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

DOĞRUDAN METANOLLU YAKIT PİLİNDE İKİ FAZLI AKIŞIN NÜMERİK İNCELENMESİ

SELAHATTİN ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Prof. Dr. Mahmut Dursun MAT

Haziran 2009

ÖZET

Doğrudan Metanollu Yakıt Pilinde İki Fazlı Akışın Nümerik İncelenmesi

ÇELİK, Selahattin

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Haziran 2009, 129 sayfa

Bu tez kapsamında doğrudan metanollu yakıt pillerinin performansına etki eden parametreler ve madde dağılımı deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Deneysel programda yüksek performanslı bir DMYP hücresi geliştirilmiş ve performansa etki eden proses parametreleri incelenmiştir. Sıcaklık ve metanol konsantrasyonun performansın belirlenmesinde en etkin parametreler olduğu bulunmuştur. Yüksek sıcaklıklarda performans reaksiyon kinetiği iyileştiği için önemli ölçüde artarken yüksek yakıt konsantrasyonlarında anottan katota metanol geçişi nedeniyle performansın düştüğü tesbit edilmiştir. Bir deney düzeneği hazırlanarak hücre boyunca metanol ve su dağılımları ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar akım yoğunluğuna ve debiye bağlı olarak hücre çıkışına doğru yakıt konsantrasyonunun azalabileceğini göstermiştir. Diğer bir deney düzeneği ilede DMYP'de gaz çıkışı ve gaz hareketi gözlenmiş ve özellikle gaz birikmesinin yakıt akışını etkilediği tesbit edilmiştir. Tek hücrelerden elde edilen bilgilerle 5 hücreli bir DMYP stağı imal edilmiş ve literatürle karşılaştırılabilecek güç sonuçları elde edilmiştir.

Teorik programda ise iki fazlı akış esasına dayanan bir matematiksel model geliştirilmiş sayısal olarak çözülmüş ve DMYP'nin çalışma sırasında meydana gelen akışı kütle transferi ve elektrokimyasal olaylar detaylı bir şekilde incelenmiştir. Sayısal sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Doğrudan metanollü yakıt pili, konsantrasyon ölçümleri, iki fazlı akış, matematiksel model, sayısal çözümleme

SUMMARY

Numerical Investigation of Two Phase Flow in Direct Methanol Fuel Cell

CELIK, Selahattin

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Professor Dr. Mahmut Dursun MAT

June 2009, 129 pages

In this thesis, the parameters affecting the performance of a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) experimentally and theoretically investigated. In the experimentalprogram, a high performance DMFC cell is developed and effect of processes parameters on the performance is investigated. The operating temperature and concentration of fuel are found to be key parameters on the performance. The performance of a DMFC cell substantially increases with temperature due to the enhanced reaction kinetics however performance is adversley affected at high fuel concentration due to the methanol cross-over from anode to cathode. A new experimental set-up is devised to measure methanol and water concentration on the cell. Experimental results showed that depending on the current density and flow rate, fuel depletion may result towards to outlet of the cell. Another experimental set up is developed for observation in a DMFC cell. It is observed that the gas build up may block the outlet of the cell and affect the fuel flow in the system. A DMFC stack with 5 cell is developed with the experience and knowledge accumulated through the project. The DMFC product a power comparable with the good results in the literature.

In the theoritical program, a mathematical model is developed and numerically solved. The fluid flow, mass trasfer and elecrochemical proceses that occuring during the DMFCoperation are investigated in details. The numerical results agree satisfactoly with experimental data.

Keywords: Direct methanol fuel cell, concentration measurement, two phase flow, mathematical model, numerical solution

TEŞEKKÜR

Tezin oluşturulması süresince TUBİTAK'a verdiği maddi destekten dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim. Hazırlanan bu kılavuzu özveriyle okuyan ve oldukça faydalı tavsiyelerde bulunan Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mahmut D. MAT'a en içten teşekkürlerimi sunar, akademik hayatında başarılar dilerim. Bu tezin hazırlanmasında emeği geçen proje arkadaşım Aytekin ÖZTORUL'a, HYTEM laboratuarı araştırmacılarından Adem ÇİÇEK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca proje süresince benden desteğini hiç eksiltmeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İçindekiler

ÖZET……... iii
SUMMARY……... iv
TEŞEKKÜR……... v
İÇİNDEKİLER……... vi
ÇİZELGELER DİZİNİ……... ix
ŞEKİLLER DİZİNİ……... x
FOTOĞRAF vb. MALZEMELER……... xiii
SİMGE ve KISALTMALAR……xiv
BÖLÜM I GİRİŞ……. 1
1.1. Tezin Amacı ve Önemi…….. 3
1.2. Literatür Taraması……. 3
BÖLÜM II HİDROJEN ENERJİSİ VE YAKIT PİLLERİ…….. 17
2.1. Hidrojen……... 17
2.2. Hidrojenin Kullanım Alanları……... 18
2.3. Yakıt Pilleri ve Çeşitleri……... 19
2.3.1. Yakıt Pili nedir……. 19
2.3.2. Yakıt Pillerinin Çalışma Prebsini……. 20
2.3.3. Yakıt Pili Çeşitleri……23
2.4. Doğrudan Metanollu Yakıt Pilleri……... 25
2.4.1. Metanol……. 26
2.4.2. Metanol üretim şekilleri……. 26
2.4.3. Doğrudan metanol yakıt pilinin bileşenleri……..……27
2.4.4. Doğrudan metanol yakıt pili çalışma prensibi……..……. 27
2.4.5. Elektrot yüzeyinde kullanılan katalizörlerin özellikleri…… 29
2.4.6. Polimer elektrolit zarın özellikleri…… 29
2.4.7. Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin Kullanım Alanları…… 31
BÖLÜM III TEORİK ESASLAR……... 33
3.1.Elektrokimya Termodinamiği……... 33
3.2. Elektrokimyasal Analiz……... 34
3.3. Polarizasyon Eğrileri……... 37

3.4. Yakıt Pillerindeki Kontak Direnci ve Analiz Metotları…… 41
3.4.1. Kontak Direnç Hesap Yöntemleri …… 43
3.4.2. Arayüzdeki kontak direncin matematiksel hesabı…… 44
3.4.3. Yakıt Pili Montajındaki Kontak Direncin Basitleştirilmiş Tahmini……. 47
3.4.4. Mikro-ölçekli kontak direnç modeli (yüzey topolojisi)……..... 47
3.5. Doğrudan Metanollu Yakıt Pillerinde Su Yönetimi…….. 49
3.5.1. Suyun Taşınım Mekanizması ……..…..... 50
3.5.1.1. Difüzyon ile su transferi……...…….. 51
3.5.1.2. Elektro-ozmotik sürüklenme…….. 53
3.5.1.3. Hidrolik su geçişi……...…….... 54
3.5.2. Su Geçişini Azaltma Metotları ……...……..... 56
BÖLÜM IV MATEMATİKSEL MODELLEME……. 57
4.1. Giriş……...……..... 57
4.1.1. Analitik Modeller……...……..... 57
4.1.2. Yarı Analitik Modeller……...……..... 59
4.1.3. Mekanistik Modeller……...…….. 59
4.2. Matematiksel Model……...……..... 62
4.2.1. Geçerli Denklemler……...…….…..... 63
4.2.2. Denge Bağıntıları……...……..…… 67
4.2.3. Elektrokimyasal Kinetik……...……..... 70
4.3. Sayısal Simülasyon……...……...…… 71
4.3.1. Sayısal Çözüm Metodu……...…….. 71
4.3.2. Sınır Şartları ……...……...…..... 74
4.3.3. Sayısal Sonuçlar……...……..... 74
BÖLÜM V DENEYSEL ÇALIŞMA……...…… 77
5.1. DMYP Hücre Dizaynı ve İmalatı……...……..... 77
5.1.1. Yakıt Pili Test İstasyonu……...……..... 81
5.1.1.1. Power Station&Compucell……...……..... 81
5.1.1.2. Yakıt pili test istasyonu çalışma prensibi……. 82
5.1.2. Deneysel Düzenek……...……..... 83
5.2. Performans Deneyi Sonuçları……...……..... 86
5.2.1. Metanol Sıcaklığının Etkisi……...……..... 88

5.2.2. Metanol Konsantrasyonunun Etkisi ……..…….. 90
5.2.3. Hava ve Metanol Solüsyonu Debisinin Etkisi…….. 92
5.3. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Anot Konsantrasyon Dağılımı Ölçümleri…….. 94
5.3.1. Konsantrasyon Dağılımı Ölçümleri İçin Geliştirilen DMYP Hücresi….. 94
5.3.2 Konsantrasyon Dağılımı Ölçümü İçin Deney Düzeneği ve Deneyler….. 96
5.3.3. Gaz Kromotografi Analiz Yöntemi……..... 101
5.3.4. Konsantrasyon Dağılımı Ölçüm Deneyleri…….....103
5.3.5. Deneysel Sonuçlarla Nümerik Sonuçların Karşılaştırılması……105
BÖLÜM VI DMYP STAK TASARIMI ve İMALATI……...…….. 106
6.1. DMYP Stak Geliştirilmesi……..…….....106
6.2. Deneysel Düzenek……..……...….....115
6.3. Deneysel Sonuçlar……..……...…….....116
6.3.1. Sıcaklığın Etkisi……..……. 116
6.3.2. Hava ve Metanol Debisinin Etkisi ……... 117
BÖLÜM VII SONUÇ ve ÖNERİLER……...…….....119
REFERANSLAR……...……...……. 121

Çizelgeler Dizini

Çizelge 2.1 Bazı enerji kaynaklarının özgül enerji değerleri…… 18
Çizelge 2.2 Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri …….. 24
Çizelge 2.3 Elde edilen güce ve kullanım alanlarına göre sınıflandırma ……. 24
Çizelge 3.1 25 ^{o}C'deki Termodinamik parametreler……. 35
Çizelge 5.1 Yapılan deneyler ve incelenen parametreler…….. 87
Çizelge 5.2 DMYP'nin PEM yakıt pili olarak çalıştırılması ve parametrik çalışma sonuçları…… 99
Çizelge 6.1 hücreli DMYP Stağı Teknik Özellikleri……. 111
Çizelge 6.2 Grafit bipolar plakanın özellikleri…….. 113

Şekiller Dizini

Şekil 1.1 Doğrudan Metanol Yakıt Pilinde Kütle Transferi ve Reaksiyonların Şematik Diyagramı……... 8
Şekil 1.2 Nafyon 111, 112, 115 ve 117 membranlarının değişik sıcaklıklardaki metanol geçiş değerleri…… 9
Şekil 2.1 PEM yakıt hücresi çalışması ve membran detayları…….. 18
Şekil 2.2 Şematik yakıt pili…… 22
Şekil 2.3 Yakıt pili birimleri ……. 23
Şekil 2.4 Yakıt hücresi çeşitleri çalışma sıcaklıkları ve kullandıkları yakıt ……. 25
Şekil 2.5 Doğrudan metanol yakıt pili şematik görünümü…… 27
Şekil 2.6 Doğrudan metanol yakıt pilinin ayrıntılı olarak gösterimi……. 28
Şekil 2.7 Polimer Elektrolit Zar……. 30
Şekil 3.1 Yakıt pili voltaj-akım eğrisi ve kayıplar…… 38
Şekil 3.2 (a) Gerçek voltaj-akım yoğunluğu ile ideal voltajın karşılaştırılması (b) Güç-akım yoğunluğu…….. 39
Şekil 3.3 Yakıt Pilinin Şematik Kesiti ve Kontak bölgesi……. 41
Şekil 3.4 Kontak Direnç Hesap Yöntemi……... 43
Şekil 3.5 Kontak direnci tahmin şeması……. 44
Şekil 3.6 Kontak direncin belirlenmesi için deneysel düzenek……. 45
Şekil 3.7 Kontak basınç ile kontak direnç arasındaki oluşum ilişkisi…… 46
Şekil 3.8 BPP yüzey oluşumu ……... 47
Şekil 3.9 Karbon fiberin SEM görünümü…….. 48
Şekil 3.10 GDT içindeki karbon fiberin bir tabakasının simülasyonu…….. 49
Şekil 3.11 Difüzyon bölgesinin hidrofobik ve hidrofilik durumlarda su davranışının SEM ile görüntülenmesi ……. 50
Şekil 3.12 Suyun membrandan geçiş mekanizmaları ……... 51
Şekil 3.13 Membranın su içeriğine göre değişen difüzyon katsayısı …… 52
Şekil 3.14 Elektrolit membran içindeki elektro-ozmotik sürüklenmenin şematik görünümü…… 53

Şekil 3.15 Membranda geçen suyun katalizör tabaka ve gaz difüzyon tabakasındaki geçişi 55
Şekil 3.16 Gaz Difüzyon Tabakasının SEM görüntüleri a)Karbon kağıt b)Karbon Bez….. 55
Şekil 4.1 Doğrudan Metanollu Yakıt Pilinin şematik görünümü (a) Geometri (b) Hücre Detayları…… 63
Şekil 4.2 (a) Sayısal çözümlemede kullanılan grid yapısı (b) Grid sayısı doğrulama çalışması…… 73
Şekil 4.3 Anot kanalı boyunca metanol dağılımı…….. 74
Şekil 4.4 Anot kanalı boyunca CO_2 dağılımı…… 75
Şekil 4.5 Katoda geçen metanol miktarı…… 75
Şekil 4.6 Katottaki oluşan su miktarı…… 76
Şekil 5.1 Yakıt pilinin şematik gösterimi……... 77
Şekil 5.2 Anot ve katot bipolar plakaların teknik boyutları……... 79
Şekil 5.3 Farklı kanal derinliklerindki DMYP hücrelerinin performans karşılaştırması …. 80
Şekil 5.4 Test İstasyonu Yazılımının genel görünümü…….. 82
Şekil 5.5 Yazılımda kullanılan profilin genel görünümü…….. 83
Şekil 5.6 Test istasyonu yazılım grafikleri…….. 83
Şekil 5.7 Farklı yakıt pillerine göre conta malzemesi…… 84
Şekil 5.8 Deneysel Kurulum Diyagramı…… 85
Şekil 5.9 Farklı DMYP çalışmalarında birim alandan elde edilen güç değerleri…….. 87
Şekil 5.10 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Voltaj karşılaştırılması……. 88
Şekil 5.11 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Güç karşılaştırılması…… 89
Şekil 5.12 Değişken Sıcaklıklarda Güç Piklerinin Değişimi……. 89
Şekil 5.13 Değişken Metanol Konsantrasyonlarında Akım-Voltaj karşılaştırılması…… 90
Şekil 5.14 Değişken Metanol Konsantrasyonlarında Akım-Güç karşılaştırılması…… 91
Şekil 5.15 Değişken Metanol Konsantrasyonlarında Güç Piklerinin Değişimi……. 92
Şekil 5.16 Değişken Hava Debilerinde Akım-Voltaj karşılaştırılması…….. 92
Şekil 5.17 Değişken Hava Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması……. 93
Şekil 5.18 Değişken Metanol Debilerinde Akım-Voltaj karşılaştırılması……. 93
Şekil 5.19 Değişken Metanol Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması…… 94
Şekil 5.20 (a) Madde Dağılımı için geliştirlen DMYP'nin şematik resmi (b) Hücre üzerinde numune almak için açılan delikler……... 96

Şekil 5.21 Deney Setinin Şematik Gösterimi……. 98
Şekil 5.22 Güç-Akım Grafiği DMYP'nin PEM yakıt pili olarak çalıştırılması …… 100
Şekil 5.23 Voltaj-Akım Grafiği, DMYP'nin PEM yakıt pili olarak çalıştırılması …… 100
Şekil 5.24 Gaz kromotografi ölçüm sonucu……... 102
Şekil 5.25 Akım yoğunluğunun kanal boyunca metanol konsantrasyonu dağılımı üzerindeki etkisi……. 103
Şekil 5.26 Metanol debisinin kanal boyunca metanol konsantrasyonu dağılımı üzerindeki etkisi …….. 104
Şekil 5.27 Metanol konsantrasyonunun kanal boyunca metanol kullanımına etkisi……. 104
Şekil 5.28 Kanal Boyunca Deneysel ve Hesaplanan Metanol Dağılımı Karşılaştırılması… 105
Şekil 5.29 Kanal Boyunca Deneysel ve Hesaplanan Su Dağılımı Karşılaştırılması……. 105
Şekil 6.1 Serpantin kanal geometrisi……. 108
Şekil 6.2 Paralel kanal geometrisi…….. 108
Şekil 6.3 Paralel serpantin kanal geometrisi ……. 108
Şekil 6.4 Devam etmeyen kanal geometrisi…….. 108
Şekil 6.5 Spiral kanal geometrisi…… 109
Şekil 6.6 5 hücreli yakıt pili stağı katı tasarımı……. 110
Şekil 6.7 Yakıt pili yığınının şematik gösterimi…… 112
Şekil 6.8 Yakıt pilinde kullanılan grafit plakanın akış alanı tasarımı…… 112
Şekil 6.9 Stack sıkıştırmada oluşan hata…… 114
Şekil 6.10 Sıkıştırma plakasının ters yönde eğim verilmesi…….. 114
Şekil 6.11 Deneysel Kurulum Diyagramı…….. 115
Şekil 6.12 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Güç karşılaştırılması……. 116
Şekil 6.13 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Voltaj karşılaştırılması……. 117
Şekil 6.14 Değişken Hava Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması……. 118
Şekil 6.15 Değişken Metanol Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması…… 118

Fotoğraf vb. Malzemeler

Fotoğraf 2.1 BMW firmasınca yapılmış hidrojeni doğrudan yakarak kullanan otomobil… 18
Fotoğraf 2.2 Hitachi'nin geliştirdiği prototip yakıt hücresi kartuşu…… 31
Fotoğraf 2.3 Ultracell firmasının geliştirmiş olduğu harici güç kaynağı……..…32
Fotoğraf 2.4 DMYP ile çalışan iki otomobil…… 32
Fotoğraf 5.1 Tekli yakıt pili hücresi tasarımı ve imalatının montajlı hali…… 78
Fotoğraf 5.2 Yakıt pili test istasyonu…… 81
Fotoğraf 5.3 Hücrenin imalat sonrası görüntüsü…….. 96
Fotoğraf 5.4 Deney Setinin Fotoğrafı……... 98
Fotoğraf 5.5 Gaz kromotografi cihazına ölçüm için numune enjekte edilmesi…… 101
Fotoğraf 5.6 Gaz kromotografi cihazı fırın ve kolon görünümü…….. 102

Simge ve Kısaltmalar

DMYP	Doğrudan Metanollü Yakıt Pili
GDT	Gaz Difüzyon Tabakası
BPP	Bipolar Plaka
Pt	Platinyum
Ru	Rutenyum
E°_{teo}	teorik standart veya ideal potansiyel
ΔG°	Gibbs Serbest Enerji
n	Mol sayısı
F	Faraday Sabiti
U	İç enerji
P	Basınç
V	Hacim
T	Sıcaklık
H	Entalpi
S	Entropi
P_{Me}	Metanolün kısmi basıncı
P_{O_2}	Oksijenin kısmi basıncı
P_{H_2O}	Suyun kısmi basıncı
ΔV_{ohmik}	Ohmik kayıplardan oluşan voltaj kayıpları
$\Delta V_{aktivit.}$	Aktivitasyon kayıplardan oluşan voltaj kayıpları
$\Delta V_{konsan.}$	Konsantrasyon kayıplardan oluşan voltaj kayıpları
R_{Gr}	İki düz grafit plakanın toplam direnci
R_{GDT}	Grafit plaka ve gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direnç
$R_{Gr/GDT}$	Grafit plaka ve gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direnç
$R_{Au/Gr}$	Altın plaka ile grafit plaka arasındaki kontak direnci

R_{kontak}	Toplam Kontan Direnç
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
GC	Gaz Kromotografisi
D_w	Suyun membran içindeki difüzyon katsayısı
C_w	Suyun membran içindeki konsantrasyonu
λ	Membranın su içeriğini
a	Su aktivitesi
eos	elektro-ozmotik sürüklenme
$\dot{n}_{H_2O,katot}$	Anottan katota geçen su miktarı (Darcy kanunu)
k	Membranın efektif geçirgenlik katsayısını
μ	sıvı viskozitesi
k_r	Membranın bağıl geçirgenliği
l	Membranın kalınlığını
ΔP_{c-a}	Anot ve katot arasındaki basınç farkını
δ_{PEM}	Elektrolitin kalınlığı
D	Elektrolitteki difüzyon
ρ	Yoğunluk
s	Sıvı miktarı
ε	Gözeneklilik katsayısı
M	Gözenekli bölgedeki akışkanın moleküler ağırlığı
n_d	Sıvı karışımının sürükleme katsayısı
C^k	k maddesinin konsantrasyonu
ν_α	Taşınım düzeltme faktörün
$\dot{m}^k$	Kimyasal reaksiyon sonucu k maddesindeki artma veya azalma
λ_l λ_g	Göreceli mobilite
I_p	parazitik akım
I	elektrik akımı

$C_{g,doy}^{H_2O}$	Doymuş su buharının konsantrasyonu
$C_{g,doy}^{MeOH}$	Metanol konsantrasyonu
X_l^{MeOH}	Sıvı metanolun mol oranı
K_H	Henry sabiti
S	Katottaki sıvı miktarı
η_a	Anot aşırı potansiyeli
η_c	Katot aşırı potansiyeli
I^{MeOH}	Metanol sızıntısından kaynaklanan akım kaybı
Φ	Değişken parametre
Θ	Hücre hacmi
FDE	Sonlu fark denklemi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salgılanmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır.

Günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu kaynaklar sırasıyla; güneş, rüzgar, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar ile ilgili, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde araştırma, geliştirme, uygulama ve teknolojik çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Son zamanlarda özellikle hidrojen enerjisindeki araştırma ve geliştirmeler hız kazanmıştır. Hidrojenin elektrik sağlayıcı olarak kullanılması için yakıt pilleri kullanılmaktadır.

Yakıt pilleri özellikle yüksek enerji dönüşüm verimleri ve dünya fosil yakıt kaynaklarının azalması ve bunların kullanımının çevreye olan zararları nedeniyle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yakıt pillerinin enerji dönüşüm verimleri carnot verimi ile sınırlı olmayıp %50-80'e kadar çıkabilmektedir. Yakıt pillerinin otomotiv, büyük güç santrallerinden taşınabilir elektronik aygıtlara kadar her alanda uygulamaları vardır.

Çalışma sıcaklıkları ve kullandıkları elektrolit malzemesine göre birçok yakıt pili mevcuttur. Yakıt pillerinde doğrudan hidrojen kullanılabildiği gibi ayrıca uygun bir ayrıştırma prosesi veya katalizör kullanılarak doğalgaz, metanol, etanol ve diğer hidrokarbon içerikli yakıtlar kullanılabilmektedir.

Saf hidrojenin depolama zorluğu nedeniyle son yıllarda normal koşullar altında sıvı ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip metanol kullanan Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri

özellikle taşınabilir elektronik cihazlar için önem kazanmıştır. Ayrıca mevcut petrol dağıtım alt yapısının kullanılabilmesi nedeniyle DMYP sistemleri otomobil uygulamaları içinde dikkat çekmektedir. Metanol fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi biokütlelerden tamamen çevreci olarak elde etmek mümkündür.

Yakıt pillerinde en yüksek performans saf hidrojen ile elde edilmektedir. Fakat saf hidrojenin normal koşullar altında hacimsel enerji yoğunluğunun çok düşük olması nedeniyle yüksek basınçlarda sıkıştırılması gerekmektedir. Şu anda otomobillerde kullanılan depolarda hidrojen 350 bar basınçta depolanmaktadır. Çalışma basıncını 700 bara çıkarmak için yeni depolar geliştirilmektedir. Yüksek basınç nedeniyle hidrojen tanklarının çok yüksek mukavemette olması gerekmektedir. Bu nedenle hidrojen tankları genellikle çok kalın imal edilmekte ve depolanan hidrojenin tankın kütlesine oranı %1-3 civarında kalmaktadır. Bu nedenle ağır ve fazla hacim kaplayan depolar elektronik cihazlar için pratik değildir. Ayrıca taşınabilir elektronik cihazların her geçen gün hacimleri daha da düşerken enerji ihtiyaçları artmaktadır.

DMYP taşınabilir elektronik cihazlar için şarj edilebilir pillere alternatiftir. Metonolun enerji yoğunluğu (5540 W-saat/kg) şu anda en gelişmiş şarj edilebilir pillerde kullanılan lityum polimer ve lityum iyon pillerinin (600 W-saat/kg) yaklaşık 10 katı kadardır. DMYP'nin taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı durumunda bu cihazların şarj edilme problemi tamamen ortadan kalkacaktır. Yakıt bittiğinde şarj etme yerine sadece yakıt kartuşu değiştirilerek sürekli enerji sağlamak mümkün olacaktır.

