESFELD, J. Electrochem. Soc. 1993, 140, 2872.
- [21] S. A. C. BARTON, B. L. MURACH, T. F. FULLER, A. C. WEST, Journal of the Electrochemical Society 1998, 145, 3783.
- [22] S. R. NARAYANAN, T. I. VALDEZ, W. CHUN, Electrochemical and Solid State Letters 2000, 3, 117.
- [23] Y. CHEN, K. Y. CHEN, A. C. C. TSEUNG, Journal of Electroanalytical Chemistry 1999, 471, 151.
- [24] A. K. SHUKLA, P. A. CHRISTENSEN, A. HAMNETT, M. P. HOGARTH, Journal of Power Sources 1995, 55, 87.
- [25] W. VIELSTICH, A. KUVER, M. KRAUSA, A. C. FERREIRA, K. PETROV, S. SRINIVASAN, 183rd Meeting of the Electrochemical Society, Symposium on Batteries and Fuel Cells for Stationary and Electric Vehicle Applications, Honolulu, Hawaii, US, 1993; 269.
- [26] X. REN, T. E. SPRINGER, S. GOTTESFELD, Journal of the Electrochemical Society 2000, 147, 92.
- [27] D. S. CHAN, C. C. WAN, Journal of Power Sources 1994, 50, 163.
- [28] M. WATANABE, K. TSURUMI, T. MIZUKAMI, T. NAKAMURA, P. STONEHART, Journal of the Electrochemical Society 1994, 141, 2659.
- [29] O. SAVADOGO, P. BECK, Journal of the Electrochemical Society 1996, 143, 3842.
- [30] K.I. OTA, 191st Meeting of the Electrochemical Society, Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Canada, 1997; 238.
- [31] B. ROHLAND, U. JANTSCH, 191st Meeting of the Electrochemical Society, Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Canada, 1997; 212.
- [32] C. YUH, R. JOHNSON, M. FAROOQUE, H. MARU, Journal of Power Sources 1995, 56, 1±10.

- [33] S. C. SINGHAL, Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), 1997; 37.
- [34] T.-P. CHEN, J. D. WRIGHT, K. KRIST, Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), 1997; 69.
- [35] L. G. J. DE HAART, K. MAYER, U. SLIMMING, I. C. VINKE, Journal of Power Sources 1998, 71, 1.
- [36] Y. SHIBUYA, H. NAGAMOTO, Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), 1997; 510.
- [37] M. JUHL, S. PRIMDAHL, C. MANON, M. MOGENSEN, J. Power Sources 1996, 61, 173.
- [38] H. P. BUCHKREMER, KFA SOFC-Industrieseminar, KFAJülich, 1995; 166.
- [39] M. LANG, R. HENNE, G. SCHILLER, N. WAGNER, Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), 1997; 461.
- [40] R. DOSHI, V. L. RICHARDS, M. KRUMPELT, Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), 1997; 379.
- [41] B. C. H. STEELE, in Ceramic oxygen ion conductors and their technological applications; B. C. H. Steele, Ed.; The Institute of Materials; 1996; Vol. British Ceramic Proceedings.
- [42] J. P. P. HUIJSMANS, F. P. F. VAN BERKEL, G. M. CHRISTIE, J. Power Sources 1998, 107.
- [43] J. STUMPER, STEPHEN A. CAMPBELL, DAVID P. WILKINSON, MARK C. JOHNSON, MIKE DAVIS, Electrochimica Acta, Vol. 43, No:24 1998; 3773.
- [44] M.M. MENCH, C. Y. WANG, Journal of the Electrochemical Society 2002; 150.
- [45] <http://www.hondanews.com>
- [46] K.KORDESCH, G. SIMADER (1996). Fuel Cells and Their Applications, VHC Publishers Inc., New York.
- [47] F.G.B.SAN, S.S.ÖZDEMİR, N.ÖRS, E. KALAFATOĞLU, T. BAHAR, Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği (2001), Rapor No: KM 367, Proje No: 5015403
- [48] J.LARMINIE, A.DICKS (2001). Fuel Cell Systems Explained, John Wiley&Sons, Ltd, West Sussex
- [49] <http://www.fuelcelltoday.com/>
- [50] <http://www.fuelcells.org/>
- [51] <http://www.howstuffworks.com/fuel-cell.htm>

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğmuştur. Maçka Akif Tunçel Anadolu Meslek Lisesi, Bilgisayar bölümünden 1995 yılında mezun olmuş, aynı yıl Boğaziçi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde üniversite eğitime başlamıştır. 2001 yılında aynı bölümü bitirip, Şubat 2002 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik bölümü yüksek lisans programına başlamıştır.