Dünyanın birçok illeri araştırma laboratuarlarında ve elektronik firmalarında DMYP çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Los Alamos National Laboratory ile ortaklaşa Motorola firması 300 mW güç üreten bir prototip geliştirmiştir. Motorola firması DMYP konusunda 50'nin üzerinde patent almıştır. The Jet Propulsion Laboratory (JPL) ve Energy Related Devices amerikan ordusu için 300 W enerji yoğunluğunda yakıt değiştirmeden en az 10 saat çalışabilecek 80 W çıkış gücünde DMYP sistemi geliştirmektedir [1]. Toshiba firması laptoplar için geliştirdiği prototipi 2003 yılında CEBIT fuarında tanıtmıştır. DMYP üzerinde çalışan diğer firmalara Sanyo, DMFC Inc., Casio, ForsheJulich Gmb, More Energy Ltd vb örnek verilebilir. Ayrıca Ballard Power System Inc. ve Daimler-Chrysler firmaları araçlar için DMYP sistemleri geliştirmektedir [2].

1.1. Tezin Amacı ve Önemi

Tez kapsamında doğrudan metanol yakıt pilleri için iki fazlı akış prensibine dayanan, sistemdeki akış, madde taşınımı, elektrokimyasal olayları karakterize eden bir matematiksel model geliştirilmiştir. Matematiksel model nümerik olarak çözülerek sistemdeki faz dağılımı, madde dağılımları, hız alanı, akım yoğunluğu dağılımları ve bu parametrelerinin yakıt pilinin performansına etkileri incelenmiştir.

Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP), atmosferik koşullarda sıvı halde bulunan metanol kullanması ve metanolun yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle özellikle taşınabilir elektronik cihazlar için dikkat çekmektedir. Sıvı metanol kullanılması, saf hidrojenin depolama güçlüğünden doğan problemleri ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca sisteme metanolun sulu çözelti halinde verilmesi PEM yakıt pillerinde problem olan membranın nemlendirilme gereksinimini ortadan kaldırmaktadır. Birçok büyük elektronik firmaları taşınabilir elektronik cihazlar için DMYP prototipleri geliştirmişlerdir. Doğrudan metanol yakıt pillerinin çalışması sırasında elektrokimyasal reaksiyon sonucunda anot bölgesinde karbondioksit gazı açığa çıkmaktadır. Sistemde hem sıvı fazı hemde gaz fazının bir arada bulunması problemi iki fazlı akış problemi haline getirmektedir. Ayrıca katot bölgesinde de özellikle yüksek akım yoğunluklarda sıvı fazda su oluşmaktadır. Her iki bölgedeki iki fazlı akış sistem performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Anot bölgesinde gaz fazı yakıtın, katot bölgesinde de sıvı faz oksijenin reaksiyon yüzeylerine ulaşmasını engellemekte ve performansın düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca kontrol edilemeyen gaz fazı anot bölgesinde basıncın artmasına ve membrandan katot tarafına daha fazla istenmeyen metanol geçişine neden olmakta ve performansı olumsuz yönde etkilemektedir.

1.2. Literatür Taraması

Doğrudan metanollu yakıt pilleri yakıt olarak atmosferik koşullarda sıvı formda olan metanolu kullanması ve diğer yakıt pillerinde olduğu gibi hidrojen depolama problemi olmaması nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlar için en uygun yakıt pilidir. Basit ve güvenilir olmasına rağmen hidrojeni doğrudan kullanan yakıt pillerinden daha düşük verime sahiptir. DMYP'nin performansını arttırmak için membran elektrot grubu

geliştirilmesinin yanı sıra yakıt pili stağının tasarımının iyileştirilmesi gerekmektedir. Literatürde PEM hücre ce stak dizaynı üzerine çok çalışma yapılmasına rağmen DMYP için yapılan çalışmalar sınırlıdır [3,4]. DMYP uygulamalarında hava yakıt piline bir kompresör yardımıyla veya doğal taşınımla (havayı soluyan DMYP) verilmektedir. Portatif uygulamalar için havayı soluyan DMYP hücreleri pompa gücüne ihtiyaç duymadığı için cazip hale gelmiştir. Fakat hava soluyan DMYP'lerde katotta oluşan suyu uzaklaştırma problemi bu yakıt pillerinde önemli dezavantaj oluşturmaktadır [5]. Havanın sistem içinde sirkülâsyonu için bir fan veya kompresör kullanılması her nekadar üretilen gücün bir miktarının harcanmasına neden olsada sistem performansının artmasına ayrıca katot tarafında oluşan suyun ve sızıntı metanolun uzaklaştırılmasında katkıda bulunmaktadır.

Doğrudan metanol yakıt pilleri uygulamaları cep telefonu, laptoplar gibi taşınabilir cihazlar için düşünüldüğü için ortam sıcaklığında yüksek performansla çalışabilmeleri büyük önem taşımaktadır. Literatürde DMYPlerin çeşitli çalışma koşullarında performansını ölçen bir çok çalışma mevcuttur. Oedegaard [6] atmosferik basınçta çalışma sıcaklığını oda sıcaklığından 80°C'ye kadar değiştirerek DMYPnin performansını ölçmüştür. Artan sıcaklıkla anot ve katotta reaksiyon hızı artmış fakat katot bölgesine su ve metanol geçişi hızlanmıştır. Katot bölgesine geçen metanolün tamamına yakınının su ve CO_2'e dönüştüğü gözlenmişir. Katot bölgesine bir miktar CO_2 gazınında difüzyonla geçtiği tesbit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta metonol geçişinin hücre performanısnı önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir. Aynı şekilde çok hücreli DMYP sistemi üzerinde yaptıkları çalışmalarda da katot yüzeyinde su oluşumu ve metanol geçişi gibi sebeplerin performansı sınırlandığı tespit edilmiştir.

Siemens grubu [7] doğrudan metanol yakıt pillerinin performansının yükseltilmesi ve ticarileşebilmesi için birçok çalışmalar yapmışlardır. Grup, yüksek sıcaklık ve basıncında çalışan bir DMYP geliştirilmiş ve 200mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta güç yoğunluğunun 50mW/cm^2 değerine kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Geliştirilen membran elektrot grubunda katottaki 4mg Pt değeri sabit tutularak performansta bir düşme olmadan anottaki metal yüklemesini 1mg PtRu/cm^2'ye kadar düşürebilmişlerdir.

Yapılan deneyler, sızdırmazlık ve iyi bir kontak sağlanması durumunda sistem boyutları büyütüldüğündede küçük test hücresinde elde edilen sonuçlara ulaşılabileceğini göstermiştir. Örneğin grup sistem boyutlarını 550 cm^2 kadar çıkarmış fakat performansta herhangi bir düşme görülmemiştir. Yakıt işlemcilere gerek duyulan diğer yakıt pillerle kıyaslandığında daha hızlı devreye girme özelliği ile ön plana çıksa da doğrudan metanol yakıt pillerinin alternatif olarak kullanılabilmesi için güç yoğunluğunun daha da arttırılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Güç yoğunluğunun arttırılması için anot katalizörünün katalitik aktifliğinin artırılması ve elektrot yapısının optimize edilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca DMYP performansının artırılması metanol geçişinin azaltılması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır.

Scott ve ark. [8] tek hücreli doğrudan metanol yakıt pili performansını etkileyen faktörlerin ve bunların pil voltajı ve akım yoğunluğu üzerindeki etkilerinin tam olarak anlaşılması için sistem temellerini esas alan bir matematik model geliştirmiş ve matematiksel model nümerik olarak çözmüşlerdir. Nümerik sonuçlar sabit akım yoğunluğunda çalışma sıcaklığındaki artışın, güç yoğunluğu ve pil potansiyelini artırdığını göstermiştir. DMYP'nin kabul edilebilir performansının 80°C'de gaz formundaki metanolle sağlanabileceğini gösterilmiştir.

Xie ve ark. [9] Motorola laboratuarlarında cep telefonu vb cihazlarda kullanılmak üzere 1-2W arasında mikro doğrudan metanol yakıt pili prototipleri geliştirmişlerdir. Toplam sistem veriminin %20 olduğu 2 Wattlık sistemde 490W-saat/kg ve 368W-saat/*l* enerji yoğunlukları elde edilmiştir. Yakıt kartuşunda ise 812W-saat/*l* enerji yoğunluğuna ulaşılmıştır. Prototipler 2 hafta sürekli çalıştırlmış ve verimde önemli bir azalma gözlenmemiştir. Yapılan çalışmada ayrıca hava beslemesinin periyodik olarak kesilmesinin sistem ömrünü uzatmadığı da belirlenmiştir.

Küçük doğrudan metanollu yakıt pillerinde hava mini fanlar yardımıyla sağlanabileceği gibi katot tarafı açılarak havanın sisteme doğal yolla ulaşmasıda sağlanabilir. İkinci sistem genellikle pasif DMYP sistemi olarak gruplandırılmaktadır. Pasif doğrudan metanol yakıt pillerinde pompa ve hava üfleyici veya fanlar bulunmadığından sistem, daha basit ve kompakt oluşuyla dikkat çekmektedir. Ayrıca fansız sistemlerde gürültü ve titreşim önemli derecede azalmaktadır. Fakat katotun havayı pasif olarak soluması oluşan suyun uzaklaşmasına yeterli olmadığı için performansı olumsuz etkilemektedir.

Literatürde pasif DMYP sistemleri üzerinde birçok çalışma vardır. Kim ve ark. [10] tek hücreli bir pasif sistem üretip test etmiştir. Liu ve ark. [11] sinterlenmiş paslanmaz çelik ızgaraları gaz difüzyon tabakası olarak pasif doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanmıştır. Chen ve Zhao [12] ise pasif doğrudan metanol yakıt pilleri için çalışma parametrelerinin güç yoğunluğu üzerine etkilerini üzerine araştırmışlardır.

Shimizu ve ark. [13] 36 cm^2 aktif alana sahip oda sıcaklığında çalışan bir pasif doğrudan metanol yakıt pilini geliştirmiş ve performansını ölçmüşlerdir. Bu yakıt pilinde ve oksijen dış ortamdan (havadan) alınmakta, metanol ise yakıt rezervuarından sağlanmaktadır. Sistem 0,5-4M metanol konsantrasyonunda denenmiş ve 4M metanol konsantrasyonunda 11 mW/cm^2 enerji yoğunluğuna ulaşılmıştır. Sonuçta 36 cm^2 aktif alana sahip bu prototipin cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir iletişim sistemlerinde kullanılabilicağı ifade edilmiştir.

Bae ve ark. [14] metanol konsantrasyonu, elektrotlardaki katalizör yükünün, yakıt ve hava sağlama modlarının pasif doğrudan metanol yakıt pili performansına etkilerini deneysel olarak incelemişlerdir. Ayrıca DMYP'in performansının zamanla değişimi gözlenmiştir. Pasif yakıt pilinde, aktif yakıt piline göre daha yüksek metanol konsantrasyonu ve katalizör yükü kullanılmıştır. Ortam basıncında çalışan tek hücreli DMYP ile 5M metanol solüsyonu ve her iki elektrotta 8 mgr/cm^2 katalizör yükü kullanarak 45 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Ayrıca pasif pilde katot üzerinden hava üflemenin pil sıcaklığını düşürdüğü için pil performansını olumsuz etkilediğini görmüşlerdir. Uzun süreli çalışma şartlarında sisteme kompresörle hava besleme yerine pompa ile metanol beslemesinin performans üzerinde daha etkin olduğu gözlenmiştir.

Metanol Geçişi

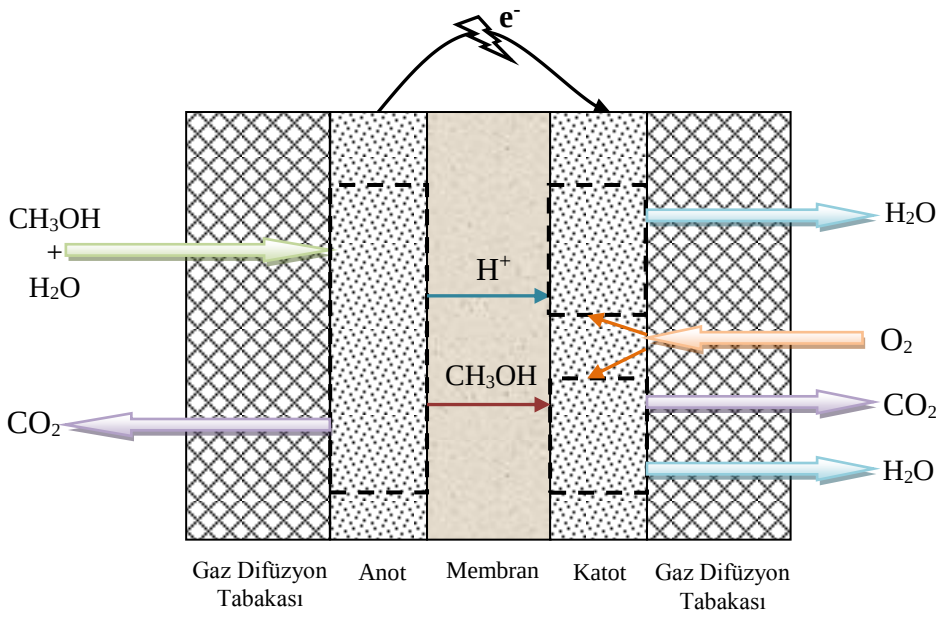
Doğrudan metanol yakıt pilinde performansı etkileyen en önemli parametrelerden biride anottan katoda olan metanol geçişidir [15]. Metanol geçişi anot ve katot arasındaki basınç farkından kaynaklanan akış ve elektro-ozmotik sürüklenme ile meydana gelmektedir. Katot bölgesine ulaşan metanol burada oksijen ile reaksiyona girerek birim hücrenin çıkış gücünü düşürmektedir. Ayrıca hidrojen indirgenmesi için kullanılacak oksijen kullanılmakta ve ana reaksiyon için gereken oksijen azalmaktadır. Şekil 1'de

doğrudan metanol yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar ve kütle transfer mekanizmaları detaylı olarak gösterilmiştir [16]. Yakıt hücresine verilen metanolün büyük bir kısmı anot katalizör tabakasında kullanılmakta ve elektrokimyasal reaksiyon sonucu elektron ve pozitif hidrojen iyonu (proton) üretmek üzere okside olmakta, diğer bir bölüm ise difüzyon ile membrandan katot tarafına geçmekte ve oksijenle reaksiyona girerek karbondioksit ve suya dönüşmektedir. Anot tarafında kullanılmayan bir miktar metanol de hücre dışına atılmaktadır.

Anot tarafında gerçekleşmesi gereken metanol oksidasyonunun katotta gerçekleşmesi yerel kısa devreye neden olduğu için faydalı akım yoğunluğunun düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca bu enerji faydalı akıma dönüşmediği için ısıya dönüşmekte ve yerel ısınmaya neden olmaktadır. Yerel ısınma membranda sıcaklık gradyentine ve membranın yapısında bozulmalara neden olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca katotta ana reaksiyon aşamasında az miktarda da olsa oluşan karbon monoksit membran elektrot grubunun platin katalizörleri ile etkileşime girerek kalıcı zehirlenmeye (de-aktivitasyon) neden olmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar doğrudan metanollü yakıt pilinde anottan katoda istenmeyen metanol geçişine neden olan en önemli etkenin membran yapısı olduğunu ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra yakıt pilinin çalışma sıcaklığı, kanal genişliği ve boyutları, anot ve katot basınçları, difüzyon tabakası malzemesinin özelliği ve membran kalınlığının metanol geçişini etkilediği anlaşılmıştır. Metanol geçişinin yakıt pili sıcaklığı, metanol konsantrasyonu ve anot basıncının artması ile arttığı gözlenmiştir. Hava debisinin artışı ile membrandan geçen su ve metanolün miktarı artmaktadır. Bu artışa artan hava debisinin geçen metanol ve suyu sürüklemesi ile yüzeyde metanol ve su konsantrasyonunun düşmesi neden olduğu tesbit edilmiştir.

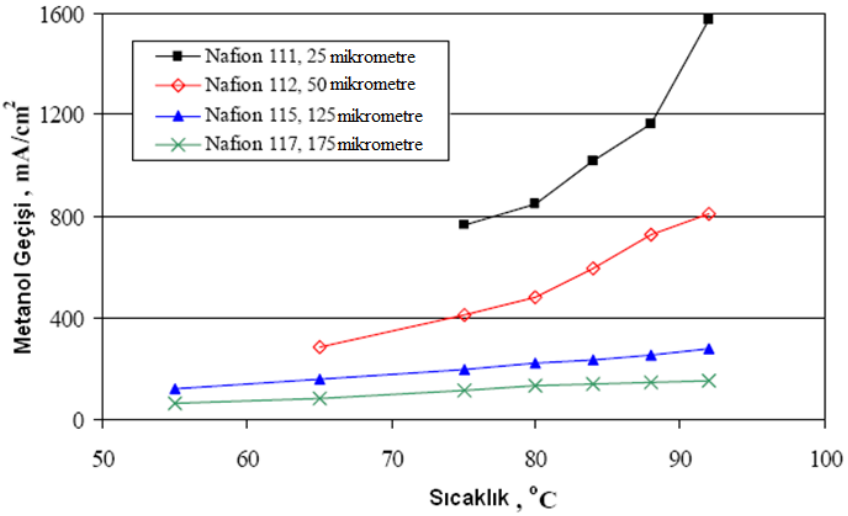
Katot basıncının da metanol geçişinde önemli etkenlerden olduğu tespit edilmiştir [17]. Katot basıncı anot basıncından daha büyük olması durumunda anottan katotta olan sıvı geçişi akım yoğunluğuna göre (elektro-ozmotik sürüklenmenin şiddetine göre) katottan anoda doğruda olabilmektedir. Metanol geçişi miktarı artan akım yoğunluğu ile doğrusal olarak azaldığı gibi yakıt ve hava debilerinin düşürülmesi, metanol konsantrasyonunun ve çalışma sıcaklığının düşürülmesi ilede azaldığı tesbit edilmiştir [18].



Şekil 1.1 Doğrudan Metanol Yakıt Pilinde Kütle Transferi ve Reaksiyonların Şematik Diyagramı

Metanol geçişinin büyük oranda membran malzemesi ile ilgili olması nedeniyle literatürde metanol geçişini azaltmak aynı zamanda performansı arttırmak amacı ile birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaları Nafion yerine metanol geçirgenliği daha düşük olan alternatif membranlar geliştirilmesi ve mevcut Nafionun metanol geçirgenliğini düşürme olmak üzere iki guruba ayırmak mümkündür. Örneğin PEMEAS firması CELTEC®-V MEA ismini verdiği bir membran elektrot grubu geliştirmiştir [19]. Bu membran elektrot grubunun metanol geçişini/difüzyonunu iyileştirdiği, nemlendirme ihtiyacının ortadan kaldırdığı, bununla beraber hücre voltajında önemli bir değişme olmadığı gösterilmiştir. Bu membranın sadece taşınabilir elektronik cihazlar için değil otomotiv uygulamaları içinde kullanılabileceği ifade edilmiştir. Liang ve ark. [20] Nafion membranın kompozit yapıda üretilmesi durumunda metanol geçirgenliğinin azalabileceğini göstermişlerdir. Nafion membran üzerine metanol geçişini azaltmak için yeni bir tabaka kaplamış ve metanol geçişini % 75–80 oranda azaltmışlardır.

Metanol geçişini azaltmaya yönelik çalışmalar sadece membran elektrot grubu ile sınırlı değildir. Zhang ve ark. [21] yapmış olduğu çalışmada metanolu doğrudan sıvı faz olarak değil bir ara buharlaştırıcı tabaka kullanarak buhar fazında göndermişlerdir. Deneyler sonucunda aynı akım yoğunluğu ve güçte metanol geçişini/difüzyonunu buharlaştırma tabakası kullanılmayan duruma göre 600 kat düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca bu yöntem sayesinde membran kalınlığı, anot ve katot yüklemeleri azalmakta, buna paralel olarak çalışma sıcaklık aralığı ve oksitleyici havadan yararlanma oranı artmaktadır.



Şekil 1.2 Nafion 111, 112, 115 ve 117 membranlarının değişik sıcaklıklardaki metanol geçiş değerleri [21]

Uygun anot katalizörlerinin kullanımı ile de metanol geçişi önemli ölçüde azalmaktadır. Kompozit membranlar da ki metanol geçişi artan PtRu oranı ile azaldığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan anotta Ru miktarının artması metanol parçalanmasında pozitif rol oynarken hidrojen katalizörü azaldığı için üretilen protonda azalmaktadır [22]. Metanol geçişi/difüzyonu daha kalın ve daha difüzyon dirençli membranlar kullanılarak azaltılabilmektedir. Şekil 2'de Nafion 111, 112, 115 ve 117 membranlarının sabit konsantrasyon ve anot debisinde metanol geçiş performansları karşılaştırılmıştır [21]. Bu grafiktende görüldüğü gibi membran kalınlığı arttıkça metanol geçişi önemli ölçüde düşmektedir.

Diğer bir çalışma ise Kim ve ark. [23] Hidrojel Kartuşu ismini verdikleri metanol geçişini/difüzyonunu önemli derecede düşüren ve performansı arttıran doğrudan metanol yakıt piline ilave bir parça geliştirmişlerdir. Bu sistemle sayesinde metanol geçişi/difüzyonunu önemli ölçüde azaltmışlardır.

Narayanan ve ark. [24] ve Ren ve ark. [25] membran kalınlığının metanol geçişi üzerindeki etkisini artırmışlar ve metanol geçişinin kalın membran kullanımı durumunda azaldığını tespit etmişlerdir. Bu sonuç metanol geçişindeki etkin mekanizmanın difüzyon olduğunu göstermektedir. Ren ve ark. [25] diğer bir çalışmalarında elektro osmotik difüzyonun metanol geçişinde etkin olduğunu göstermişlerdir. Ravikumar ve Shukla [26] 4 bar basıncındaki oksijenle DMYP yi

çalıştırmış ve metanol geçişinin özellikle metanol konsantrasyonu 2 M yi geçince önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir. Wang ve ark. [27] kütle spektrometre ile DMYP katot egzozunun kimyasal analizini yaparak geçkin metanol miktarını analiz etmiştir. Katot bölgesinde ki Pt katalizörü nedeni ile geçkin metanolün tamamen oksidasyona uğradığını tespit etmiştir. Scott ve ark. da [28] yine anot tarafına verilen metanol konsantrasyonun 2 Mol aştığı durumlarda katot bölgesine istenmeyen metanol geçişinin arttığını ve akım yoğunluğunun düştüğünü göstermiştir.

Jeng ve ark. [29] metanol geçişini azaltmak için Nafion membran üzerine Pt/Pd-Ag/Pt tabakası kaplamışlardır. Modifiye edilen membran $5cm^2$'lik tek hücreli doğrudan metanol yakıt pilinde test edilmiş ve metanol geçişini önemli miktarda azalttığı ve hücre performansının arttığı görülmüştür. Üzerine 0.1, 0.2 ve 1μm Pd-Ag kaplanmış üç farklı modifiyeli Nafion membranlarından 1μm Pd-Ag kaplananın daha iyi performans verdiği gözlemlenmiştir. Bu performans artışının standart Nafion kullanan mebran elektrot ünitesinde katalizör oranın arttırılması durumundan dahada iyileştiği tespit edilmiştir. Doğrudan metanol yakıt pili performansını artırmak için Nafion modifiyesinin, katalizör oranlarında değişiklik yapmaktan çok daha avantajlı olduğu ortaya çıkmıştır.

Su Geçişi

Doğrudan metanollu yakıt pilinde anottan katota metanol geçişi probleminin yanı sıra, yakıt anot tarafına oldukça seyreltik bir çözelti olarak verildiği için anottan katota su geçişi problemide ortaya çıkmaktadır. Anottan katota su geçişi sadece anottan su kaybına neden olmamakta ayrıca katotta aşırı su bulunmasına ve hücre performansının düşüşüne yol açmaktadır. Bu nedenle sistem performansının artırılması ve hücre kontrolü için diğer parametrelerinin yanı sıra su transfer mekanizmalarının da bilinmesi gerekmektedir.

Son yıllarda DMYP de kullanılan Nafion membranların su geçirgenlikleri ve suya karşı davranışları yoğun bir şekilde incelenmiştir. [30, 31, 32, 33, 34]. Fakat su geçişinin difüzyon ve elektro-ozmotik sürüklenme dışında momentum, kütle transferi ve elektrokimyasal reaksiyonlara da bağlı olması nedeniyle etkin mekanizmaları ayrı ayrı deneysel olarak incelemek son derece zorlaşmaktadır. Bu nedenle etkin mekanizmaların anlaşılması için birçok matematiksel model geliştirilmiştir. Springer ve ark[35]PEM

yakıt pili için izotermal bir matematiksel model geliştirmiş ve su transport mekanizmalarını incelemiştir. Bu modelde elektrotlarda gaz hareketi, membranda sıvı formda su hareketi düşünülmüş ve membran/elektrot ara yüzeyinde her iki fazın termodinamik dengede olduğu kabul edilmiştir. Termodinamik denge kabulu bir çok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Springer ve ark[35] matematiksel modeli Kulikovsky katalizör tabakasında hem sıvı hem de gaz fazın hareketi de ilave edilerek genişletilmiştir. Kulikovsky [36] ayrıca gözeneklerin içinde hapsolan su buharını da hesaba katmış ve gözenekli bölgedeki su miktarını daha doğru olarak hesaplamıştır.Bu çalışmada gaz içindeki erimiş su buharı ile gözeneklerdeki su buharının termodinamik dengede olduğu kabul edilmiştir. Bu yaklaşım uzun süreler için doğru olsa bile yakıt pilindeki gaz sıvı hareketindeki süreler dikkate alındığında eksik kalmaktadır. Bu nedenler Siegel ark.[37] ve Vorobevo ark [38] çözünmüş su buharı ile gözenekli katalizör tabakası içindeki sıvı arasında termodinamik denge kabulünü kaldırarak yeni bir matematiksel model geliştirmiştir. Bu modellerde her iki faz birbirleri ile etkileşimde (kütle ve momentum transferi)olan iki ayrı faz olarak ele alınmıştır. PEM yakıt pili çalışma sırasında sistemde hem sıvı formda hem de gaz fazı içinde erimiş durumda suyun olması nedeniyle Shah ve ark.[19, 40] her iki durumdaki suyu göz önüne alan bir matematiksel model geliştirmiştir. Bu modelde iki faz arasında termodinamik denge düşünülmemiş ve fazlar arası kütle transferine izin verilmiştir.

PEM yakıt pillerinde su transportu için birçok çalışma olmasına rağmen bu çalışmalar DMYP için sınırlı kalmıştır. Birçok çalışmada da DMYP membranının su ile tamamen doyduğu ve membran içinde su transportu meydana gelmediği kabul edilmiştir. Fakat Meyer ve Newman [41, 42] yeni bir model geliştirerek membranda su ve metanol transportunu göz önüne almışlardır.Bu modelde anotta sıvı fazın,katotta ise gaz fazın bulunduğu ve membran ile komşu olduğu sıvı ve gaz fazları arasında termodinamik dengenin var olduğu kabul edilmiştir.Benzer olarak Schultz ve Sundmacher [43]benzer şekilde tek boyutlu bir matematiksel model geliştirmiş ve gözenekli katalizör tabakasındaki gözeneklerde bulunan su ile gaz fazı içinde çözünmüş su arasında termodinamik dengenin var olduğu kabul edilmiştir.Bu her iki raporda da hem anot tarafında hem de katot tarafında tek fazın var olduğu kabul edilmiş DMYP de meydana gelen gaz-sıvı iki fazlı akış göz önüne alınmamıştır. Liu ve Wang [44]bu eksikliği gidermek için iki fazıda hesaba katana yeni bir model geliştirmiştir. Bu modelde su debisi membran/katalizör ara yüzeyindeki durum ve termodinamik dengeden

hesaplanmıştır.Bu modelde de ayrıca membandan suyun difüzyon,elektro-ozmotik sürüklenme ve taşınımla meydana geldiği kabul edilmiştir.

Membran

Doğrudan metanol yakıt pilleri için kullanılan Nafion membranlar pahalı ve özellikle önemli ölçüde metanol geçirmesi ve metanol geçirgenliğinden performansın negatif olarak etkilenmesi nedeniyle alternatif membran arayışları hızlanmıştır. Metanolün katoda geçmesi ve burada direk oksijenle reaksiyona girmesi pil voltajını ve verimini düşürmektedir. Bu yüzden metanol geçirgenliği düşük, proton iletkenliği yüksek,uzun süre kimyasal kararlılık gösteren doğrudan metanol yakıt pili membranlarına ihtiyaç vardır. Guo ve ark. [45] lignosülfonat membranların doğrudan metanol yakıt pilleri için kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu membranlar ile su içinde yaptıkları kabarma deneyinde gözeneklerine su dolmasına rağmen membranın hacminin değişmediği görülmüştür. Bu membranların su içindeki boyutsal stabilitesi doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca bu membranların iyon değişim kapasitesi düşük olduğu ve dolayısıyla proton iletkenliklerinin de yüksek olduğunu göstermişlerdir. Fakat bu malzemeyi kullanarak oluşturdukları membran-elektrot ile 80°C'de sadece 42 mA/cm^2'lik akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Bu değer Nafion 117 temelli membran-elektrot gruplarının performansına göre 5 kat düşüktür. Düşük performasın nedeninin gözenekli lignosülfonat membranının direnci metanole göre az olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Sun ve ark. [46] sülfonlu poli (phthalazione ether ketone) malzemesini doğrudan metanol yakıt pillerinde membran malzemesi olarak kullanmışlardır. Sızdırmazlık testleri Nafion membrana göre daha az metanol geçirgenliği olduğunu göstermiştir. Bu malzeme kullanılarak yapılan tek hücreli deney testinde 70°C'de 55 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir ve maksimum 360 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Metanol geçişi için optimum metanol konsanstrasyonunun 3 molar olduğu tesbit edilimiştir. Uzun süreli çalışma koşullarında ve yüksek sıcaklıklarda bu malzemenin kararlı yapısını kaybettiği görülse de iyi bir ısıl kararlılığa sahip olması ve kabul edilebilir proton iletkenliği ve düşük maliyetli olmasından dolayı gelecek vaat etmektedir.

Jung ve ark. [47] Nafion'dan daha ucuz ve daha iyi proton iletkenliğine sahip olan SEBSS'yi incelemişlerdir. Çalışmalarında kompozit membranların hazırlanması, çalışma sıcaklığı ve elektrot basıncını artırmak ve membran içi metanol geçişini önlemek için silika kullanmışlardır. Kompozit membranın morfolojisi SEM, ısıl kararlılığı TG-DSC ile kontrol edilmiştir. Silika ekli membranın egzoz gazları, gaz kromatografı cihazı ile ölçülmüştür. Yapılan ölçümler SEBSS-silika elektrolitinin metanol geçişini azalttığı göstermiştir. Fakat çok fazla silika eklenmesinin, metanol geçişini büyük ölçüde azaltsa da aynı zamanda proton iletkenliğini de düşürdüğü ortaya çıkmıştır.

Son yıllarda proton geçirgen membranlı yakıt pilleri için organik-inorganik kompozit membranlar sol-gel işlemleriyle üretilmeye çalışılmıştır. Kompozit membranlar mevcut perflurosulfonik asit asıllı membranlara göre hem daha iyi mekanik ve ısıl özellikler göstermekte hemde metanol geçişi önemli ölçüde azalmaktadır. Fakat bu membranların iyonik iletkenlikleri henüz Nafion asıllı membranlara ulaşamamıştır. İnorganik yapı ısıl kararlılığı, organik malzemeler ise esneklik işlenebilirlik gibi özellikleri sağlamaktadırlar. Thangamuthu ve ark. (2004) ise SiO_2/polietilen plycol (PEG) hibrit membranları sol-gel işlemi ile sentezleyip karakterize etmiştir. Çalışmada 4-dodecylbenzene sülfonik asit (DBSA) proton kaynağı olarak eklenmiştir. Nafion ile kıyaslandığında DBSA ekli PGG/SiO_2 membranları daha iyi metanol geçirgenliği direnci göstermiş ve proton iletkenliğinde ise çok fazla bir değişiklik saptanmamıştır. Bazı deney koşullarında MPh80DBSA20 membranı Nafion membranın proton iletimi/metanol geçirgenliği oranının 80 katı kadar büyük değerlere ulaşılmıştır. Hibrit kompozit membranların doğrudan metanol yakıt pili uygulamalarında gelecek vaat etmektedir fakat özellikle maliyetin düşürülmesi ve karalığın artırılması konusunda daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

İki Fazlı Akış ve Madde Dağılımı

Anot bölgesinde elektrokimyasal reaksiyon sonucu CO_2 gazı açığa çıkmaktadır. Sistemde aynı anda sıvı ve gaz fazının bulunması problemi çift fazlı akış problemi yapmaktadır. Aynı zamanda katot tarafında da oluşan su özellikle yüksek akım yoğunluğunda çalışma durumunda çalışma sıcaklığı ve basıncında hava içinde doyma değerinden fazla ise yoğuşmakta ve iki fazlı akış oluşturmaktadır. Mini ve mikro

DMYP sistemlerinde akış kanallarının daha küçük olması, çalışma sıcaklığının düşüklüğü, yüzey gerilme kuvvetlerinin etkin olması ve düşük basınç düşümü gereksinimleri nedeniyle anot bölgesinde gaz fazı ve katot bölgesindeki sıvı formdaki su sistem performansı üzerinde daha etkin olmaktadır. Doğrudan metanol yakıt pillerinin performanslarının artırılması ve daha kullanışlı hale getirilmesi sistem içindeki çift fazlı akışın, kütle ve ısı transferinin, çift fazlı akışın ve elektro-kimyasal olayların anlaşılması gerekmektedir.

Çift fazlı akış problemi özellikle yüksek akım yoğunluğu ve düşük sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt pillerinin katot tarafında da meydana gelmektedir. Meydana gelen su damlacıkları difüzyon tabakasının gözeneklerini kapatarak katalizör yüzeylerine yeterince oksijen gitmesine engel olmakta dolayısıyla performans düşmektedir. İki fazlı akış problemi ayrıca sıvı alkol kullanan (etanol) diğer yakıt pillerinde de ortaya çıkmaktadır.

Literatürde anot bölgesinde meydana gelen çift fazlı akışın etkileri üzerine birçok çalışma vardır. Sistemin verimli çalışması için metanol solüsyonunun katalizör bölgesine yayınması ve CO_2 gazının da dışarı atılması gerekmektedir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında CO_2 gaz fazda olduğu için hacimsel yüzdesi %90 lara ulaşmaktadır. CO_2 reaksiyon bölgesinde katalizör yüzeyini kapatmakta ve reaksiyonu engellemektedir. Diğer taraftan gaz boyutları gaz tahliyesinde önemli rol oynamaktadır.Çıkış manifoldlarının gözeneklerinden büyük gaz kabarcıkları bu bölgede gözeneklerin kapanmasına dolayısıyla ciddi bir basınç yığılmasına neden olmaktadır [48]. Burada basınç yükselmesi katot bölgesine daha fazla reaksiyona girmemiş metanol geçişine ve sistem performansının düşüşüne neden olmaktadır. Mench ve ark. [49] video mikroskopi metodu ile akış kanalı ve destek tabakası ara yüzeyinde gaz kabarcıkları çıkışını ve büyümesini incelemiş ve gaz kabarcıklarının 0.1 ile 0.5mm çapında olduklarını tesbit etmişlerdir. Akım yoğunluğundaki her hangi bir artış, kabarcık oluşum hızını önemli ölçüde artırmakta fakat kabarcık boyutunu değiştirmemektedir. Mench ve arkadaşları ayrıca akım toplama çubukları ile destek tabakası ara yüzeyine tutunan CO_2 gaz kabarcıklarının yüzey gerilimi etkisiyle daha büyük boyutlara (1-5mm) ulaştıklarını gözlemlemişlerdir. Lu ve Wang [50] iki farklı karbon difüzyon tabakasının gaz davranışı üzerindeki bir video mikroskop düzeneği ile gözlemlemişlerdir. Teflon emdirilmiş karbon kâğıdı kullanılması durumunda yüzey

gerilmesi arttığı için kabarcıkların belirli noktalarda çekirdeklenip büyüdüğünü ve kabarcıkların güçlü yüzey gerilmesi nedeni ile geciktiği gözlenmiştir. Sade karbon bez kullanılması durumunda kabarcıkların uniform ve küçük boyutlarda olduğu gözlemlemiştir. Aynı şekilde katot tarafında kullanılan difüzyon tabakasının da bu bölgede meydana gelen su damlacıklarının gelişimini etkilediğini gözlemlemiştir. Karbon kağıt kullanımı durumunda bu malzemenin yüksek yüzey gerilmesi nedeni ile daha büyük su damlacığının oluştuğu fakat karbon kumaş kullanımı durumunda belli bölgelerde su damlacığı oluştuğu gözlemlenmiştir.

Yang ve Zhao [9] da imal ettikleri şeffaf destek plakalı Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin yatayla konumunun performans üzerine etkilerini araştırmışlardır. Gaz çıkışı ve gaz hareketi video kamera ile incelenmiştir. Yapılan çalışmada Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin konumu yatayla çeşitli açılar yapacak şekilde değiştirilmiş ve en iyi performans Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin dik konumda yerleştirilmesi ile elde edilmiştir. Anot yüzeyinin yatayla 0^0 yada 180^0 açı yapması durumunda birbiri ile aynı fakat dikey durumdakinden daha düşük performans elde edilmiştir.

Diğer bir çalışmasında Yang ve Zhao [51] aynı Doğrudan Metanol Yakıt Pilini dikey konumda yerleştirmiş, kanal geometrisi ve metanol konsantrasyonunun performans üzerine etkilerini araştırmışlardır. Paralel dizilimli kanal tipinde karbondioksit kabarcıklarının basit serpantin kanal tipine göre daha küçük olduğunu tespit etmişlerdir. Fakat paralel dizilimli kanalın çıkış kanallarında ki tıkanmanın fazla oluşu serpantin tipli kanalı daha avantajlı hale getirdiğini belirtmişlerdir.

Doğrudan Metanol Yakıt Pilinde gaz dağılımı ve gaz davranışının performans üzerine etkileri birçok çalışmada teorik olarak incelenmiştir. Danilov ve ark. [52] Doğrudan Metanol Yakıt Pilininde gaz oluşumu ve dağılımı için bir matematiksel model geliştirmiş ve anot akış kanalı, anot difüzyon tabakası, anot elektro katalisti, membran, katot difüzyon tabakası, katot elektro katalisti ve katot akış alanının her biri için iki fazlı akışta momentum ve kütle transferini incelemişlerdir. Çalışma sonuçları gaz dağılımı ve miktarının malzeme özellikleri, hücre dizaynı ve operasyon şartlarına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca gaz oluşumu üzerinde anot tarafındaki akış geometrisinin önemli etkisi olduğu tesbit edilmiştir. Simülasyon sonuçları, Doğrudan Metanol Yakıt Pilinde gaz yönetimi için paralel akış alanının uygun olmadığını göstermiştir.

Anot bölgesinde sıvı çözelti nedeniyle sıvı difüzyonu devamlı anottan katoda doğrudur. Fakat katot bölgesindeki su miktarı gereğinden fazla olunca su difüzyonu azalmakta hatta durmaktadır. Katot bölgesinde ekstra su toplanmasını önlemek için katottaki hava akışının anottan difüzyon ve elektro-osmotik sürüklenme ile gelen suyu ve oksijen indirgenme reaksiyonu ile katotta oluşan suyu uzaklaştırabilecek seviyede olması gerekmektedir. Bu nedenle katota gönderilmesi gereken havanın reaksiyon için gereken havadan daha fazla olması gerekmektedir.

BÖLÜM II

HİDROJEN ENERJİSİ VE YAKIT PİLLERİ

2.1. Hidrojen

Hidrojen, evrendeki en basit ve en çok bulunan element olup; renksiz, kokusuz, zehirsiz ve havadan 14,4 kez daha hafif bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. -252,77 °C'ta sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Buna karşın, enerji olarak kullanılabilmesi için doğadaki bileşiklerden ayrıştırılması gerekir. Üretilmesi de göz önünde bulundurulduğunda petrol gibi hazır yakıtlar kadar kârlı değildir. Ancak hidrojenin diğer yakıtlardan önemli bir farkı, güneş veya rüzgâr enerjisinin yardımıyla sudan üretilebilmesi ve kullanıldığında tekrar suya dönüşebilmesidir. Bu özellik hidrojenin herkesin üretimine ve kullanımına açık bir yakıt olmasını sağlar.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su veya su buharı olur. Bunun dışında çevreyi kirleten hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde (karbon monoksit veya karbondioksit gibi) üretimi olmaz.

Hidrojenin en önemli özelliği ise, elektrikten ve güneş enerjisinden üretilirken, taşınırken veya depolanırken ve son kullanımında herhangi bir kirletici üretmez, çevreye zararlı bir etkisi yoktur. Hidrojenin yanması veya yakıt hücrelerinde kullanılması sonucu sadece saf su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıklarda olursa havadaki azot ve oksijenden azotoksitler oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir. Hidrojenin yakıt olarak bazı özellikleri benzin metan gibi yakıtlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı enerji kaynaklarının özgül enerji değerleri [53]

Enerji Kaynağı	**Nominal Özgül Enerji (Wh/kg)**
Benzin	12500
Doğal gaz	9350
Metanol	6050
Hidrojen	33000
Kömür	8200
Kurşun asit batarya	35
Lityumpolimer batarya	200

2.2. Hidrojenin Kullanım Alanları

Ulaşımda, endüstride ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir. Evlerde kullanılan doğalgaz aslında hidrojen ve karbondioksitin karışımıdır. Sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Uzay mekiğinin roketlerinin yakıtı da hidrojendir.

Hidrojen, uygun şekilde depolandığı takdirde ister sıvı, ister gaz halde bulunsun yakıt olarak kullanılabilir. Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Hidrojen benzinden %50 daha verimli yanmakta ve daha az kirliliğe yol açmaktadır. Kirliliğin azaltılması için benzin, etanol, metanol ve doğalgazla karıştırılabilir. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor sadece su ve az miktarda azot oksit üretecektir. Fotoğraf 2.1'de BMW tarafından yapılmış ve hidrojeni pistonlarda direk yakıt olarak kullanan aracı gösterilmiştir.



Fotoğraf 2.1 BMW firmasınca yapılmış hidrojeni doğrudan yakarak kullanan otomobil

Yakıt pilleri, hidrojenin elde edilmesi için geliştirilen bir teknolojidir. Yakıt pillerinde elektroliz prosesi tersine çevrilerek, hidrojenle oksijen elektro-kimyasal bir prosesle birleştirilir. Bunun sonucu elektrik, su ve ısı açığa çıkmaktadır.

ABD'nin uzay programında, otomobil ve otobüsleri çalıştıracak güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir. Dünyada halen çeşitli şirketler yakıt pilleri üzerine çalışmalara devam etmektedirler.

İkinci dünya uluslar arası enerji konferansında hidrojenin sekiz değişik uygulama alanı oluğunu ve çalışmaların bu alanlar içerisinde gerçekleştirildiği bildirilmiştir.

Bunlar:

- Hidrojen Depolama
- Atık Isı Depolama
- Elektrik Depolama
- Isıtma veya Soğutma
- Elektrik Üretimi
- Pompalama veya Basınçlama
- Hidrojen Temizleme
- Deteryum Ayırma

2.3.Yakıt Pilleri ve Çeşitleri

2.3.1. Yakıt Pili Nedir?

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtlarının yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Ancak metan, doğal gaz, etanol, metanol ve son dönemlerde benzin kullanabilen yakıt pilleri denemelerinden de olumlu sonuç alınmıştır. Oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir. Yakıt pili güç sistemlerine karşı ilginin giderek artması, temiz çevre, küresel ısınma ve enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması gibi olumsuzluklardan

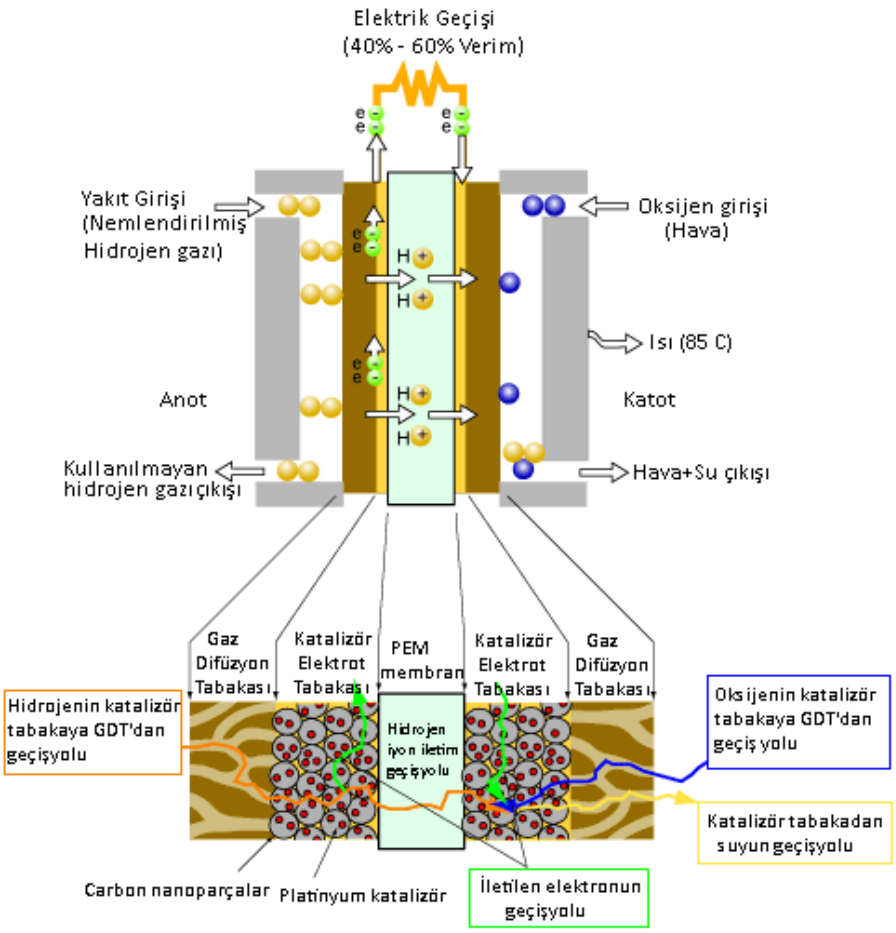
kaynaklanmaktadır. Batarya ile güçlendirilen elektrikli taşıtların gelişmeleri, bu taşıtların kullanım sınırlamalarının anlaşılmasını da kolaylaştırmıştır. Yakıt pilleri, çevresel özellikler bakımından bataryalara eş değerde veya daha iyi özelliklere sahiptir.

Yakıt pillerinin işlevsel anlamda bilinen normal tersinir bataryalardan farkı, bataryalarda iki şarj arasında belirli bir elektrik enerjisi geriye alınmasına karşı, yakıt pillerinde oksitleyici ve yakıtın pilden geçtikleri sürece elektrik enerjisi üretiminin devam etmesidir. Yüksek verimleri sayesinde enerji tasarrufu sağlayan bir güç kaynağı olarak yakıt pilleri, gelecekteki otomotiv kullanımı için ümit vermektedir. Benzin motorlarının iki üç katı olan % 60 'ın üzerindeki termik verimlerine ek olarak, düşük gürültü düzeyi, düşük egzoz emisyonları ve düşük ısı atma bakımından da avantajlıdırlar. Yakıt pillerinin temiz taşıt teknolojisinde devrim yapacağı iddia edilmektedir [54].

1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt hücreleri, son yıllarda ticari, endüstriyel ve ulaşım sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur [55].

2.3.2. Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi

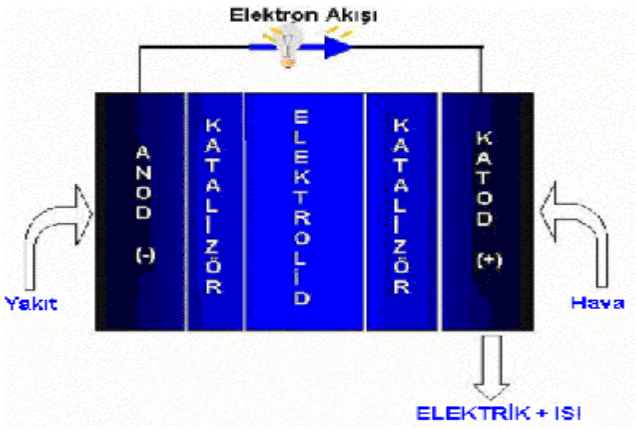
Yakıt pilinde gaz yakıtlardaki kimyasal enerji, düşük enerjili minimum hareket içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir prensiple temel olarak elektrik ve ısı enerjisine dönüştürülür. Yakıt pili, yakıt (direkt kullanımda; hidrojen, dolaylı kullanımda ise; doğalgaz, LPG, metanol vb.) ve oksitleyicinin (hava veya oksijen) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda enerjiye çeviren güç üretim cihazıdır. Yakıt pilleri düşük gürültü seviyesinde az kirletici açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler. Direkt hidrojen kullanımında tek yan ürünleri saf sudur. Termik makinelerde, Carnot çevrimine göre verim hc =1-T/T0 'dır. Yani işlem sıcaklığı (T0), arttıkça verim artmaktadır. Fakat bu sıcaklık, malzeme dayanım limitleri ile sınırlanmıştır. Yakıt pilinde ise bu sınırlama söz konusu değildir. Yakıt pili genel verimi fc= ΔG/ΔH şeklinde ifade edilir ki, bu da Gibbs serbest enerjisinin yakıt ısıl değerine oranı şeklindedir.