EKLER

Ek 1.

Tablo1. Hücre bölmelerine ait yüzde değişim değerleri

Şekil No:	Bölme 1	Bölme 2	Bölme 3	Bölme 4	Bölme 5	Bölme 6	Bölme 7	Bölme 8	Bölme 9
5.6a	-0,02	0,17	0,35	0,31	0,09	0,54	0,17	0,38	0,25
5.6b	-0,05	0,15	0,48	-0,07	-0,09	0,45	-0,27	-0,14	-0,30
5.6c	0,39	0,45	0,41	0,41	0,41	0,47	0,15	0,21	0,09
5.7a	-0,11	0,40	1,37	-0,77	-0,39	1,30	-1,37	-0,70	0,22
5.7b	-0,15	0,23	0,82	-0,40	-0,20	0,97	-0,64	-0,15	0,35
5.7c	-0,12	0,36	0,73	-0,26	0,12	0,62	-0,69	-0,27	-0,22
5.10a	-1,08	-0,72	-0,06	-0,69	-0,69	0,65	-0,03	0,33	0,77
5.10b	-0,07	0,27	0,71	0,19	0,27	0,97	0,26	0,60	0,61
5.10c	-0,39	-0,17	-0,07	-0,12	0,05	0,26	0,07	0,41	0,35
5.11a	0,13	0,41	1,22	-0,87	-0,69	0,96	-1,13	-0,38	0,33
5.11b	0,08	0,23	0,62	-0,33	-0,39	0,79	-0,53	-0,06	0,34
5.11c	0,06	0,36	0,77	-0,36	-0,03	0,64	-0,74	-0,37	-0,18
5.12a	2,00	1,80	1,06	1,34	0,78	-0,46	-0,98	-1,36	-2,27
5.12b	1,33	1,16	0,89	0,68	0,46	-0,30	-0,60	-0,98	-1,81
5.12c	1,08	0,97	0,81	0,59	0,52	0,10	-0,20	-0,37	-0,87
5.13a	0,62	0,60	0,45	-0,14	-0,04	-0,39	-0,89	-0,75	-1,06
5.13b	0,86	0,81	0,74	0,30	0,32	0,02	-0,33	-0,37	-0,64
5.13c	0,25	0,42	0,54	-0,09	0,15	0,11	-0,34	-0,14	-0,27
5.14a	3,27	2,89	1,54	1,67	0,56	-1,19	-1,32	-2,02	-3,27
5.14b	3,14	2,52	1,26	1,30	0,30	-1,21	-1,43	-1,86	-2,75
5.14c	1,57	1,36	0,62	0,48	-0,07	-1,00	-1,20	-1,50	-2,10
5.15a	0,65	0,87	0,79	0,00	0,13	-0,12	-0,85	-0,73	-0,92
5.15b	0,52	0,42	0,32	0,01	-0,11	-0,29	-0,41	-0,59	-0,65
5.15c	0,08	0,15	0,18	-0,10	-0,12	-0,20	-0,32	-0,43	-0,42
5.17a	-0,70	0,33	1,95	-1,61	-0,59	2,49	-1,80	-0,46	0,95
5.17b	-0,19	0,59	1,87	-1,10	-0,51	1,73	-1,74	-0,97	0,01
5.17c	-0,31	0,50	1,63	-0,90	-0,11	1,24	-1,35	-0,60	0,11
5.18a	-0,14	0,22	0,98	-1,42	-0,87	1,27	-1,37	0,05	0,78
5.18b	0,32	0,64	1,39	-0,80	-0,45	1,58	-1,33	-0,51	0,39
5.18c	0,11	0,60	1,33	-0,46	0,05	0,97	-1,16	-0,76	-0,14
5.19a	1,46	1,67	1,55	0,36	0,49	0,05	-0,70	-0,53	-1,06
5.19b	1,55	1,77	1,73	0,62	0,77	0,35	-0,38	-1,46	-0,79
5.19c	0,95	1,02	0,97	0,47	0,57	0,31	-0,11	-0,02	-0,46
5.20a	0,83	0,97	1,12	-0,15	-0,13	-0,20	-1,08	-0,96	-1,00
5.20b	0,89	0,87	0,95	0,05	0,00	-0,07	-0,72	-0,66	-0,65
5.20c	0,86	0,89	0,85	0,29	0,20	-0,38	-0,28	-0,56	-1,28
5.25a	-5,30	-5,86	-3,03	-1,87	-0,41	5,01	-2,72	0,17	6,57
5.25b	-3,58	-3,77	-2,33	-1,60	-0,68	2,78	-1,15	0,66	3,99
5.25c	-3,24	-3,11	-1,84	-0,88	-0,15	2,26	-0,11	0,74	2,38