Şekil 2.1 PEM yakıt hücresi çalışması ve membran detayları

Temel olarak bir yakıt pili; anot, katot ve elektrolit kısımlarından oluşur. Ayrıca reaksiyonu hızlandırmak için yakıt pili tipine göre farklı katalizörler kullanılır. (Şematik yakıt pili - Şekil 2.2)

Sistemde; anoda gönderilen yakıttan ayrılan elektronlar, bir dış devre üzerinden yoluna (katoda doğru) devam ederken, iyonlar (elektronları ayrılan yakıt) elektrolit üzerinden katoda doğru hareket eder ve burada anottan gelen elektronlar ve hava ile reaksiyona girer ve devre tamamlanır. Böylelikle dış devreden dolaştırılan elektronların bulunduğu akım kolunda elektrik akımı oluşur. Yakıt pilinin tipine göre sistemde, farklı katalizör malzemeler de kullanılır. Örneğin, taşıt uygulamalarında daha çok tercih edilen PEM (ilerde açıklanacak) yakıt pilinde elektrolitin her iki yüzeyinde de preslenmiş olarak genellikle Platinyum malzemeden katalizör kullanılır. (Şematik yakıt pili - Şekil 2.2)

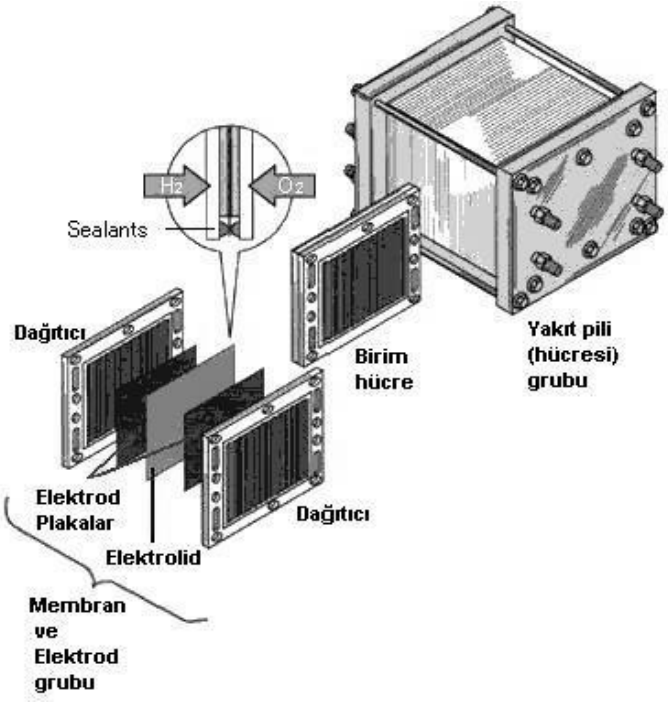


Şekil 2.2 Şematik yakıt pili

Yakıt pilinde tek bir hücre gerilimi 1 volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt hücresini seri bağlanarak kullanılmaktadır. Bu hücrelerin arasına iki kutuplu levhalar yerleştirilmekte ve elektrotlara gazın sağlanması ve hücrelerin elektriksel olarak bağlanmasını sağlanmaktadır. Sandviç şeklindeki bu hücre ve levha grubuna "Yakıt hücresi grubu" veya “stak” adı verilmektedir (Yakıt pili birimleri - Şekil 2.3).

Reaksiyon sıcaklığının dengelenmesi için bu kümenin içine birkaç tane soğutucu levha yerleştirilmektedir. Hücrelere gaz temini ve su çıkışı her hücre için ayrı olabileceği gibi kümenin sonundaki levhalardan da sağlanabilmektedir.

Teorik olarak yakıt hücreleri, okside olabilen tüm akışkanları dönüştürebilirler. Pratikte ise hidrojen ve hidrokarbon yakıtlar arasında farklar meydana gelmektedir. Bütün yakıt hücresi çeşitleri, hidrojeni dönüştürebilirler. Fakat hidrokarbonların kullanılmasında, dönüşüm için ya çok büyük katalizör yüzeyi ya da çok yüksek sıcaklık gerektiren oksidasyon problemleri vardır.



Şekil 2.3 Yakıt pili birimleri

2.3.3. Yakıt Pili Çeşitleri

- Fosforik asit yakıt hücresi
- Katı oksit yakıt hücresi
- Erimiş karbonat yakıt hücresi
- Alkali yakıt hücresi
- Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi
- Proton değişim membranlı yakıt hücresi

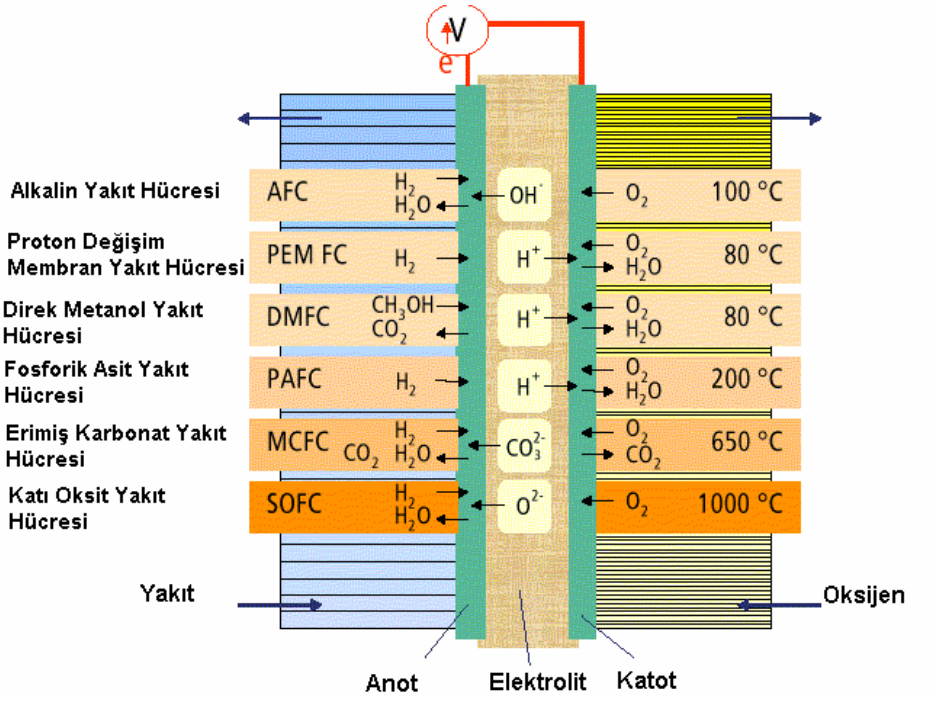
Yakıt pilleri yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya direkt yoldan verilmesine, kullanılan elektrolit veya elektrot cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Yakıt hücrelerinin her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir.

Çizelge 2.2 Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri [56]

	Fosforik Asit Yakıt Pili	**Katı Oksit Yakıt Pili**	**Erimiş Karbonat Yakıt Pili**	**Polimer Elektrolit Yakıt Pili**	**Alkali Yakıt Pili**
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine Tutturulmuş Yittria(YSZ)	Karbonat	Polimer İyon Değişim Filmi	Potasyum Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H^+	O_2^{-2}	CO_3^{-2}	H^+	OH^-
Hücre Materyali	Karbon	Seramik v.b.	Ni, Paslanmaz Çelik, v.b.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H_2, Hidrokarbonlar, Fosil Yakıtlar	H_2, Hidrokarbonlar	H_2, Hidrokarbonlar	H_2, Hidrokarbonlar	H_2,
Sıcaklık	200°C	1000°C	600-700°C	80°C	80°C
Güç Üretim Verimi	%37-42	%60-70	%45-60	%60	%42-73
Uygulama Alanı	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler v.s.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

Çizelge 2.3 Elde edilen güce ve kullanım alanlarına göre sınıflandırma [56]

Düşük Güçlü	-5hW	Mikro Uygulama veya	**PEM, SOFC**
	5-10kW	Konut veya site	
Orta güçlü	10-100kW	Site	**AFC, PEM**
	50-300 kW	Ticari	**SOFC, PAFC MCFC**
Büyük Güçlü	250kW-10MW	Güç Santralleri	**PAFC, MCFC,**



Şekil 2.4 Yakıt hücresi çeşitleri çalışma sıcaklıkları ve kullandıkları yakıt

2.4. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili

Doğrudan Metanol Yakıt Pilinde anot tarafında doğrudan beslenen metanol-su karışımı ile katot tarafından beslenen oksijen, anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak, seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katoda geçmekte ve katot üzerinde beslenen oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen elektronlar, iletken malzeme ile oluşturulan dış devre geriliminin oluşmasını sağlar ve elektrik üretimine imkân verir.

Doğrudan Metanol Yakıt Pili için çalışma sıcaklığı 50–120 °C'dir. Bu düşük sıcaklık aralığı ve metanolün depolanabilirliğinin kolaylığı Doğrudan Metanol Yakıt Pilini uygulamada avantajlı kılmaktadır.

DMYP çalışması esnasında reformlayıcı gibi ekstra sistemlere ihtiyaç duymadığından oldukça küçük boyutlarda ve basit yapılıdır. Ayrıca yakıt olarak kullandığı metanolün hacimsel olarak hidrojen yoğunluğu ve depolanabilir olması en büyük avantajıdır. Bu

avantajlarından dolayı Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri taşıt uygulamaları ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı diğer yakıt pillerine göre daha uygundur.

2.4.1. Metanol

Metil alkol; CH_3OH formülü ile gösterilen, berrak, süspansiyon halinde safsızlıklar içermeyen, su ile her oranda karışabilen sıvı bir organik bileşiktir. Saf metanol parlak olmayan mavimsi bir alevle yanar. Bütün organik çözücülerde her oranda çözünür. Molekül ağırlığı 32.04 g/mol'dür. Molekülde ağırlıkça karbon (C) yüzdesi % 37.49, hidrojen (H) yüzdesi %12.58, oksijen (O) yüzdesi % 49.94dür. Metanolün yakıt olarak kullanılmasının birçok üstünlükleri vardır. Metanol de tıpkı benzin gibi oda sıcaklığında sıvı bir maddedir. Yani benzin istasyonlarında önemli bir değişikliğe gerek duyulmadan tüketiciye kolaylıkla sunulabilmektedir. Taşıtlarda metanol için gerekli yakıt deposu hidrojeninkinden çok daha küçük ve hafiftir. NECAR III bir depo (40 litre) metanol ile 400 km yol alabilmektedir. Daha önceki modeller gibi NECAR III'ün de egzoz borusundan yalnızca su buharı çıkmaktadır. Su ile her oranda karışabilen ve biyolojik olarak mikroorganizmalar tarafından karbon ve oksijen kaynağı olarak kullanılmak üzere çok çabuk indirgenebilen bir yapıda olması metanolun çevre kirliliğine neden olacak seviyelerde birikemeyeceğini göstermektedir.

2.4.3. Metanol üretim şekilleri

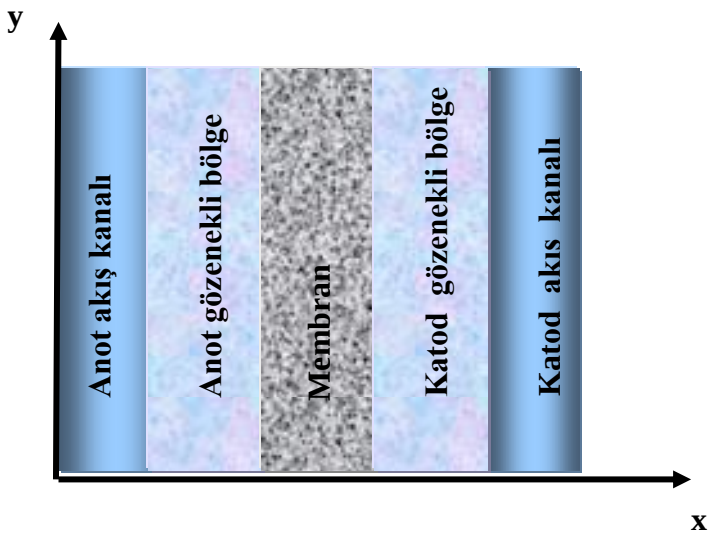
1923 yılında, BASF için çalışan Alman kimyacı Matthias Pier, kömürden elde edilmiş karbon monoksit ve hidrojen karışımını, sentetik amonyak üretmek üzere hidrojen kaynağı olarak kullanırken, metanol elde edilen bir proses geliştirmiştir. Bu proseste bir çinko kromat katalizör olarak kullanılmakta ve 300 ila 1000 atm arasında basınç, yaklaşık 400 ˚C sıcaklık gibi son derece zorlu koşullara ihtiyaç duyulmakta idi. Modern metanol üretimi daha düşük basınç altında çalışabilen katalizörlerin kullanılmasıyla daha verimli hale getirilmiştir.

Sanayide hammadde olarak kullanılan metanol doğal gaz, kömür, vb. veya atıkların hammadde olarak kullanıldığı prosesler yardımıyla üretilmektedir. Bununla birlikte, metanol, doğada pektinin pektolitik enzimlerle (pektin esteraz) parçalanması sonucu da meydana gelmektedir. Metanol içerisinde metil alkol bulunan, odun, kömür gibi fosil

yakıtların ısı altında damıtılmaları yolu ile doğalgaza birtakım distilasyon işlemleri uygulanarak veya CO ve H_2'nin katalitik ortamda sentezleri sonucunda elde edilir. Metanolün üretim tekniği metana çok benzer karaktere sahiptir. Biokütleden metanol üretimi için uzun yıllardır çalışmalar yapılmaktadır. Ancak yenilenebilir kaynaklardan üretilecek metanol, yakıt pilli otomobiller için gelecekte tercih edilen yakıt olarak görünmektedir.

2.4.3. Doğrudan metanol yakıt pilinin bileşenleri

DMYP sırası ile anot hücre duvarı, anot akım dağıtıcı, membran elektrot grubu ve katot akım dağıtıcı ve katot hücre duvarından oluşmaktadır. Membran elektrot grubu Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin kalbidir. Membran elektrot grubu da sırasıyla sızdırmaz conta, anot katalizör tabakası, proton değişimli membran, katot katalizör tabakası ve sızdırmaz contadan oluşmaktadır. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri oldukça basit yapılı sistemlerdir.



Şekil 2.5 Doğrudan metanol yakıt pili şematik görünümü

2.4.4. Doğrudan metanol yakıt pili çalışma prensibi

Bir ayrıştırıcıya (reformer) ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkân tanıyan Doğrudan Metanol Kullanılan yakıt pili çalışma prensibi olarak Proton Membranlı Yakıt Pili'ne benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme

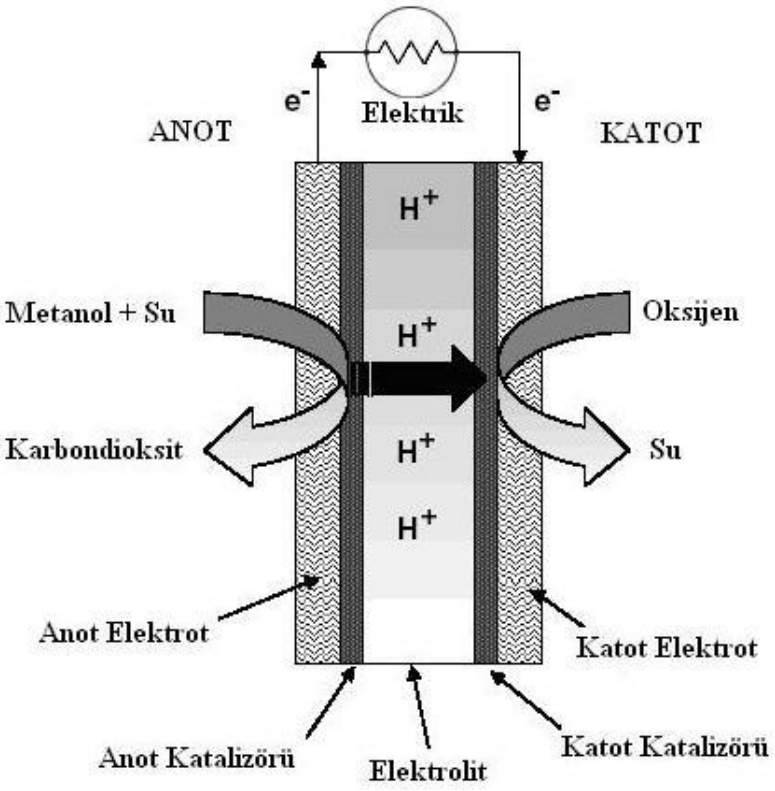
doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katota göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır [54-55]. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir;

Anot : CH_3OH (sulu) + H_2O (sıvı) $\longrightarrow$ CO_2 (gaz) + $6H^+$ (sulu) + $6e^-$

Katot : $3/2O_2$ (gaz) + $6H^+$ (sulu) + $6e^-$ $\longrightarrow$ $3H_2O$ (sıvı)

Toplam : CH_3OH (sulu) + $3/2O_2$ (gaz) $\longrightarrow$ CO_2 (gaz) + $2H_2O$ (sıvı)

Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin yapısının ayrıntılı olarak gösterildiği şekil 2.6'da reaksiyon girdileri, ürünleri ve izledikleri yol gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Doğrudan metanol yakıt pilinin ayrıntılı olarak gösterimi

2.4.5. Elektrot yüzeyinde kullanılan katalizörlerin özellikleri

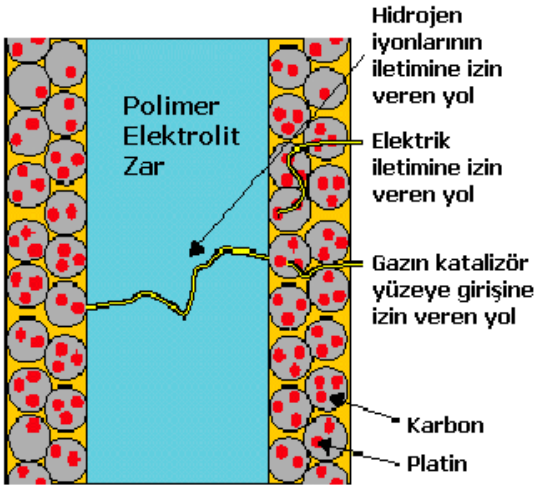
Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda, Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilinde de anotta oksidasyon verimini arttırıp, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesinde verimi arttıran katalizör çeşidi 50-50 Platin-Rutenyum karışımı olmuştur [57]. Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli ve maliyetin düşürülebilmesi için az miktarda kullanılabilir olması beklenmektedir. Katot yüzeyinde performansı arttıran katalizör çeşidi ise Platin katalizörler olmuştur. Bu katalizörler genelde, karbon kömürü ile karıştırıldıktan sonra, elektrot yüzeyine püskürtülerek, sıcak preste preslenerek veya yapıştırılarak uygulanmaktadırlar [58].

Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün metanolu hidrojene dönüştürme kapasitesi yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir özelliktir [58]. Günümüzde, çalışmaların bir kısmı anot yüzeyinde kullanılan katalizörleri geliştirmeye ayrılmış durumdadır. Platin- Rutenyum katalizörüne alternatif olarak, bilim adamları diğer Platin alaşımları, porfirin ve metal oksitler gibi değişik malzemeler üzerinde çalışmalarına devam etmektedir.

Katotta kullanılacak olan katalizörünün yakıt pili performansı üzerindeki etkisi, anot katalizörü ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Katot katalizöründen beklenen özellikler; metanol geçişi nedeniyle oluşan oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi, proton oksidasyonunu arttırması, yüksek performansta düşük maliyete sahip olması olarak sıralanmaktadır. Bu istenen özelliklere gelişen teknoloji ile ulaşılmıştır.

2.4.6. Polimer elektrolit zarın özellikleri

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilinde de kullanılan zarın görevi, hücre içinde iş yapabilecek durumda olan kimyasal potansiyeli oluşturmaktır. Bu potansiyel farkı, iyonların zardan farklı geçiş hızlarından dolayı meydana gelmektedir. Anotta oluşan protonların zardan katoda geçişine izin verilirken, metanol moleküllerinin engellenmesi sonucunda hücrede bir termodinamik değişken meydana gelmektedir. Kullanılan zar ideal olduğu durumda, oluşan potansiyel her türlü güç uygulamasında kullanılabilecek büyüklüktedir [58].



Şekil 2.7 Polimer Elektrolit Zar

Yakıt Pili içinde kullanılan zardan beklenen özellikleri; yüksek sıcaklığa karşı tolerans gösterebilmesi, serbest proton transferine dayanıklı olması, metanol molekülleri gibi diğer kimyasal türlerin geçişine izin vermemesi, fiziksel dayanıklılık ve ucuzluktur. Günümüzde, zar seçimini ve çalışmalarını zorlaştıran en önemli problem, metanol moleküllerinin zardan geçişidir (Cross-over). Metanol geçişinin tanımı, metanol moleküllerinin zardan difüze olarak, anot tarafından katot tarafına geçişi şeklinde verilebilir. Metanol geçişi Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilinde verimi üç yoldan düşürmektedir. İlk olarak, katot kısmına geçen moleküller işe dönüştürülecek enerjiyi kullanarak okside olarak, enerji kaybına neden olmaktadır. İkinci olarak, protonlarına ve karbon dioksite ayrılacak olan yakıtın azalmasına neden olmaktadır. Son olarak ise, katot tarafındaki karbonların katot katalizörünü zehirlemesi sonucunda katalizörün inaktif hale gelmesine neden olmaktadır.

Polimer elektrolit membran çeşitleri içinden en çok kullanılan ve beklenen tüm özellikleri karşılayan zar çeşidi Nafion (®DuPont)'dur [59]. Her ne kadar kullanımı en geniş olan malzeme olsa da, metanol geçişine izin vermesi ve maliyetinin yüksek olmasıdır. Bu malzemenin çıkış noktası Teflon olarak bilinen polytetrafloroetilendir. Teflon, hidrofobik (su tutmayan) bir özelliğe sahiptir. Teflonun sülfolanması sonucunda oluşan Nafion, hidrofilik (su tutan) ve asit özelliğe sahip hale gelmektedir. Oluşan malzeme farklı fazlara sahip olurken, seyreltik asit özelliğine sahip kısımlar kuvvetli hidrofobik özelliğe sahip olmaktadır. Bu özellikler sayesinde H^+ iyonları zar üzerinde hareket edebilmektedirler [60].

2.4.7. Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin Kullanım Alanları

Düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ve sıvı yakıt beslemesinin doğrudan uygulanması, Doğrudan Metanol Yakıt Pilini düşük ve orta dereceli güç uygulamalarında kullanılabilir hale getirmektedir. Dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameralarının çalışma özellikleri dikkate alındığında; çalışma sıcaklığı, yakıt imkânı ve hızlı cevap verme özellikleri önemli değişkenlerdir. Bugün bu kriterleri taşıyan yakıt pili, Doğrudan Metanol Yakıt Pili'dir.

DMYP teknolojisi oldukça yeni olduğundan yüksek güç sistemleri olan taşıt, jeneratör, sabit güç üretim sistemi gibi uygulama alanlarındaki çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu uygulama alanlarından biri olan taşıt uygulamalarında DMYP kullanımının artacağı düşünülmektedir.

Aşağıda bazı DMYP uygulamaları görülmektedir.



Fotoğraf 2.2 Hitachi'nin geliştirdiği prototip yakıt hücresi kartuşu

1cm çapa sahip ve 4,8cm.'ye 6 cm. uzunluktadır. Pil, ticari üründe de bu boyutu ile kullanılacaktır. Prototip %20 dolayında metanol konsantrasyonu kullanmaktadır. Ancak metanol yüzdesi ticari üründe %30 düzeyinde olacaktır.



Fotoğraf 2.3 Ultracell firmasının geliştirmiş olduğu harici güç kaynağı

Ultracell tarafından geliştirilen metanol yakıt pili laptoplarda ve askeri amaçlarda kullanılmak üzere tasarlanmıştır. İsteğe bağlı olarak 20 ile 100 watt arasında imal edilmektedir.



Fotoğraf 2.4 DMYP ile çalışan iki otomobil (Ford FC5 ve Jeep Commander 2)

BÖLÜM III

TEORİK ESASLAR

3.1. Elektrokimya Termodinamiği

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. Bundan dolayı bir yakıt pilinin ideal veya en iyi performansı elektrokimyasal reaksiyon için çıkarılabilecek termodinamik bağıntılarla hesaplanabilmektedir. Bir doğrudan metanolu yakıt pilindeki elektrokimyasal reaksiyon ve indirgenme reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde verilmiştir.

Anot Reaksiyonu;

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^- \quad (1)$$

Katot Reaksiyonu;

$$O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O - 4e \quad (2)$$

Toplam Reaksiyon;

$$CH_3OH + (3/2)O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (3)$$

Yukarıdaki reaksiyonun DMYP'ye göre metanol solüsyonunun her bir molü için 1,5 mol oksijen gerekmektedir. Ürün olarak bir mol CO_2 ve iki mol su oluşmaktadır. Doğrudan metanolu yakıt pili için teorik standart veya ideal potansiyel (E^o_{teo}) Gibbs Serbest Enerji (ΔG^o)'nin değişiminden hesaplanabilir;

$$E°_{teo} = -\frac{\Delta G°}{n.F} \quad (4)$$

Gibbs Serbest Enerji (G); bir reaksiyonun meydana gelebilmesi için gerekli enerjiyi temsil etmektedir. Temel termodinamik ilişkilerden Gibbs Serbest enerjisi

$$G = U + pV - TS \quad (5)$$

$$G = H - TS \quad (6)$$

bağıntılarıyla hesaplanabilmektedir. Bu denklemlerde verilen n, reaksiyonun tamamlanması için gerekli elektronların sayısıdır (metanol için hidrojen elektronu sayısı n=6'dır); F, Faraday sabiti (96485 Coulombs; Faraday sabiti elektronların bir molünün yük miktarıdır; $6{,}022 \times 10^{23}$ elektron/mol x $1{,}6 \times 10^{-19}$C/elektron); U, iç enerji; p, basınç; V, hacim; T, sıcaklık; H, entalpi; S, entropiyi temsil etmektedir.-

Gibbs Serbest enerjisi kullanılarak hesaplanan ($E°_{teo} = -\frac{\Delta G°}{n.F}$) teorik voltaj DMYP için 1,21 volttur (sistemin 25 derecedeki entalpi ve entropi değerleri termodinamik tabloları kullanılarak belirlenmiştir).

Gibbs Serbest enerjinin değişimi reaksiyon (3) için sıcaklığın bir fonksiyonudur. Herhangi bir sıcaklıkta teorik hücre potansiyelini hesaplayabilmek için $\Delta G°$'nin sıcaklıkla değişimi hesaplanmalıdır. Standart şartların dışındaki durumlarda teorik hücre voltajı Nernst denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır. Doğrudan metanolu yakıt pili için Nernst denklemi;

$$E_{teo} = E°_{teo} + \left(\frac{R.T}{n.F}\right) ln\left(\frac{(P_{Me})(P_{O_2})^{1/2}}{(P_{H_2O})}\right) \quad (7)$$

E_{teo}, hücre potansiyeli; $E°_{teo}$, standart şartlardaki hücre potansiyeli; R, gaz sabiti (8,314 J/m.K); T, sıcaklık (K); P_{Me}, P_{O_2} ve P_{H_2O} sırasıyla metanolun, oksijenin ve suyun kısmi basıncını ifade etmektedir.

Yukarıdaki denklemden teorik hücre voltajının reaksiyona giren ve çıkan madde miktarından etkilendiği görülmektedir. Reaktant konsantrasyonunun veya basıncının artışı E_{teo} değeri arttıracak, azalışı E_{teo} değeri azaltacaktır.

3.2. Elektrokimyasal Analiz

Doğrudan metanol kullanılan yakıt pillerinde aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler gerçekleşmektedir;

Anot : $CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$

Katot : $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 3H_2O$

Toplam tepkime : $3/2O_2 + CH_3OH \longrightarrow CO_2 + 3H_2O$

Standart koşullarda, 1 atm basınç ve 25°C'de tepkimenin hücre potansiyelini (tersinir potansiyeli) hesaplamak için gerekli Gibbs Enerji değişimleri $\Delta G°$ referans değer olarak

kullanılarak herhangibir sıcaklıktaki enerji değişimi Gibbs-Helmhotz eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

$$\left(\frac{\delta\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\delta T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{8}$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_{298}}{298} = \Delta H_{298}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298}\right) \tag{9}$$

Anot ve katotta gerçekleşen tepkimelerde hücre potansiyelini hesaplamak için gerekli termodinamik parametreler (düşüm entalpisi ve Gibbs serbest enerjisi), su, karbondioksit ve metanol için Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. 25°C'deki termodinamik parametreler

	$\Delta H°_{ol}$ (J.mol^{-1})	$\Delta G°_{ol}$ (J.mol^{-1})
H_2O	- 285830	- 237180
CH_3OH	- 238700	- 166300
CO_2	- 393505	- 394380

Gibbs Helmhotz eşitliği kullanılarak 60 ^oC'deki (333 K) Gibbs serbest entalpi değişimleri; su, metanol ve karbondioksit için sırasıyla -231466 J.mol^{-1}, -157800 J.mol^{-1} ve -394482 J.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Anot yarı hücrede indirgenme yarı tepkimesine göre kimyasal potansiyel değişimi;

$$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow CH_3OH + H_2O$$

$$\mu_{CH_3OH} + \mu_{H_2O} - \mu_{CO_2} + 6FE - 6\mu_{H^+} - 6RTIna_{H^+} = 0 \tag{10}$$

$$\mu°_{CH_3OH} + \mu°_{H_2O} + RTIna_{H_2O} - \mu°_{CO_2} + RTInP_{CO_2} + 6FE - 6\mu°_{H^+} - 6RTIna_{H^+} = 0 \tag{11}$$

$$6\mu°_{H^+} = 0, a_{H^+} = \left[H^+\right], -\log\left[H^+\right] = pH, P_{CO_2} = 1atm, a_{H_2O} = 1{,}0M \tag{12}$$

$$E_A = \left[\frac{-\mu^\circ_{H_20} - \mu^\circ_{CH_3OH} + \mu^\circ_{CO_2}}{6F} \right] + \frac{6RT}{6F} Ina_{H^+} \quad (13)$$

$$E_A = \left[\frac{-(-231466) - (-157800) + (-394482)}{6x96487} \right] + \frac{8{,}314\,x333\,x2{,}303}{96487} \log\left[H^+\right] \quad (14)$$

$$E_A = -0{,}009 - 0{,}066\,pH \quad (15)$$

Katot yarı hücrede indirgenme yarı tepkimesine göre kimyasal potansiyel değişimi;

$$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 3H_2O$$

$$3\mu_{H_2O} + 6FE_K - 6\mu_{H^+} - \frac{3}{2}\mu_{O_2} = 0 \quad (16)$$

$$3\mu^\circ_{H_2O} + 3RTIna_{H_2O} + 6FE_K - 6\mu^\circ_{H^+} - 6RTIna_{H^+} - \frac{3}{2}\mu^\circ_{O_2} - \frac{3}{2}RTInP_{O_2} = 0 \quad (17)$$

$$\mu^\circ_{O_2} = 0, \mu^\circ_{H^+} = 0, a_{H^+} = \left[H^+\right], -\log\left[H^+\right] = pH, P_{O_2} = 1atm, a_{H_2O} = 1{,}0M \quad (18)$$

$$6FE_K = -3\mu^\circ_{H_2O} + 6RTIna_{H^+} \quad (19)$$

$$E_K = -\frac{(-3x231466)}{6x96487} - 0{,}066\,pH \quad (20)$$

$$E_K = 1{,}20 - 0{,}066\,pH \quad (21)$$

$$E_{hücre} = E_K - E_A = 1{,}20 - 0{,}066\,pH - (-0{,}009 - 0{,}066\,pH) \quad (22)$$

$$E_{hücre} = 1{,}20 - (-0{,}009) \quad (23)$$

$$E_{hücre} = 1{,}210V \quad (24)$$

olarak hesaplanır.

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili'nde en iyi katalizör, anotta oksidasyon verimini iyileştiren (w/w) 50–50 Platin-Rutenyum karışımıdır [61-62]. Platin'in elektrokatalizör özelliği, Pt-Ru karışımına göre oldukça zayıftır. Metanolün oksidasyonu sırasında platine karbanilin adsorpsiyonu sonucu Pt-CO zehiri oluşmaktadır. Oksidasyon sırasında Pt yüzeyinden katalizör zehrinin uzaklaşmasını sağlamak (desorpsiyon) amacıyla karışıma Rutenyum ilave edilmektedir [62]. Rutenyum ilavesi ayrıca oksidasyon işlemi için etkin yüzey alanı oluşturularak, metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi, yakıt pilinin performansı ve verimini doğrudan etkilemektedir. Katot katalizöründen beklenen özellikler ise, metanol geçişi nedeniyle oluşan oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi, proton oksidasyonunu arttırması, yüksek performansta düşük maliyete sahip olması olarak sıralanmaktadır.

3.3. Polarizasyon Eğrileri

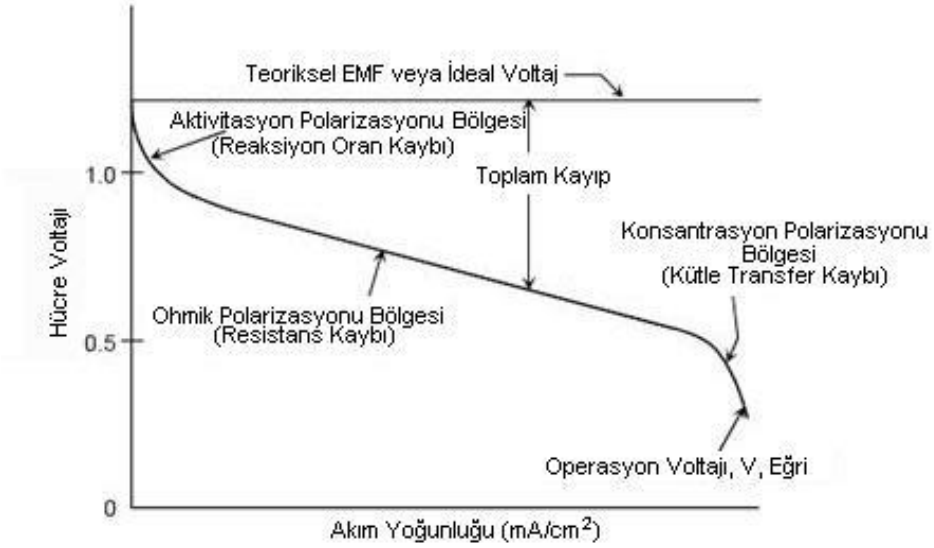
Yakıt pili hücresine dışarıdan bir yük bağlandığı zaman bu yükten geçen akım yoğunluğu yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon ile orantılıdır. Hücrenin sağladığı akım aktif alana bağlıdır. Yakıt pillerinde voltaj-akım yoğunluğu ilişkisinin anlaşılabilmesi için tersinmez voltaj kayıplarının hesaba katılması gerekmektedir.

Doğrudan metanolu yakıt pilleri için standart potansiyele göre voltaj-akım yoğunluğu diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekle göre sistemin performansını etkileyen üç ana kayıp bulunmaktadır. Bunlar aktivitasyon kaybı, ohmik kayıplar ve konsantrasyon kayıplarıdır. Ayrıca sistemin açık devre voltajında çalışması durumunda teorik voltaja ulaşmasını engelleyen parazitik kayıplar meydana gelmektedir (metanolun karşıya geçişi vb.). Hücrenin belli bir akım yoğunluğunda çalışma voltajı teorik voltajdan kayıplar çıkarılarak hesaplanmaktadır. Ayrıca hücrenin çalışma potansiyelinin teorik tersinir potansiyele oranı sistemin verimini vermektedir ($\eta = \frac{V_{hücre}}{V_{teo}}$)

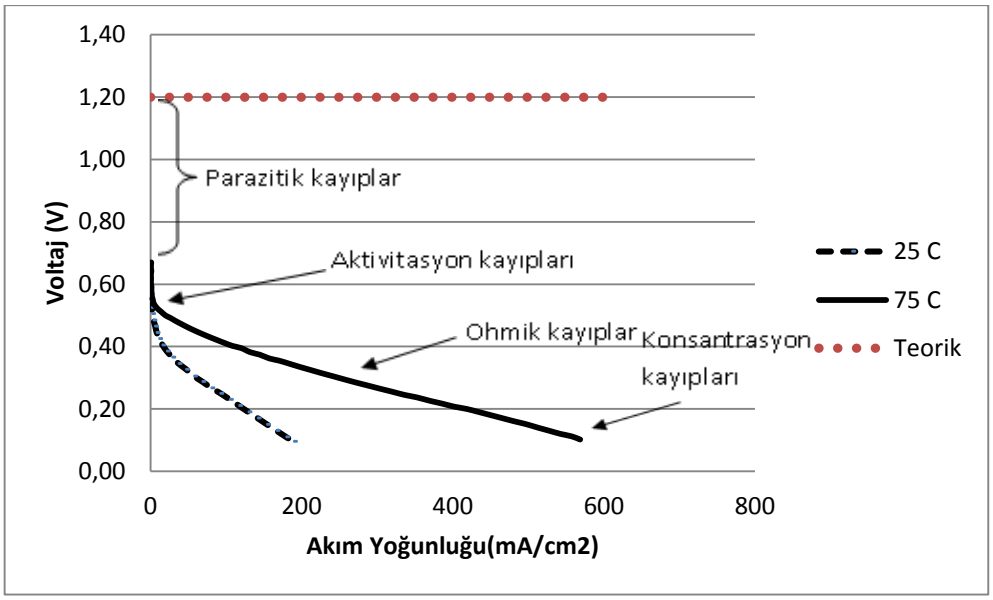
$$V_{hücre} = V_{teo} - \Delta V_{ohmik} - \Delta V_{aktivit.} - \Delta V_{konsan.} \quad (25)$$

Hücre voltaj ve akım yoğunluğu yakıt pilinin geometrisi, katalizör/elektrot karakteristiği, elektrolit/membran özellikleri, operasyon şartları (konsantrasyon, akış oranı, basınç, sıcaklık ve relatif nemlendirme) kinetik, ohmik ve kütle transfer direncinin fonksiyonudur.

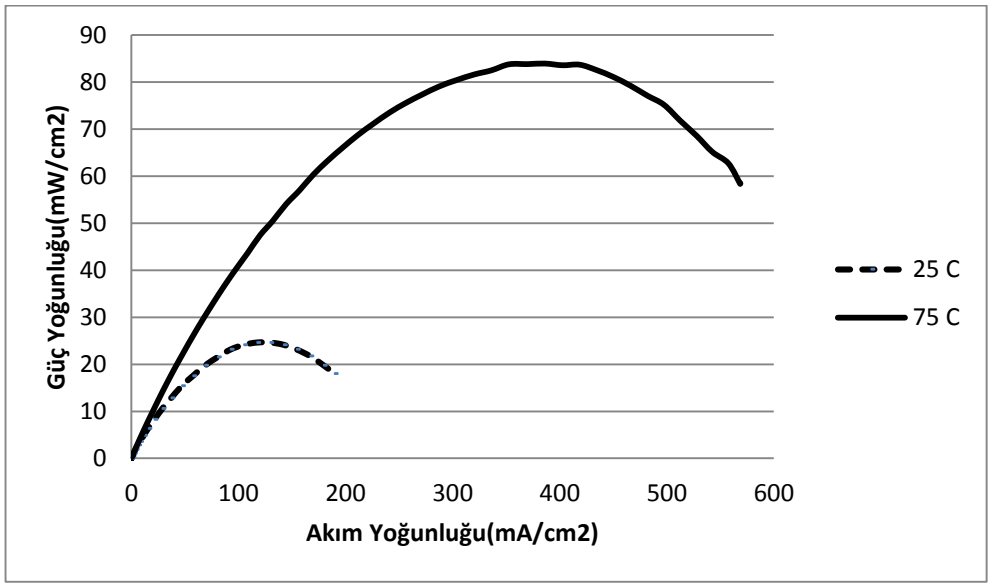
Doğrudan metanolu yakıt pilinin, metanol konsantrasyonu ve hava debisi değişimlerinin etkisi, sıcaklık değişiminin etkisi, metanol konsantrasyonunun değişiminin performans üzerindeki etkileri polarizasyon eğrileri (voltaj-akım-güç) karşılaştırılmıştır.
Yapılan deneysel çalışma sonucunda doğrudan metanolu yakıt pilinin 75 ^{o}C'de çalıştırılması ile aşağıdaki voltaj-akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir. Grafikteki potansiyel kayıplar literatürde belirtilen ile benzerlik göstermiştir.



Şekil 3.1 Yakıt pili voltaj-akım eğrisi ve kayıplar



(a)



(b)

Şekil 3.2 (a) Gerçek voltaj-akım yoğunluğu ile ideal voltajın karşılaştırılması (b) Güç-akım yoğunluğu

Parazitik Kayıplar;

Bir yakıt pilinde akım çekilmediği durumlarda bile parazitik reaksiyonlardan dolayı tersinmez voltaj kayıpları meydana gelmektedir. Bu voltaj kaybı anottan katoda geçen yakıt, bazı membranların elektronik iletkenliği ve katalizör ve elektrot malzemesinin

oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Elektrolit malzemesinin ideal olarak sadece iyonların taşınımına izin vermesi gerekmektedir. Gerçekte ise yakıtın anottan katoda difüzyonla geçmesi membranın oksidasyonuna neden olmaktadır. Bazı durumlarda membrandan geçen elektronların doğrudan transferi ile kısa devre gerçekleşmektedir. Yakıtın karşıya geçişi ile oluşan kısa devreden kaynaklanan akım genelde çok küçüktür (birkaç miliamper). Bu nedenle parazitik kayıplar önemli bir akım kaybına neden olmasa da açık devre voltajının önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır. Şekil 3.2.-a'da I-V eğrisinde parazitik kayıp bölgesi gösterilmiştir. Bu durum özellikle doğrudan metanollu yakıt pili hücrelerinde aktivitasyon kayıplarında önem arz etmektedir (Şekil 3.2-25 C'de ki Voltaj-akım yoğunluğu). Yakıtın anottan katoda geçen bölümü burada katot katalizörü yardımıyla hava veya oksijenle reaksiyona girerek hücre voltajının önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır.

Aktivitasyon Kaybı;

Şekil 3.2.-a'da gösterilen I-V eğrisinde karışık parazitik voltaj kaybından sonra sistemde görülen ilk kayıp aktivitasyon kaybıdır. Yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar teorik voltajda çok az gerçekleşmekte ve hücre akım üretememektedir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için bir voltaj farkına ihtiyaç vardır. Elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleştirmek için harcanan voltaj farkı aktivitasyon kaybı olarak bilinmektedir. Hücreden çekilen akım arttıkça reaksiyonu gerçekleştirmek için gereken voltaj farkı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (50-80 C) sistemin yüksek akım yoğunluklarında çalıştırılan yakıt pili hücresinde aktivitasyon kayıplarının azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal kinetik hızlanmakta ve reaksiyonu meydana getirmek için harcanan potansiyel farkı azalmaktadır. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi 25 C'de çalıştırılan yakıt pili hücresinde aktivitasyon barajının tam olarak aşılamadığı gözlemlenmiştir.

Ohmik Kayıplar;

Ohmik kayıplar katalizör, gaz difüzyon tabakası, akım toplama plakalarında elektron akışından dolayı gerçekleşen basit kayıplardır. Ohmik kayıplar cismin elektrik akımına karşı direncinden dolayı elektrik akımı olan bütün sistemlerde meydana gelmektedir. Bipolar plakanın yanı sıra akım toplama plakası yakıt pillerinde ekstradan bir direnç

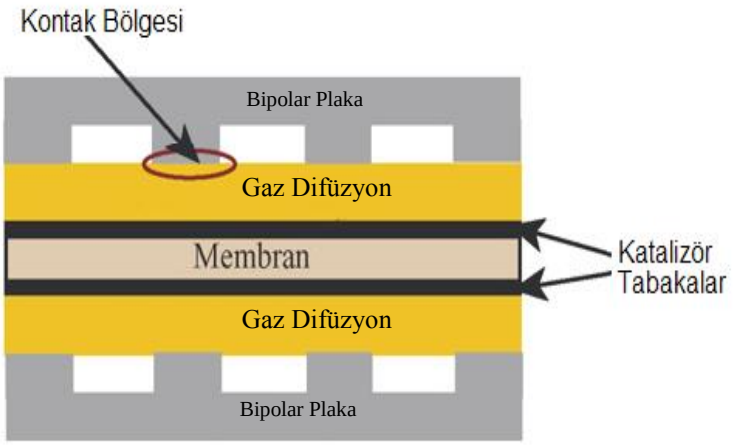
oluşturmaktadır. Ohmik direnci azaltmak için çok iyi iletken malzeme kullanılmalı ya da iletkenliğin direnç uzunluğu ile orantılı olduğundan yakıt pili hücresinin enerji verdiği aygıtla mesafesi azaltılmalıdır. Ayrıca iyi bir iletkenliğe sahip ve kısa mesafeli bipolar plaka ve çok iyi bir dizayn ile ohmik direnci azaltmak mümkündür. Diğer bir yöntem ise ince elektrot kullanılarak protonun geçiş hızını arttırmaktır. Bu sayede daha çok reaksiyon meydana gelecek ve ohmik dirençleri ekstra oluşan bu elektron akışı ile azaltmak mümkün olacaktır. Şekil 3.2'de küçük ohmik direnç açısı sistemdeki dirençlerin minimize edildiği anlamına gelmektedir.

Konsantrasyon Kaybı;

Konsantrasyon kayıpları yüksek akım yoğunluklarında hücrenin çok fazla yakıt kullanma gereksinimi fakat gözenekli elektrot yapısı nedeniyle gerekli yakıtın reaksiyon bölgesine ulaşamaması nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.2'de sistem için gönderilen yakıt miktarının yeterli olmasından dolayı konsantrasyon kayıpları ihmal edilebilecek kadar azdır. Konsantrasyon kayıpları düşük debilerde ve yüksek akım yoğunluklarında belirgin hale gelmektedir.

3.4. Yakıt Pillerindeki Kontak Direnci ve Analiz Metotları

Yakıt pillerindeki akım toplama plakaları (bipolar plaka) ile gaz difüzyon tabakası (GDT) arasındaki birleşim yerlerinde enerji iletimine ters yönde kontak direnç oluşmaktadır [63]. Şekil 3.3'de kontak direnç bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Yakıt Pilinin Şematik Kesiti ve Kontak bölgesi

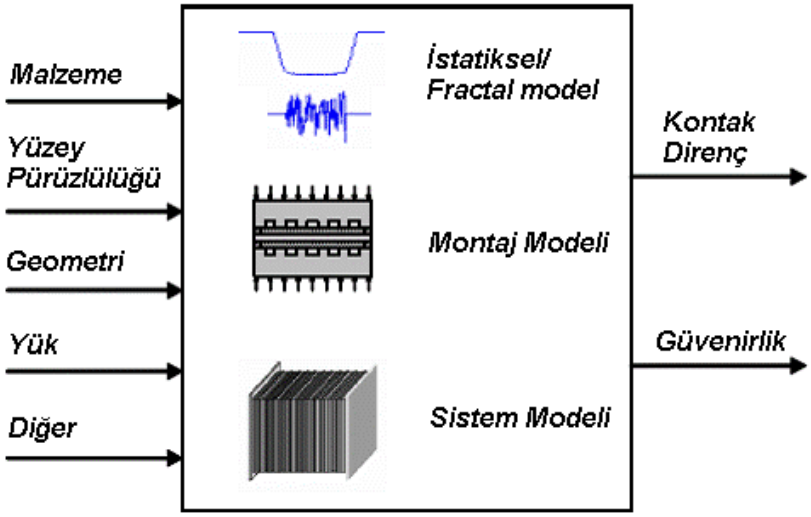
Son zamanlarda yapılan araştırmalar yakıt pilindeki toplam güç kaybının % 59'nun bipolar plaka (BPP) ile gaz difüzyon tabakası (GDT) arasındaki kontak direncinden kaynaklandığı ortaya çıkarmıştır [64]. Yakıt pilindeki kontak direncinde en önemli faktörü basınç bileşenidir. Yetersiz basınçla montaj, yanal yüzeylerden yakıt sızıntısına ve yüksek kontak direncine neden olabilmektedir. Çok fazla basınçla sıkıştırmada ise akış direncinin artmasına ve membrandaki gaz difüzyon tabakasının zarar görmesine yol açabilmektedir. Yakıt pillerinin yüksek performanslı çalışabilmesi için montaj basıncının optimize edilmesi ve BBP ve GDT arasındaki kontak direncin efektif olarak önceden tahmin edilmesi gerekmektedir.

Literatürde yakıt pilindeki kontak direncin tahmini için birçok model önerilmiştir. Greenwood-Williamson modeli [65,66], Cooper Mikic-Yovanovitch modeli ve Majumdar-Tien fractal modeli arayüzdeki kontak direncin tahmini için geliştirilmiş modellere örnek olarak gösterilebilir. Bu modeller genel olarak deneysel verilerden oluşturulduğu için ölçümlerdeki hatalar bu modellerin uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır. Yakıt pilindeki gelişmelere rağmen, kontak direncin tahmini için yapılan çalışmaların çoğu ticari olduğu için literatüre yansıtılamamaktadır.