Şekil No:	Bölme 1	Bölme 2	Bölme 3	Bölme 4	Bölme 5	Bölme 6	Bölme 7	Bölme 8	Bölme 9
5.26a	2,41	-1,52	0,19	1,73	-3,55	4,49	-2,17	0,06	-1,34
5.26b	0,25	-0,61	2,44	0,28	-2,41	4,16	-2,55	-0,92	-0,63
5.26c	-0,28	-0,52	1,02	0,46	-0,81	2,17	-0,80	0,21	0,51
5.29a	-3,28	-1,94	-1,17	-2,96	0,31	1,26	-2,02	1,09	3,56
5.29b	-2,90	-3,04	-2,11	-1,98	0,42	2,26	-1,45	0,95	3,40
5.29c	-2,19	-2,20	-2,12	-1,15	0,18	1,89	-0,74	1,10	2,66
5.30a	4,72	2,06	6,02	2,18	-3,24	4,44	-3,98	-1,33	-2,44
5.30b	2,20	1,99	5,18	0,93	-1,84	4,73	-2,81	-1,16	-0,59
5.30c	1,36	1,29	3,27	0,86	-0,87	2,70	-1,75	-1,22	-0,87
5.33a	19,46	20,92	16,37	7,28	3,16	-1,97	-9,78	-9,67	-9,98
5.33b	11,97	14,10	12,49	5,70	4,01	-2,10	-3,71	-5,07	-10,58
5.33c	5,13	5,30	5,00	2,10	2,33	0,21	-2,94	-0,87	-4,03
5.34a	24,42	24,67	15,86	8,04	3,09	-4,29	-3,73	-3,80	-8,62
5.34b	14,37	16,33	11,56	5,90	3,09	-2,08	-2,07	-2,21	-7,13
5.34c	6,05	5,67	4,61	2,46	2,20	-0,16	-1,36	-0,50	-3,54
5.37a	23,59	19,01	12,58	4,96	2,08	-4,84	-7,76	-4,38	-7,65
5.37b	21,29	17,30	10,79	3,06	1,02	-3,11	-8,54	-4,53	-4,41
5.37c	11,99	13,91	8,19	2,35	1,14	-3,69	-4,04	-2,59	-4,09
5.38a	51,76	45,77	25,60	9,32	0,38	-6,63	-8,57	-8,64	-8,46
5.38b	41,49	38,71	11,20	7,26	1,23	-4,80	-8,17	-6,64	-5,34
5.38c	15,23	16,80	8,59	4,69	1,35	-3,95	-3,17	-2,07	-3,57

Ek 2.

Tablo1. Hücre bölmelerine ait akım yoğunluğu değerleri (mA/cm²)

Şekil No:	Bölme 1	Bölme 2	Bölme 3	Bölme 4	Bölme 5	Bölme 6	Bölme 7	Bölme 8	Bölme 9
5.4	60	58	58	67	68	69	74	69	69
5.5	61	59	59	68	67	67	72	67	66
5.8	60	58	58	67	68	69	74	69	69
5.9	61	60	60	68	68	68	72	67	67
5.21	63	60	58	69	69	66	73	62	68
5.22	63	60	59	69	69	68	73	62	69
5.23	39	45	47	76	78	65	79	90	84
5.24	20	26	33	70	83	83	88	98	101
5.27	34	43	46	77	77	70	80	88	87
5.28	20	27	35	73	82	87	85	93	99
5.31	26	39	42	72	80	71	85	91	90
5.32	18	22	27	64	79	89	89	99	105
5.35	24	36	41	72	79	76	86	91	94
5.36	17	23	30	65	80	93	87	98	106