Kontak direnci literatürde yoğun olarak deneysel olarak incelenmiştir [67-68]. Lee ve ark. [67] yakıt pili performansının sıkıştırma cıvatalarına uygulanan torka bağlı olarak değişimini incelemiştir. Bu kapsamda 3 tip gaz difüzyon tabakasının 202 kPa ve 353 K'de elektriksel direnci ve buna bağlı olarak yakıt pili performansı incelenmiştir. Gözenekleri homojen olan gaz difüzyon tabakasının daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Ihonen ve ark. [69] kontak direncini, bipolar plakanın paslanmaz çelikle kaplanmış ve kaplanmamış durumları için operasyon zamanı, sıkıştırma basıncı, gaz basıncı ve elektrik akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak belirlemiştir. Wang ve ark. [70] paslanmaz çelik ve karbon kâğıt arasındaki kontak direncini incelemiştir. Çalışmada paslanmaz çelik, düşük maliyeti, yüksek dayanımı, kolay işlenebilirliği ve korozyona karşı direncinin yüksek olması nedeniyle seçilmiştir. Çalışma sonucunda kontak direncin basınca göre değişimini hesaplamıştır. Cho ve ark. [71] elektriksel ve fiziksel özellikleri farklı olan iki çeşit karbon kompozit bipolar plaka ile yakıt pilinin performansını karşılaştırmış ve bipolar plaka malzemesinin performans üzerine etkin olduğunu göstermiştir. Mishra ve ark. [72] farklı GDT malzemelerinin ve kontak basıncının kontak dirence etkisini araştırmış ve fraktal model ile hesaplanan değerlerle deneysel ölçüm sonuçlarının karşılaştırmıştır. Lee ve ark. [73] tekli bir hücredeki basınç dağılımını FEM (sonlu elemanlar metodu) analizi incelemiştir. Kontak direncin basınçla

değişimi deney yapılmadan da hesaplanabileceği ve değerlerin deney sonuçları ile aynı olduğu gösterilmiştir. Jung ve ark. [68] doğrudan metanollu yakıt pilinde farklı kanal yapısındaki kontak direnci araştırmıştır. Geometrik yapının kontak direncine etkisi olduğunu göstermiştir.

Deneysel metotlarla kontak direncin ölçümü mümkün olmasına rağmen pahalı ve zaman gerektiren bir iştir. Şekil 3.4'de kontak direncin hesaplanma aşamalarındaki girdi ve çıktılar gösterilmiştir. Malzeme, yüzey pürüzlülüğü, geometri, yük vb. parametrelerin bilinmesi durumunda istatiksel veya fraktal model yardımıyla kontak direnci hesaplanabilmektedir.

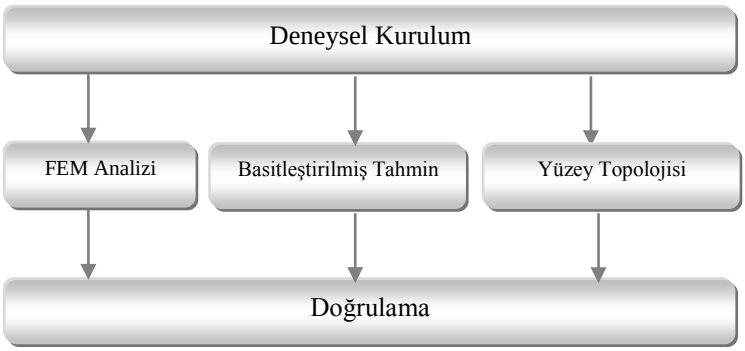


Şekil 3.4 Kontak Direnç Hesap Yöntemi

3.4.1. Kontak Direnç Hesap Yöntemleri

Kontak direnci hesaplama metotları temel olarak BPP ile GDT arasındaki kontak direnç-basınç ilişkisini oluşturma ilkesine dayanmaktadır. Gerçek bir yakıt pili yığınındaki kontak basıncın hesabı geometrik ilişkiyle veya FEM analizi ile yapılabilmektedir.

Kontak direnci genel olarak üç aşamada belirlenmektedir (Şekil 3.5);



Şekil 3.5 Kontak direnci tahmin şeması

1. Aşama – Deneysel Ölçümler; Aynı malzemeden iki düz plaka arasında GDT'nın sıkıştırılarak direncinin ölçülmesi ile basınca bağlı olarak kontak direnci elde edilmektedir.

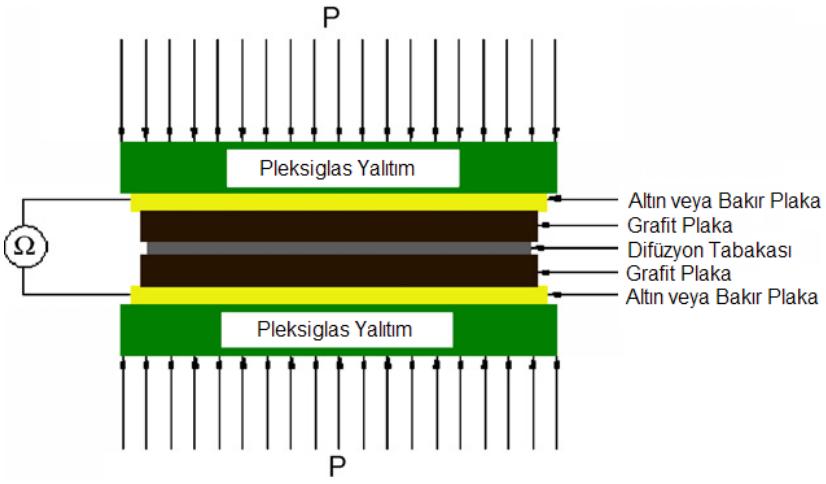
2. Aşama – (a) Basitleştirilmiş tahmin; Kontak basıncı, nominal kontak alanı ve sıkıştırma kuvvetiyle ilgili basit bağıntılar kullanılarak hesap edilmektedir. Kontak basıncına bağlı direnç bağıntıları kullanarak direnç hesaplanmaktadır.

(b) FEM Analizi; FEM analizi BPP ve GDT arasındaki kontak alanı ve kontak basıncına göre yakıt pilindeki basınç dağılımının temel gerilme şekil değiştirme bağıntılarının sayısal çözümü ile elde edilmesi ilkesine dayanmaktadır. FEM analizi ile lokal basınç dağılımını ve gerilmeleri hesaplamak mümkün olmaktadır.

3. Aşama – Deneysel Doğrulama; Deneysel çalışma ile bilgisayar ortamında yapılan hesabın karşılaştırılması yapılarak BPP ve GDT arasındaki kontak direncin ölçüm sonuçlarının doğruluğu belirlenmektedir.

3.4.2. Arayüzdeki kontak direncin matematiksel hesabı

Arayüzeydeki kontak direnci, dirençlerin seri ve paralel olma durumlarına göre ve oluşum bölgeleri aşağıda matematiksel olarak hesaplama metodu verilmiştir. Şekil 3.6'e bakarak altın plaka/ düz grafit plaka/ GDT'daki montaj için toplam direnç R_{top1};



Şekil 3.6 Kontak direncin belirlenmesi için deneysel düzenek

$$R_{tot1} = 2R_{Gr} + R_{GDL} + 2R_{Gr/GDL} + 2R_{Au/Gr} \tag{26}$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir. Bu bağıntıda R_{Gr}; iki düz grafit plakanın toplam direnci, R_{GDT}; grafit plaka ve gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direnç, $R_{Gr/GDT}$; grafit plaka ve gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direnç, $R_{Au/Gr}$; altın plaka ile grafit plaka arasındaki kontak direnci ifade etmektedir.

Grafit plaka ve gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direnç

$$R_{Gr/GDL} = \frac{R_{tot1} - 2R_{Gr} - R_{GDL} - 2R_{Au/Gr}}{2} \tag{27}$$

denklemi ile hesaplanabilmetedir.

Grafit plakaların ve gaz difüzyon tabakasının direnci elektriksel özdirence göre de hesaplanabilmektedir. R_{Gr} ve $2R_{Au/Gr}$ direncinin toplamı;

$$R_1 = R_{Gr} + 2R_{Au/Gr} \tag{28}$$

Böylece

$$R_{Au/Gr} = \frac{R_1 - R_{Gr}}{2} \tag{29}$$

Denklem (26) ve (27)'dan, $R_{Gr/GDT}$ hesaplanırsa;

$$R_{\mathrm{Gr/GDL}} = \frac{R_{\mathrm{tot1}} - R_{\mathrm{Gr}} - R_{\mathrm{GDL}} - R_1}{2} \tag{30}$$

Kontak direnci ve basıncı oluşturan ilişki R_1 ve R_{top1}'in bağıntıları kullanılarak elde edilebilir. R_{kontak}'ı basıncın fonksiyonu olarak veren ifade;

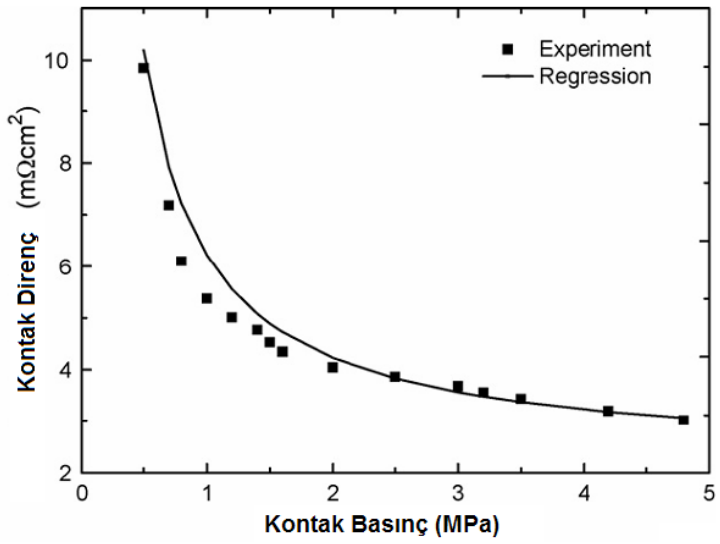
$$R_{\mathrm{contact}} = R_{\mathrm{Gr/GDL}} \cdot A_{\mathrm{GR/GDL}} \tag{31}$$

şeklindedir. Burada $A_{GR/GDL}$ grafit plaka ile GDT arasındaki kontak alanıdır.

Wang. ve ark. GDT ve grafit plaka arasındaki kontak direncini denklem (31) kullanarak hesaplamışlardır ve sonuçları kontak basıncına göre Şekil 3.7'de özetlemişlerdir. Deneysel verilerden sıkıştırma basıncına bağlı olarak kontak direnci için en küçük kareler metodu (LS) ile aşağıdaki ampirik bağıntı çıkarılmıştır;

$$R_{\mathrm{contact}} = 2.2163 + \frac{3.5306}{P_{\mathrm{contact}}} (\mathrm{m}\Omega\ \mathrm{cm}^2) \tag{32}$$

Denklem (32)'deki kontak basıncına karşı kontak direncin LS bağıntısı Cooper-Mikic-Yovanowitch [75] ve Majumdar-Tien fractal modeli [76] ile benzemektedir.



Şekil 3.7 Kontak basınç ile kontak direnç arasındaki oluşum ilişkisi

3.4.3. Yakıt Pili Montajındaki Kontak Direncin Basitleştirilmiş Tahmini

Pratik olarak PEM yakıt pili yığınındaki kontak basıncı, BPP'nın kanal yapısından dolayı yerel farklılıklar göstermektedir.
Kontak basıncı aşağıdaki ifade ile hesaplanabilmektedir;

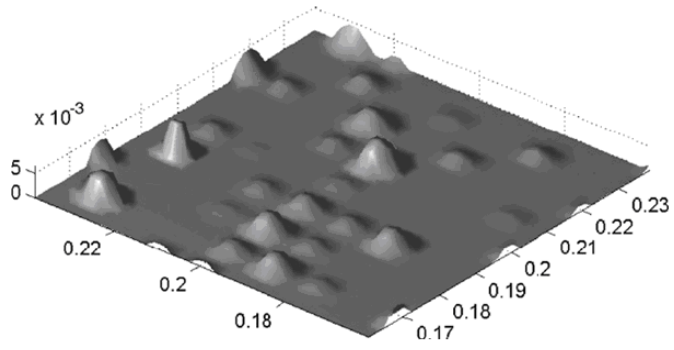
$$p_{\text{clamp}} \cdot A_{\text{clamp}} = p_{\text{contact}} \cdot A_{\text{contact}} \tag{33}$$

Bu bağıntıda p_{clamp} sıkıştırma basıncı, A_{clamp}, sıkıştırma basıncının yüzey alanıdır.
Kontak direnç, kontak alanı, kontak basıncı ve ilgili bağıntıların çözümü ile aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilmektedir.

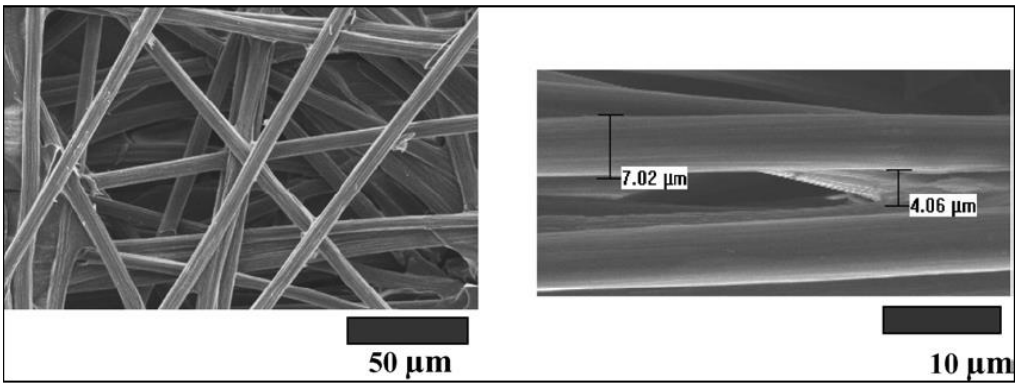
$$R_{\text{BPP/GDL}} = \frac{R_{\text{contact}}}{A_{\text{contact}}} \tag{34}$$

3.4.4. Mikro-ölçekli kontak direnç modeli (yüzey topolojisi)

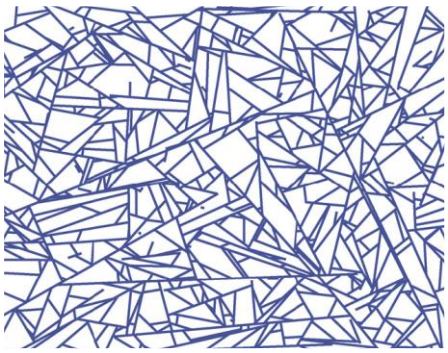
Hu ve ark. [77] bipolar plaka ile gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direncini malzeme özellikleri, yüzey pürüzlülüğü, montaj basıncı ve operasyon şartlarına bağlı olarak mikro seviyede hesaplamıştır. Mikro-ölçekli analiz metodunda aşağıdaki prosedür uygulanmıştır;
(a) BPP yüzey topolojisi, pürüzlü yüzey dağılımını profilometre kullanılarak tespit edilmiştir. Ölçümler sonucunda Şekil 3.8'de gösterilen pürüzlülük haritası çıkarılmıştır.



Şekil 3.8 BPP yüzey oluşumu (birimler mm)



Şekil 3.9. Karbon fiberin SEM görünümü



Şekil 3.10 GDT içindeki karbon fiberin bir tabakasının simülasyonu

(b) Gaz difüzyon tabakasında SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile fiber uzunlukları hesaplanmış ve silindirik fiberlerin dağılımı bulunmuştur. Şekil 3.9'da gaz difüzyon tabakasının SEM ile elde edilmiş mikro yapısı, Şekil 3.10'da de sonucu elde edilen mikro yapı gösterilmiştir.

(c) Bipolar plaka ve gaz difüzyon tabakası arasındaki pürüzlü yüzey ölçüm sonuçlarına göre hesaplanmıştır.

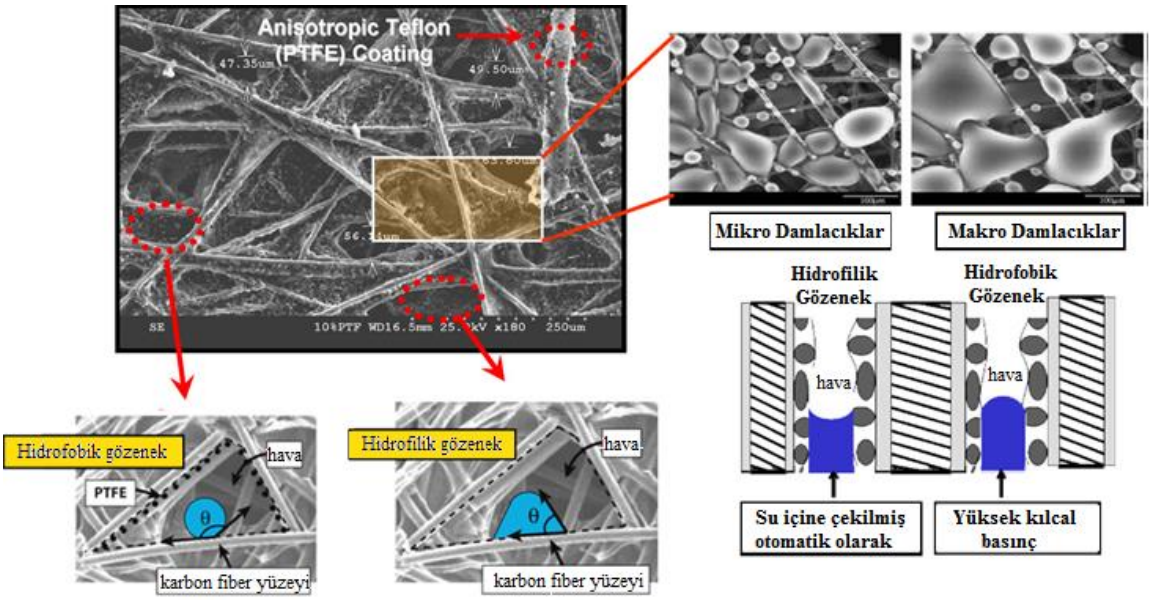
(d) BPP ile GDT arasındaki her tekli kontak noktanın kontak alanı, kuvveti ve kontak direnci Hertz teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. Hertz teorisi yüzeyi ışığa maruz kalan metalden elektronların yayılmasını açıklamaktadır.

(e) Tüm paralel durumdaki fiberlerin kontak noktaları hesaba katılarak toplam kontak direnç hesaplanmaktadır. Kontak noktalardaki kuvvetlerin toplamı ise sıkıştırma kuvvetini vermektedir.

Eli ve ark. [78] bipolar plakanın malzemesinin ve yüzeyinin pürüzlülüğünün kontak dirence etkisinin diğer parametrelere göre daha etkili olduğunu belirtmiştir. Yakıt pili performansının bipolar plakanın özelliklerine güçlü olarak bağlı olduğunu yapılan yüzey topoloji çalışması ile gösterilmiştir. Bu çalışmada paslanmaz çeliğin mukavemet, elektriksel iletkenlik, işlenebilirli ve maliyetinin bir bütün olarak ele alınması durumunda grafit plakadan daha avantajlı olduğu gösterilmiştir. Grafitin maliyetinin toplam yakıt pilini %12'sine sahip olduğu ve araçlarda kullanılan yakıt pili sisteminin hacminin % 88 ini grafit plakaların kapladığı belirtilmiştir. Bu çalışmada yarı ampirik bir ifade geliştirerek yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak kontak direnç hesaplanmıştır.

3.5. Doğrudan Metanollu Yakıt Pillerinde Su Yönetimi

Doğrudan metanollu yakıt pilinin anot tarafı sıvı metanol solüsyonu (su+metanol karışımı) ile beslenirken katot tarafı da hava ile beslenmektedir. Doğrudan metanollu yakıt pillerinde katot tarafına su geçişi metanolun sisteme seyretik solüsyon olarak verilmesi nedeniyle PEM yakıt pillerine göre çok daha fazla olmaktadır. Her ne kadar katot tarafında elektrokimyasal reaksiyon sonucunda su oluşmasına rağmen anot tarafında yakıt sulu karışım halde verildiği için su geçişi daima anottan katoda doğru olmaktadır. Katoda geçen su, bölgedeki gözenek yapısını tıkayarak oksijenin katalizör bölgesine ulaşmasını güçleştirmekte ve elektrokimyasal tepkimeyi azaltmakta ve dolayısı ile performansı düşürmektedir. Su geçişini azaltmak ve performansı artırmak için anot tarafında yüksek hidrofobik (su tutmaz) mikrogözenekli tabaka ve difüzyon malzemesi kullanılmaktadır. Bu tabakanın kalınlığı sıvı ve gaz geçişini önemli ölçüde etkilenmektedir. Çok kalın ve gözenek çapı küçük olan difüzyon malzemesi kütle transfer direncini arttırmakta ve performansın düşmesine neden olmaktadır. Gaz difüzyon tabakasının hidrofobik (su tutmaz) ve hidrofilik (su tutar) olması durumdaki suyun davranışları Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

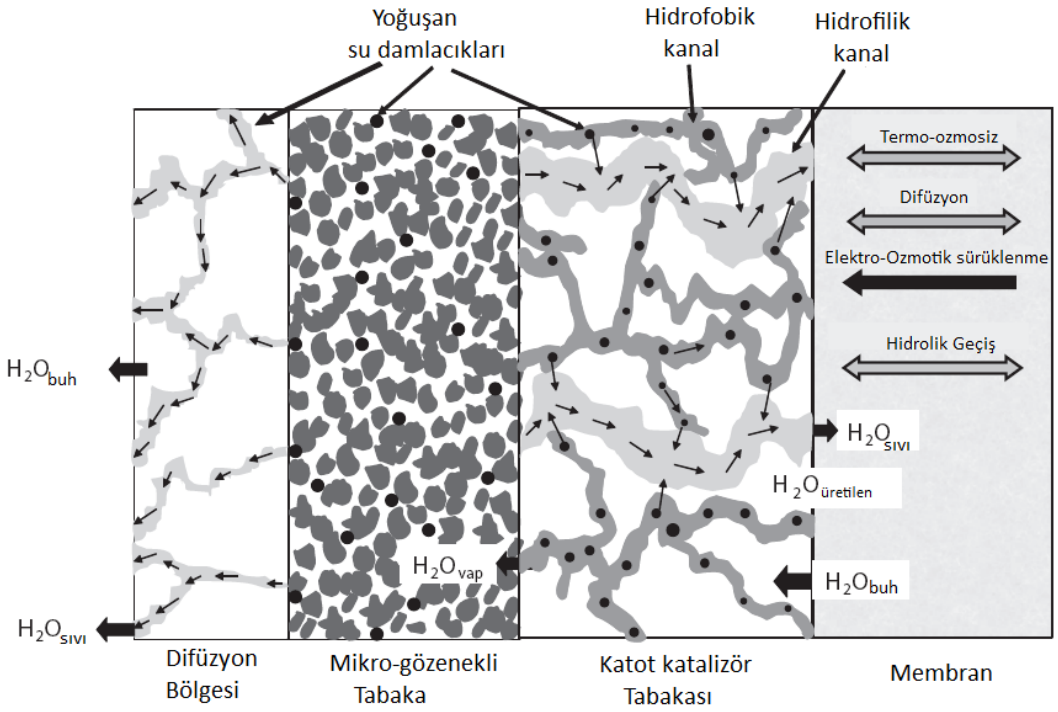


Şekil 3.11 Difüzyon bölgesinin hidrofobik ve hidrofilik durumlarda su davranışının SEM ile görüntülenmesi [79]

3.5.1. Suyun Taşınım Mekanizması

Doğrudan metanollu yakıt pillerinde membrandaki suyun geçişi difüzyon, hidrolik geçirgenlik, elektro-ozmotik sürüklenme ve termal ozmosiz olmak üzere 4 mekanizma ile gerçekleşmektedir. Anot ve katot arasındaki konsantrasyon farkı difüzyonla su geçişine neden olurken suyun elektro-ozmotik sürüklenme ile geçişi voltaj gradyentinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca anot ve katot arasındaki basınç farkı ve kılcallık ilegerçekleşen sıvı geçişi hidrolik geçiş olarak adlandırılırken sıcaklık farkı ile geçiş termo-ozmosiz olarak ifade edilmektedir.

Şekil 3.12'de suyun membrandan geçiş mekanizmaları ve yönleri gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere su geçişinde difüzyon ve hidrolik geçiş her iki yöne doğruda olabilmektedir. Bunu yakıt pilinin çalışma koşulları belirlemektedir.



Şekil 3.12 Suyun membrandan geçiş mekanizmaları [80]

3.5.1.1. Difüzyon ile su transferi

Nafion membrandan difüzyon ile su geçişi anot ve katottaki suyun konsantrasyon farkından oluşan gradyent nedeniyle meydana gelmekte ve geçen su miktarı Fick kanununa göre hesaplanmaktadır;

$$\dot{n}_w = -D_w \frac{dC_W^m}{dx} \tag{35}$$

Bu bağıntıda D_w suyun membran içindeki difüzyon katsayısı, C_w'da suyun konsantrasyonudur. İyonomer fazdaki suyun difüzyonu (D_w) birçok grup tarafından iyonomer su içeriği λ'nın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır [81]. Motupally ve ark. [82] sıcaklığın bir fonksiyonu olarak suyun membran içinde difüzyon katsayısı için

$$(0 < \lambda \leq 3) \text{ için } D_w = 3{,}10x10^{-3}\lambda(-1+\exp^{0{,}28\lambda})\exp\left[\frac{-2436}{T(K)}\right] \tag{36}$$

$$(3 \leq \lambda < 17) \text{ için } D_w = 4{,}17x10^{-4}\lambda(1+161\exp^{-\lambda})\exp\left[\frac{-2436}{T(K)}\right] \tag{37}$$

bağıntılarını önermişlerdir.

Bu bağıntılarda λ membranın su içeriğini temsil etmekte ve Zawodzinski ve ark. [83] tarafından aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır;

$$\lambda = \frac{H_2O}{SO_3H} \text{ ve } \lambda = 0,043 + 17,81a_W - 39,85a_W^2 + 36,0a_W^3 \tag{38}$$

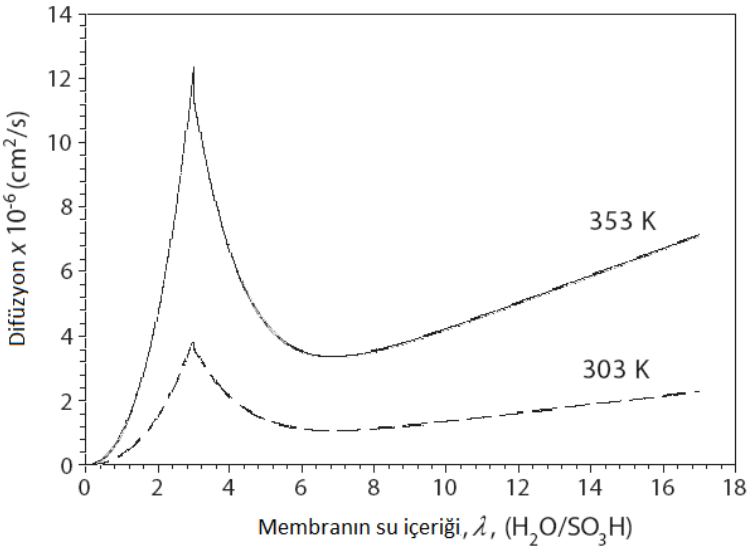
Bu denklemde (a) su aktivitesi olarak tanımlanmış ve

$$a = \frac{y_v P}{P_{sat}(T)} = RH \tag{39}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

Şekil 3.13'de Zawodzinski ve ark. [83] tarafından membranın su içeriğine bağlı olarak hesaplanan difüzyon katsayısı gösterilmiştir.

Düşük su içeriklerinde $\lambda = 3$ civarına kadar difüzyon katsayısı hızlı bir şekilde artmakta ve sonra $\lambda = 6$ civarına kadar difüzyon değeri azalmaktadır. $\lambda = 6$ noktasından itibaren de kademeli olarak artmaktadır. Ayrıca difüzyon sıcaklığın fonksiyonu olarak değişmektedir.

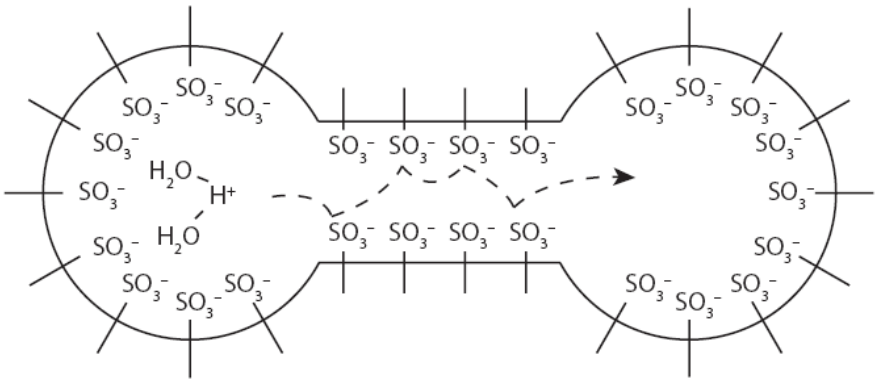


Şekil 3.13 Membranın su içeriğine göre değişen difüzyon katsayısı [83]

3.5.1.2. Elektro-ozmotik sürüklenme

Suyun elektro-ozmotik sürüklenme ile karşı tarafa geçişi, elektrolitteki pozitif yüklü hidrojen protonlarının anottan katoda geçişi esnasında su moleküllerinin kutupsal çekim gücü ile karşı tarafa sürüklenmesi ile gerçekleşmektedir.

Şekil 3.14'de elektrolit içindeki elektro-ozmotik sürüklenme mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Elektrolit membran içindeki elektro-ozmotik sürüklenmenin şematik görünümü

Elektro-ozmotik sürüklenme ile suyun geçişi daima anottan katoda doğrudur. Sürüklenme akım (protonlar) ile orantılı değişmektedir. Elektro-ozmotik sürüklenme ile anottan katoda geçen su miktarı;

$$\dot{n}_{H_2O} = n_d \frac{iA}{F} \tag{40}$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Burada n_d (her bir protonun taşıdığı su moleküllerinin sayısı) elektro-ozmotik sürüklenme katsayısıdır. Sürüklenme katsayısını belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Tamamen nemli Nafion 117 membran için $\frac{H_2O}{H^+}$ oranı 1-5 arasında değiştiği belirlenmiştir [84]. Zawodzinski ve ark. [85] Nafion 117 membran için elektro-ozmotik sürüklenme katsayısını araştırmış ve tamamen sıvı suya doymuş Nafion için ($\lambda = 22$) elektro-ozmotik sürüklenme (eos) katsayısını $n_d = 2,5$ olarak hesaplamıştır.

3.5.1.3. Hidrolik su geçişi

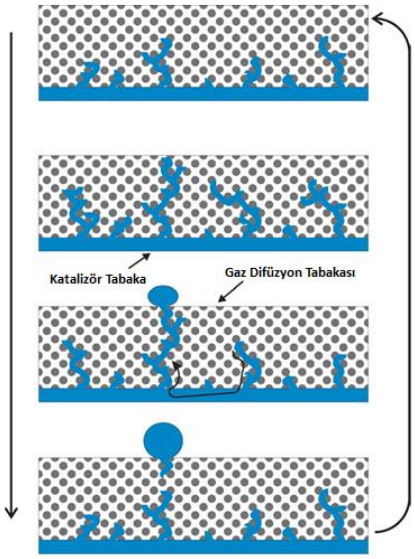
Hidrolik geçirgenlik membrandaki yüzeyler arasındaki (anot-katot arası) basınç farkından dolayı meydana gelmektedir. Katottan anoda geçen su debisini Darcy kanunu ile,

$$\dot{n}_{H_2O,katot} = \frac{kk_r \Delta P_{c-a}}{\mu l} \tag{40}$$

hesaplanmak mümkündür. Bu bağıntıda k membranın efektif geçirgenlik katsayısını, μ sıvı viskozitesini, k_r membranın bağıl geçirgenliğini, l membranın kalınlığını, ΔP_{c-a} ise anot ve katot arasındaki basınç farkını temsil etmektedir. Suyun membrandan karşıya geçişi gaz basınç gradyentinin yanı sıra kılcal basınç gradyentinden de kaynaklanmaktadır. Anot ve katot arasındaki gaz basınç farkı çok küçük olduğu için genellikle ihmal edilmektedir. Fakat sıvı faz durumunda anot ve katot arasındaki kılcal basınç farkı önem arz etmektedir.

Suyun taşınım mekanizmasını etkileyen en önemli etmen gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakalardır. Gaz difüzyon tabakası katalizör tabakaya göre daha kalın ve gözenekli olmaktadır. Katalizör tabaka katalizör ile bir miktar elektrolit malzemesi karıştırılmakta böylece iyon taşınımı tüm katalizör bölgeye yayılmakta ve reaksiyon alanı artırılmakta fakat karıştırılan Nafion nedeniyle gözenek azalmaktadır [86].

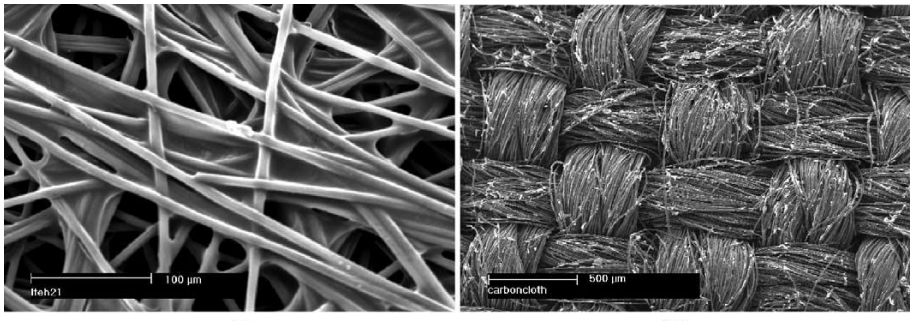
Gözenekli gaz difüzyon tabaka için birçok malzeme kullanılmaktadır. Fakat bu tabaka hem katalizör bölgelerine yakıt ve havanın çok iyi bir şekilde iletilmesini sağlarken aynı zamanda elektron hareketini sağlamak için yüksek elektronik iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle genellikle karbon bez ve karbon kâğıtlar gaz difüzyon tabakası olarak kullanılmaktadır. Karbon bez, örgü yapıda olup karbon fiberlerinden oluşmaktadır. Karbon kâğıt ise rastgele kordon şeklideki karbon fiberlerinden oluşmaktadır. Şekil 3.15'de katalizör tabaka ve gaz difüzyon tabakasında suyun geçiş mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Membranda geçen suyun katalizör tabaka ve gaz difüzyon tabakasındaki geçişi [87]

Karbon kâğıt elektrotlar diğer karbon bezlere göre daha gözenekli yapıdadır. Bir karbon kağıdın gözenek çapı yaklaşık olarak 35 µm ve gözenekliliği ise %85'tir. Karbon bezin gözeneklilik değerleri genellikle daha düşüktür [88,89]. Mathias ve ark. [88] ve Ihonen ve ark. [89] çeşitli gaz difüzyon tabakası malzemelerinin karakterizasyonunu yapmışlar ve yakıt pilinde 350-1000 µm kalınlığında karbon bez kullanılması gerekirken karbon kağıt kullanılması durumunda 90 µm kalınlığın yeterli olacağını ifade etmişlerdir. Gaz difüzyon tabakasının kalınlığının artması ile kütle transfer direnci artmakta ve performans düşmektedir.

Gaz difüzyon tabakalarının hidrofobik özelliğini arttırmak için genellikle PTFE solüsyonu (teflon) ile işlenmektedir. Hidrofobik malzeme su damlacıklarının bir araya gelerek daha büyük damlacıklarının oluşmasını sağlamakta ve bu sayede elektrolitteki suyun gözeneklere yapışmasına engel olmaktadır.



(a) (b)

Şekil 3.16 Gaz Difüzyon Tabakasının SEM görüntüleri a)Karbon kağıt b)Karbon Bez

3.5.2. Su Geçişini Azaltma Metotları

Literatürde DMYP'de su ve metanol geçişini azaltmak için 3 farklı metot kullanılmıştır. Bu metotlar difüzyon bariyeri oluşturulması, daha kalın elektrolit kullanılması ve kılcal akış sağlanması olarak özetlemek mümkündür. Ayrıca membran elektrot grubunda bir değişiklik yapmaksızın katot akışını hızlandırarak da fazla suyun bölgeden uzaklaştırılması sağlanabilir.

Elektrolit Kalınlığının arttırılması; Fick kanununa göre metanol geçişi elektrolit kalınlığı arttırılarak azaltılabilir.

$$\dot{n}_{x-over} = DA\frac{C_a - C_c}{\delta_{PEM}} \quad (42)$$

Bu bağıntıda δ_{PEM} elektrolitin kalınlığını ve D elektrolitteki metanolun difüzyon katsayısını ifade etmektedir. Elektrolit kalınlığı δ_{PEM} arttırıldığında difüzyonla geçen sıvı miktarının azalacağı görülmektedir. Ancak elektrolitin kalınlığının artması iyon transfer mesafesini arttırdığı için hücre performansını düşürmektedir. Standart bir DMYP'de metanol ve su geçişini sınırlandırmak için elektrolit 100µm'den daha kalın seçilmelidir.

Kılcal Basınç Yönetimi; katot tarafında yüksek hidrofobik mikro gözenekli tabaka kullanılarak anot ve katot tabakaları arasında hidrofobik gözenekleri dolduran sıvıyı kılcallıktan doğan basınç farkı ile katottan anoda su ve metanolun geri akışı sağlanabilmektedir.

Yüksek Katot Akış Oranı; katoda geçen ve orada üretilen su kuru havanın yüksek akışı hızı ile bölgeden uzaklaştırılması sağlanabilir. Bu yöntemin dezavantajı parazitik güç kayıpların artışı ve membranın bölgesel olarak kuru kalmasına neden olmasıdır.

Difüzyon Bariyeri Kullanımı; anot tarafında membran ile gaz difüzyon tabakası arasına konulan ayrı bir tabaka ile sıvı geçişi azaltılabilir. Bu tabaka elektrolitin kalınlaştırılmasına alternatif olarak gösterilebilir. Bu tabaka gaz difüzyon tabakasından gelen metanolun konsantrasyonunu düşürerek metanol geçişini azaltmakta fakat su geçişine önemli etkisi bulunmamaktadır.

BÖLÜM IV

MATEMATİKSEL MODELLEME VE SAYISAL SİMÜLASYON

4.1. Giriş

DMYP konusunda yapılan modelleme çalışmalarını temel olarak üç gruba ayırmak mümkündür.

1. Analitik Modellemeler
2. Yarı-Ampirik Modellemeler
3. Mekanistik Modeller

Analitik modeller yakıt pilindeki geçerli fiziksel elektrokimyasal ve transport olayları birçok kabuller kullanarak basitleştirip yakıt pili performansında etkin olan parametreler için analitik bir ifade elde eden yaklaşımlardır. Yarı-ampirik modeller yakıt pili performansının sıcaklık, basınç, yakıt konsantrasyonu gibi birçok parametreye bağlı olarak tahmin edilebilmesi için ampirik bağıntılar kullanmaktadır. Mekanistik modeller ise yakıt pilinde meydana gelen fiziksel ve elektrokimyasal olayları için temel kanunları esas alarak çıkarılan diferansiyel formda transport denklemleri içermektedir. Bu denklemler genellikle birçok metot kullanılarak nümerik olarak çözülmektedir. Bu metotlar her ne kadar yoğun nümerik çözümleme ve bilgisayar zamanı kullanmasına rağmen yakıt pili performansının en doğru olarak tahmin edildiği ve etkin parametrelerin lokal değişimlerini ve detaylı analiz imkanı verdiği için yakıt pili dizaynı ve geliştirilmesi için büyük önem taşımaktadırlar. Mekanistik modelleri de kendi aralarında birkaç gruba ayırmak mümkündür. Mekanistik modellerde temel olarak membran, katalizör tabakaları, akış kanalları vb gibi DMYP elemanlarını ayrı ayrı ele alan çoklu-ortam (multi-domain) veya bu elemanları tek bir eleman olarak ele alan tekli-ortam modelleri olarak iki gruba ayırmakda mümkündür.

4.1.1. Analitik Modeller

Analitik modellerin büyük bir çoğunluğu DMYP'nin voltaj akım karakteristiğini tahmin eden çalışmalardır. Bu modellerde temel prensiplerden hareket ederek DMYP voltaj ve

buna bağlı olarak performansı veren analitik bağıntı türetilmektedir. Analitik modellerle aynı zamanda voltaj kayıplarını da hesaplamak mümkün olmaktadır. Aşağıda literatürde bu konuda yapılmış çalışmalar özetlenmiştir.

Scott ve ark. [84] temel prensiplerden (şarjın korunumu, maddenin korunumu) hareket ederek DMYP de gözenekli elektrolite kütle taşınımını, elektrot bölgesinde potansiyel ve konsantrasyon dağılımlarını veren basit bir model geliştirmiştir. Model aynı zamanda basınç gradyenti, difüzyon ve elektro-osmotik sürüklenme ile anottan katoda metanol geçişini de içermektedir.

Sundmacher ve Scott [90] modeli geliştirerek bu modele DMYP tabakalarındaki (anot, membran, katot katalizör) kütle ve şarj taşınımını da eklemişlerdir. Bu çalışmada sıcaklık etkisi düşünülmemiştir.

Kulikovsky [91-92] yarı-ampirik bir yaklaşım kullanarak limit durumunda akım yoğunluğunu incelemiştir. Bu çalışmalarda katalizör tabakasında voltaj akım yoğunluğunu veren analitik bir bağıntı geliştirmiştir. Bu bağıntıda elektrotun gözenekli yapısından kaynaklanan kütle transport sınırlanması ve metanol geçişi (cross-over) göz önüne alınmıştır. Modelde kullanılan bazı parametreler deneysel verilerden elde edilmiştir.

Guo ve Ma [93] anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonları ve metanol geçişi, yakıtın gözenekli tabakadan katalizör tabakasına difüzyonu ve yakıt kanallarındaki akışı karakterize eden iki boyutlu bir model sunmuşlardır. Fakat araştırmacılar y boyunca transportu ihmal ettikleri için aslında model tek boyutlu olmaktadır. Model sonuçları yapılan deney sonuçları ile uygunluk içinde (özellikle akım yoğunluğunun 0,01 A/cm^2'den büyük olma durumlarında) olduğu gösterilmiştir.

Garcia ve ark. [94] anotta metanol oksidasyon aşamaları, difüzyon ve metanol geçişi nedeniyle katotta oluşan metanol oksidasyonu ve verim düşümünü içeren bir model geliştirmiştir. Bu modelde kullanılan bazı kinetik ve difüzyon parametreleri için deneysel verilerden faydalanılarak bağıntılar elde edilmiştir. Bu nedenle yarı-analitik olarak da değerlendirilebilir.

4.1.2. Yarı Analitik Modeller

Yarı analitik modeller temel prensiplerden elde edilen diferansiyel denklemle ile ampirik bağıntıları birleştiren çalışmalardır. Basit ve kolay çözümleri ve fazla bilgisayar zamanı gerektirmemeleri bu modellerin en önemli avantajlarıdır. Fakat modellerde kullanılan ampirik bağıntılar sadece deneyin yapıldığı koşulları kapsaması ve genel olmaması nedeniyle bu modeller her türlü probleme uygulanamamaktadır.

Literatürde bu kapsamda sınırlı çalışma vardır. Kauren ve Skou [95] hem oksijen indirgenmesi hem de metanol oksidasyonu içeren bir matematiksel model geliştirmiş ve bu modelin çözümünden elde edilen sonuçlar metanol oksidasyonu durumunda oksijenin indirgenmesi için gereken akımın düştüğünü göstermiştir.

Sundmacher ve ark. [96] geliştirdikleri yarı analitik model ile DMYP de metanolun sürekli verilmesi yerine belli zaman aralığında verilmesinin voltajı artırdığını ve üretilen güç değişmemekle beraber metanol kullanımının azalabileceğini göstermişlerdir.

Simouglou ve ark. [97-98] istatistik metotlarını kullanarak yarı-ampirik bir model geliştirmiştir. Model yakıt pilin dinamik davranışının incelenmesinde kullanılmıştır. Argyropoulos ve ark. [99] DMYP'nin voltaj-akım karakteristiğini tahmin etmek için yarı-ampirik bir model geliştirmiştir. Bu modelde metanol oksidasyon ve oksijen indirgenme kinetiği etkin kütle transport katsayısı ile birleştirilmiştir. Fakat araştırmacıların elde ettikleri nümerik sonuçlarla yaptıkları deneysel sonuçlar birbirine uygunluk göstermemiştir. Dohle ve Wipperman [100] DMYP'nin polarizasyon eğrisi ve metanol geçişini incelemek için bir model sunmuştur. Bu modeldeki parametrelerin birçoğunun bağıntıları araştırmacıların yaptıkları deneysel verilerden elde edilmiştir.

4.1.3. Mekanistik Modeller

Mekanistik modeller genel olarak temel prensiplerden (maddenin korunumu, momentum korunumu, enerjinin korunumu, şarjın korunumu vb) hareket edilerek çıkarılan diferansiyel denklemlerden oluşan modellerdir. DMFC konusunda bu

kapsamda çalışmalar ilk olarak Scott ve ark. [101] ile Kulikovsky ve ark. [102] tarafından yapılmıştır.

Özellikle ticari CFD programlarının sağladığı kolaylıklar mekanistik modellerin kullanımını artırmıştır. Mekanistik modellerde DMYP tek bir çözüm alanı (single domain) olarak ele alınabildiği gibi her bir eleman (akış kanalları, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası, membran vb) ayrı ayrı ele alınabilmektedir.

Tek alan yaklaşımının en önemli avantajı sistemi oluşturan alt bölgeler arasında sınır şartı yazma zorunluluğunun olmamasıdır. Bu hem işlemleri hem de çözümü kolaylaştırmaktadır. Fakat çoklu-alan çözümünün yakıt pili fiziğini daha iyi yansıtacağı ve elde edilecek sonuçların gerçeği daha iyi yansıtacağı açıktır.

Literatürde diferansiyel formda transport denklemlerini çözen mekanistik modellerin çoğu tek boyutlu ve yakıt pili boyunca birçok fiziksel olayları incelemektedir. Fakat yine literatürde birçok iki ve üç boyutlu çalışmalarda bulunmaktadır. Baxter ve ark. [103] anot katalizör tabakasını göz önüne alarak DMYP ler için tek boyutlu bir matematiksel model geliştirmiştir. Bu modelde açığa çıkan CO_2 gazının sıvı içinde çözündüğü kabul ederek olayı tek fazlı problem olarak ele almışlardır. Akımın korunumu ilkesinden başlayarak geliştirdiği 2 boyutlu model ile Kulikovsky [104] yakıt kanalları civarında metanolun taşınımında en etken faktörün basınç gradyenti olduğunu göstermiştir. Aktif tabaka ve membranda difüzyonun etkin olduğu ve akım toplayıcının bazı bölgelerinde metanole aç bölgeler oluşabildiği gösterilmiştir.

Krewer ve ark. [105] DMYP anot bölgesi için 3 boyutlu bir matematiksel model geliştirmiş ve burada oluşan karbondioksitin bekleme zamanının performansa etkilerini incelemiştir. Bu çalışmada ayrıca anot bölgesinde konsantrasyon dağılımı da incelenmiş ve elde edilen nümerik sonuçların deneysel sonuçlarla uygunluk gösterdiği bulunmuştur.

DMYP de meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ekzotermik olduğu için reaksiyon sırasında önemli ölçüde ısı da açığa çıkmaktadır. Bu nedenle üretilen ısı, çalışma sıcaklığı membranın dayanım aralığında tutulabilmesi için ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Ayrıca ortaya çıkan ısı lokal sıcaklık gradyentine yol

açabilmektedir. Sıcaklık göz önüne alındığında literatürdeki matematiksel modelleme çalışmalarını sıcaklığın dikkate alınmadığı izotermal ve enerji denklemlerinin de çözüldüğü izotermal olmayan modeller olarak da sınıflandırmak mümkün olmaktadır. Argyropoulus ve ark. [106-107] tek boyutlu ısı etkisini de dikkate alan bir model geliştirmiştir. Bu model ile yakıt ve oksijen debisi ve giriş sıcaklıkları, basınç, akım yoğunluğu gibi birçok parametrenin etkisini incelemek ve hücre boyunca sıcaklık dağılımını incelemek mümkün olmaktadır.

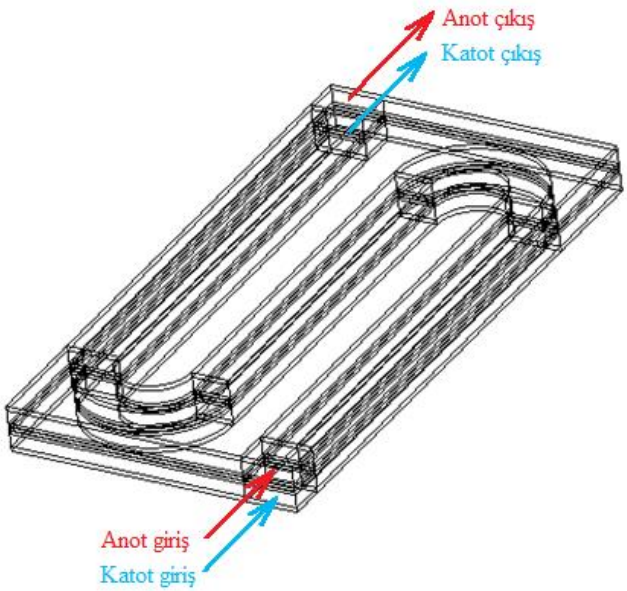
Shultz ve Sundmacher [108] enerji denklemini de içeren zamana bağlı tek boyutlu bir model geliştirmiş ve bu modelde çoklu-ortam için çözülmüştür. Bu nedenle gözenekli bölgede kütle taşınımı Stefan-Maxwell denklemi ile karakterize edilmiştir. Model aynı araştırmacıların elde ettikleri deneysel sonuçlarla büyük uygunluk göstermiştir.

İlk doğrudan metanollü yakıt pili modelleme çalışmalarında sadece tek faz düşünüldüğü anlaşılmaktadır. Bu çalışmalarda ya ikinci faz hiç hesaba katılmamış veya metanolun gaz fazında sisteme beslendiği düşünülmüştür. Örneğin Dohle ve ark. [109] geliştirdiği tek boyutlu matematiksel modelde sisteme metanolun buhar fazında verilmesi durumunu incelemiştir. Kulikovsky ve ark [102-104] ise geliştirdiği modeli PEM için düşünmüş fakat gaz fazda metanol verilmesi durumlarını da incelemiştir. Wang ve Savinell [110] anotta meydana gelen kimyasal reaksiyon ve transport mekanizması için makro-homojen bir model geliştirerek anot katalizör tabakasının yapısının sistem performansına etkisini araştırmışlardır. Nordlund ve Lindbergh [111] gözenekli yapının performans üzerindeki etkilerini nümerik ve deneysel olarak incelemiştir. Fakat matematiksel modelde çıkan CO_2 gazının tamamen sıvı faz içinde eridiği kabul edilmiştir. Divisek ve ark. [112] kılcallık etkisini de göz önüne alarak iki fazlı ve iki boyutlu bir model geliştirmiştir. Murqia ve ark. [113] katalizör difüzyon tabakaları ve membran için tek boyutlu ve iki fazlı bir model geliştirmiştir. Son yıllarda DMYP modelleme çalışmalarında iki fazlı akışın daha fazla yer aldığı görülmektedir. Bu konuda yapılmış olan en kapsamlı çalışma olarak Wang ve Wang'ın [114] çalışması örnek verilebilir. Modelde anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar yanında hem gaz hem de sıvı fazının akış kanallarında konveksiyonla ve elektrot tabakalarında difüzyonla hareketleri de yer almaktadır. Çalışmada yakıt pili tek bir alan olarak ele alınmamış tüm bölgeler (akış kanalları, katalizör tabakaları, membran vb) için çözüm yapılmış ve bölgeler sınır şartları ile birleştirilmiştir. Model, ayrıca metanol geçişi

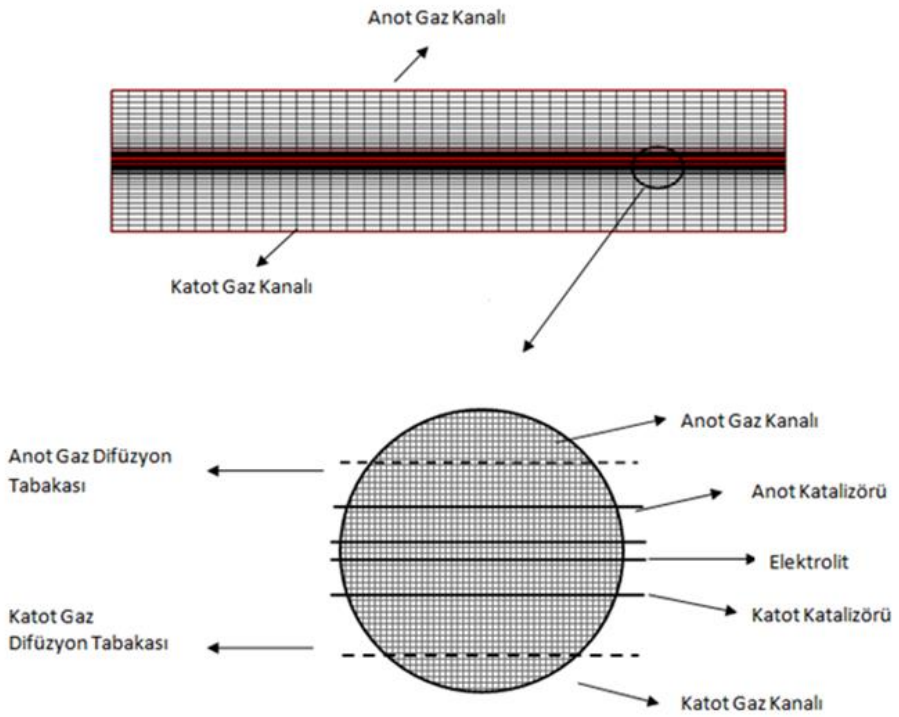
nedeniyle katotta meydana gelen istenmeyen reaksiyonları da içermektedir. Bu çalışma her ne kadar literatürdeki en kapsamlı iki fazlı akış çalışması olmasına rağmen ikinci faz direk olarak ayrı bir faz olarak ele alınmamış ve ikinci faz termodinamik dengeden hesaplanmıştır. Sıvı fazın CO_2 ile doymuş olduğu kabul edilmiştir.

Mekanistik modellerin birçoğunda anottan katoda metanol geçişi göz önüne alınmıştır. Bu çalışmaların bazılarında anottan katoda geçen metanolun katotta tamamen kullanıldığı kabul edilmektedir [109, 102-103]. Wang ve Wang [114]ise katot tarafın geçen metanol için reaksiyon mekanizmasını ilave ettiği için meydana gelecek reaksiyon miktarı reaksiyon kinetiği ile sınırlı kalmaktadır. Wang ve Wang [114] metanol geçişinde etkin olan mekanizmaların difüzyon, elektro-osmoz ve basınç gradyentinden kaynaklanan konveksiyon olduğunu analiz etmiş ve bu mekanizmaların tümünü modele dahil etmiştir. Dolayısıyla bu uç mekanizma ayrı ayrı etkin olabildiği gibi tüm mekanizmaların etkin olduğu durumlarda olabilmektedir. Örneğin çok düşük akım yoğunluklarında ve açık devre potansiyelinde metanol geçişi tamamen difüzyon ağırlıklı olmaktadır. Fakat yüksek akım yoğunluklarında hem difüzyon hem de elektro-osmoz etkin olduğu gösterilmiştir.

4.2. Matematiksel Model



(a)



(b)

Şekil 4.1 Doğrudan Metanollu Yakıt Pilinin şematik görünümü (a) Geometri (b) Hücre Detayları

4.2.1. Geçerli Denklemler

DMYP yakıt pilinde meydana gelenakış, kütle transferi ve elektrokimyasal olayları karakterize eden denklemler süreklilik, momentum, kütlenin korunumu ve Butler-Volmer denklemleridir. Yakıt pili Şekil 4.1'den görüldüğü gibi akış kanalları ve gözenekli anot ve katot difüzyon tabakası, katalizör tabakaları membrandan oluşmaktadır. Kanal boyutları deneysel düzenekte kullanılan hücredeki kanallarle aynı olacak şekilde seçilmiştir. Literatürdeki birçok çalışmada her bir bölge için ayrı denklem çıkarılmıştır. Bu metotta her bir tabaka sınırında sınır şartları tanımlaması ve çok sayıda diferansiyel denklemin simültane çözülmesi gerekmektedir. Bu durum hem işlemleri karmaşık hale getirmekte hem de çözüm zamanını uzatmaktadır. Bu çalışmada her bir bölgeyi ayrı ayrı ele almak yerine tüm yakıt pili tek bir çözüm bölgesi olarak ele alınmış farklı bölgelerdeki gözeneklilik ve bölgeye ait özel fiziksel olaylar kaynak terimi ile ifade edilmiştir.

Bu çalışmada aşağıdaki kabuller yapılmıştır;

1. Isotermal durum. Hücre sıcaklığı sabit ve hücrenin her tarafında uniform olarak kabul edilmiştir. Bu kabulle elektrokimyasal reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısı ihmal edilmiştir.
2. Katalizör ve gaz difüzyon tabakalarının homojen ve izotropik olduğu kabul edilmiştir.
3. Metanol su ile homojen bir karışım oluşturduğu kabul edilmiş ve anotta reaksiyon sonucu metanol azalması ile meydana gelen yoğunluk değişimi ihmal edilmiştir.

Bu kabullerle beraber DMYP yakıt pilinde tüm bölgelerde geçerli olacak denklemler;

Süreklilik Denklemi

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w) \tag{43}$$

Karışım parametreleri ρ, ρu ve ρv, sıvı ve gaz fazlarının özellikleri göz önüne alınarak hesaplanmıştır.

$$\rho u = \rho_l u_l + \rho_g u_g \tag{44}$$

$$\rho v = \rho_l v_l + \rho_g v_g \tag{45}$$

$$\rho w = \rho_l w_l + \rho_g w_g \tag{46}$$

$$\rho = \rho_l s + \rho_g (1-s) \tag{47}$$

s sıvı miktarını ifade etmekte ve (47) bağıntısındaki denklem ile hesaplanmıştır.

Momentum Denklemleri

x-momentum

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho uv) = -\frac{\partial p}{dx} + \frac{\partial}{\partial x}(\mu \frac{\partial u}{dx}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu \frac{\partial u}{dy}) + S_u \tag{48}$$

y-momentum

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho vu)+\frac{\partial}{\partial y}(\rho v^2)+\frac{\partial}{\partial z}(\rho vw)=-\frac{\partial p}{dy}+\frac{\partial}{\partial x}(\mu\frac{\partial v}{dx})+\frac{\partial}{\partial y}(\mu\frac{\partial v}{dy})+\frac{\partial}{\partial z}(\mu\frac{\partial v}{dz})+S_v \tag{49}$$

z- momentum

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho wu)+\frac{\partial}{\partial y}(\rho wv)+\frac{\partial}{\partial z}(\rho w^2)=-\frac{\partial p}{dz}+\frac{\partial}{\partial x}(\mu\frac{\partial w}{dx})+\frac{\partial}{\partial y}(\mu\frac{\partial w}{dy})+\frac{\partial}{\partial z}(\mu\frac{\partial w}{dz})+S_w \tag{50}$$

Bu denklemde S_u, S_v ve S_w momentum kaynak terimleri olup

$$S_u=-\frac{\mu}{K}\varepsilon u+\frac{\varepsilon\mu}{K}\frac{n_d M}{\rho}\frac{I_e}{F} \tag{51}$$

$$S_v=-\frac{\mu}{K}\varepsilon v-\rho g \tag{52}$$

$$Sw=-\frac{\mu}{K}\varepsilon w \tag{53}$$

bağıntıları ile hesaplanmaktadır. Kaynak terimlerdeki birinci bağıntı gözenekli ortamdaki akışı (Darcy Kanunu), ikinci terim ise iyon hareketi ile sürüklenen akışkan hareketini ifade etmektedir. ε ortamın gözeneklilik katsayısı, M gözenekli bölgedeki akışkanların moleküler ağırlığını ifade etmekte ve

$$M=\sum_k X^k M^k \tag{54}$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. n_d ise sıvı karışımının sürüklenme katsayısıdır.

Maddenin Korunumu

İki fazlı karışım için maddenin korunumu kanunu

$$\frac{\partial}{\partial x}(\nu_\alpha\rho uC^k)+\frac{\partial}{\partial y}(\nu_\alpha\rho vC^k)+\frac{\partial}{\partial z}(\nu_\alpha\rho wC^k)=\frac{\partial}{\partial x}(\rho D^k\frac{\partial C^k}{\partial x})+\frac{\partial}{\partial y}(\rho D^k\frac{\partial^2 C^k}{\partial y^2})+\frac{\partial}{\partial z}(\rho D^k\frac{\partial^2 C^k}{\partial z^2})+\dot{m}^k \tag{55}$$

Bu denklemde C^k k maddesinin konsantrasyonunu, ν_α taşınım düzeltme faktörünü, $\dot{m}^k$ kimyasal reaksiyon sonucu k maddesindeki artma veya azalmayı ifade etmektedir. Bu problemde C^k , CH_3OH, H_2O, CO_2 ve O_2 olmakta ve

$$C^k = \frac{\rho^k}{\rho} \tag{56}$$

$$\rho C^k = \rho_l C^k s + \rho_g C_g^k (l - s) \tag{57}$$

$$C_l^k = \frac{\rho_L^k}{\rho_L} \ , \ C_g^k = \frac{\rho_g^k}{\rho_g} \tag{58}$$

bağıntılarıyla hesaplanmaktadır. ν_α taşınım düzeltme faktörü ;

$$\nu_\alpha = \frac{\rho(\lambda_l C_l^k + \lambda_g C_g^k)}{\rho_l s C_l^k + \rho_g (l - s) C_g^k} \tag{59}$$

bağıntısıyla hesaplanmaktadır.

λ_l ve λ_g göreceli mobilite olarak tanımlanmakta ve

$$\lambda_L = \frac{K_{rL} / V_L}{K_{rL} / V_L + K_{rg} / V_g} \tag{60}$$

$$\lambda_g = 1 - \lambda_L \tag{61}$$

bağıntılarıyla hesaplanmaktadır.

Madde korunumu denklemindeki son terim elektrokimyasal reaksiyon nedeniyle kaynak terimini ifade etmekte ve reaksiyon sonucu madde oluşumu veya kullanımına göre pozitif veya negatif değerler olabilmektedir.

Anot katalizör tabakasında metanol oksidasyon reaksiyonu meydana gelmekte ve karbondioksit ve elektrik akımı (I) meydana gelmektedir. Fakat katot tarafında aynı anda iki elektrokimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Oksijenin indirgenmesi ve membrandan katota sızan metanolun oksidasyonu oksijen indirgeme reaksiyonu ile yakıt pili devresi tamamlanmaktadır. Katot tarafında ayrıca sızıntı metanolun oksidasyonu nedeniyle parazitik akım (Ip) meydana gelmektedir. $\dot{m}$ kaynak terimi

Anot katalizör tabakasında

$$\dot{m} = \frac{Mk}{F}\frac{S_{R1}^{K}}{n_{R1}} I \tag{62}$$

katot katalizör tabakasında

$$\dot{m} = [\frac{S_{R3}^{K}}{n_{R1}} Ip + \frac{S_{R1}^{K}}{n_{R2}} (I + Ip) \tag{63}$$

diğer yerlerde

$\dot{m} = 0$

değerini almaktadır. Parazitik metanol akım yoğunluğu sızıntı metanol miktarına (j^{MeOH}) bağlı olarak

$$Ip = -\frac{6Fj^{MeOH}}{M^{MeOH}} \tag{64}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Sızıntı metanol miktarı da

$$j^{MeOH} = (\rho_L V_l C^{MeOH} - \rho_L D_{l,eff}^{MeOH} \frac{\partial C_l^{MeOH}}{\partial x}) \tag{65}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Bu bağıntıdaki birinci terim anot ve katot arasındaki basınç farkı nedeniyle geçen metanolu ikinci terim ise difüzyon ile geçen madde miktarı ifade etmektedir.

4.2.2. Denge Bağıntıları

Gaz-sıvı dengesi

DMYP çalışma sırasında anot tarafında hem gözenekli bölgede (gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakası) hemde akış kanallarında CO_2, H_2O ve CH_3OH aynı anda bulunmaktadır. Ara reaksiyon ürünü olarak ortaya çıkan OH, HO, CO, ve CH_2OH çok az miktarda olduğu için ihmal edilmiştir. Ara ürünler ayrıca hızlı elektrokimyasal

reaksiyon nedeniyle kararlı olmamakta kararlı bileşiklere (CO_2, H_2O) dönüşmektedirler. Gaz ve sıvı fazların bir arada bulunduğu yerlerde yerel termodinamik denge olduğu kabul edilmiştir.

Doymuş su buharının konsantrasyonu kısmı basınç ve sıcaklığa bağlı olarak

$$C_{g,doy}^{H_2O} = \frac{M^{H_2O} P_{doy,T}^{H_2O}}{\rho_g RT} \tag{66}$$

Bağıntısı ile hesaplanabilmektedir. Gaz yoğunluğu ideal gaz kanunundan

$$\rho_g = \frac{PM_{gaz}}{RT} \tag{67}$$

bağlantısı ile hesaplanmıştır.
Benzer olarak gaz fazındaki metanol konsantrasyonu da

$$C_{g,doy}^{MeOH} = \frac{M^{MeOH} P_{doy,T}^{MeOH}}{\rho_g RT} \tag{68}$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Metanol buharının doyma basıncı Henry kanunu ile

$$P_{doy,T}^{MeOH} = K_H^{MeOH} X_l^{MeOH} \tag{69}$$

hesaplanabilir. Bu bağıntıdaki X_l^{MeOH} sıvı metanolun mol oranı, K_H da Henry sabitidir. Henry sabiti ve X_l^{MeOH}

$$K_H^{MeOH} = 0.096 \exp(0.04511(T - 273)) \tag{70}$$

$$X_l^{MeOH} = \frac{M^{H_2O}}{M^{MeOH}} C_L^{MeOH} \tag{71}$$

Su ve metanol kısımları basınçları hesaplandıktan sonra gaz fazdaki karbondioksit konsantrasyonu

$$C_g^{CO_2} = \frac{M^{CO_2}(P - P_{doy,T}^{H_2O} - P_{doy,T}^{MeOH})}{\rho_g RT} \tag{72}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

Sıvı fazı içindeki karbondioksit miktarı doyma konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilebilir. Bu durumda

$$C_l^{CO_2} = C_{doy}^{CO_2} \tag{73}$$

eşitliği yazılabilir. Gözenekli ortamdaki sıvı miktarı

$$s = \frac{\rho_g^{CO_2} - C_g^{CO_2}}{\rho_L(C_l^{CO_2} - C^{CO_2}) + \rho_g(C - C_g^{CO_2})} \tag{74}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

$C^{CO_2} < C_{l,doy}^{CO_2}$ olması durumunda s=1 olmaktadır.

Katot tarafında oksijen ve azotun su içinde çözünmediği kabul edilmiştir. Bu durumda

$$C_l^{O_2} = C_l^{N_2} = 0 \text{ ve } C_l^{H_2O} = 1 \tag{75}$$

olarak alınmıştır.

Çalışma sıcaklığında buhar doyma basıncına ulaştığında yoğunlaşmaktadır. Doyma basıncı;

$$\log P_{doy} = -2.1794 + 0.02953T - 9.1837\times10^{-5}T^2 + 1.4454\times10^{-7}T^3 \tag{76}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

İki fazlı bölgede termodinamik denge kabul edilerek gaz fazı içinde su miktarı termodinamik dengeden;

$$C_g^{H_2O} = \frac{M^{H_2O}P_{doy}}{M_{gaz}P} \tag{77}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Katottaki sıvı miktarı ise

$$S = \frac{\rho C^{H_2O} - \rho_g C_g^{H_2O}}{\rho_L - \rho_g C_g^{H_2O}} \tag{78}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

4.2.3. Elektrokimyasal Kinetik

Anot ve katot katalizör tabakasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar genel olarak tek aşamada gerçekleşmekte katalizör yüzeyine absorbe olma ve birçok ara bileşik oluşumu gibi birçok kompleks aşamalarla gerçekleşmektedir. Bu nedenle meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonları temsil için yarı ampirik bağıntılar kullanılmaktadır. Bu bağıntılar sadece elektrokimyasal reaksiyon hızını içermekle kalmayıp aynı zamanda akış ve kütle transferini de içermektedirler. Bu çalışmada literatürde sıkça kullanılan Butler-Volmer bağıntısı kullanılmıştır.

Anot katalizör tabaka için Butler-Volmer bağıntısı,

$$I = i^o_{a,ref} \frac{C^{MeOH}}{C^{MeOH}_{ref}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_a \right) \right] \tag{79}$$

Katot katalizör tabaka için,

$$I + I^{MeOH} = i^o_{c,ref} \left[\frac{C^{O_2}}{C^{O_2}_{ref}} \right]^{0,5} \left[\exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_c \right) \right] \tag{80}$$

bu bağıntılarda η_a anot aşırı potansiyelini, η_c ise katot aşırı potansiyelini ifade etmektedir. Hem anot hem de katotta reaksiyonların meydana gelebilmesi için bir miktar aşırı potansiyel olması gerekmektedir. Anot aşırı potansiyeli anot ile membran arasındaki potansiyel farkı ($\eta_a = \varphi_a - \varphi_m$) katot aşırı potansiyeli de katot ile membran arasındaki potansiyel farkı ($\eta_c = \varphi_c - \varphi_m$) olarak hesaplanmıştır. I^{MeOH} ise metanol sızıntısı nedeniyle meydana gelen akımdır.

4.3. Sayısal Simülasyon

4.3.1. Sayısal Çözüm Metodu

Doğrudan metanol yakıt pili çalışma sırasındaki elektrik alanı, madde dağılımını, hız dağılımlarını karakterize eden lineer olmayan kısmi diferansiyel denklemler nümerik olarak çözülülmüştür. Bu denklemlerin çözümünde CFD-ACE+ paket programı kullanılmıştır. Bu program içinde zamana bağlı terim, taşınım ve difüzyon terimleri olan genel bir transport denklemini çözmektedir. Bu denklemde olmayan terimler Fortran 77 ile yazılan subroutinle ana programa eklenmektedir.

CFD-ACE programı genel olarak çözüm yapılacak olan bölge, kontrol hacim olarak adlandırılan bir çok küçük hücreye bölünmekte ve sonlu hacim tekniği tüm hücreler ile denklemler ayrı ayrı çözülmektedir. Matematiksel model bölümündeki denklemler genel olarak;

$$\nabla.\left(\rho\vec{V}\Phi\right) = \nabla.(\Gamma\nabla\Phi) + S_{\Phi} \tag{81}$$

Formatında yazılabilir.

Denklem (81) da eşitliğin solundaki terim taşınımı sağındaki terimlerde sırasıyla difüzyon ve kaynağı ifade etmektedir. Denklemdeki Φ (u,v,T,w,i) herhangi bir değişken parametreyi ifade etmektedir. Bu denklemin kontrol hacim boyunca integre edilmiştir:

$$\int_{\theta}\left(\nabla.\left(\rho\vec{V}\Phi\right)\right)d\theta = \int_{\theta}\left(\nabla.(\Gamma\nabla\Phi)\right)d\theta + \int_{\theta} S_{\Phi}\,d\theta \tag{82}$$

$$\int_{\theta}\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t}d\theta = \frac{\rho\Phi\theta - \rho^{0}\Phi^{0}\theta^{0}}{\Delta t} \tag{83}$$

halini alacaktır. θ hücre hacmini ifade etmektedir. Üst indis kullanılan semboller geçmişi göstermektedir. Denklem (82)deki taşınım terimi integre edilirse konşu hücrelerdeki Φ değerlerinin katsayıları cinsinden ifade edilebilmektedir;

$$\int_{\theta}\left(\nabla.\left(\rho\vec{V}\Phi\right)\right)d\theta = \int_{A}\left(\rho\Phi(\vec{V}.\vec{n})\right)dA = \sum_{e}(\rho_{e}\Phi_{e}V_{e}^{n})A_{e} = \sum_{e}C_{e}\Phi_{e} \tag{84}$$

Denklem (82)daki difüzyon terimi için integral açılırsa:

$$\int_{\theta}\left(\nabla.(\Gamma\nabla\Phi)\right)d\theta = \int_{A}\Gamma\nabla\Phi.\vec{n}dA = \sum_{e}\Gamma_{e}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_{e}A_{e} \tag{85}$$

Denklemdeki birim vektörler ise:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n} = \frac{1}{\vec{n}\vec{e}}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial n} - \vec{e}.\vec{\tau}\frac{\partial\Phi}{\partial\tau}\right) \tag{86}$$

halinde ifade edilebilir. Bu durumda (85) düzenlenirse:

$$\int_{\theta}\left(\nabla.(\Gamma\nabla\Phi)\right)d\theta = \sum_{e}\frac{\Gamma_{e}}{\vec{n}.\vec{e}}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial e}\right)_{e}A_{e} - \sum_{e}\frac{\vec{\tau}.e\Gamma_{e}}{\vec{n}.\vec{e}}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\tau}\right)_{e}A_{e} \tag{87}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial e}\right)_e = \frac{\Phi_E - \Phi_P}{\delta_{P,E}} \quad (88)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \tau}\right)_e = \frac{\Phi_{C2} - \Phi_{C1}}{\delta_{C2,C1}} \quad (89)$$

Denklem (87-88)teki $\delta_{P,E}$ ve $\delta_{C2,C1}$ sırası ile E ile P, ve C2 ile C1 arasındaki uzaklığı göstermektedir. Denklem (82)daki son terim olan kaynak terimi S^P negatif olmak üzere linerize edilirse:

$$S_\Phi = S^U + S^P \Phi \quad (90)$$

Burada gerek S^U gerekse de S^P Φ'nin fonksiyonudur ve Φ'nin son iterasyondaki değeri kullanılarak hesaplanmaktadır. Yukarıdaki kaynak terimi de benzer şekilde kontrol hacim boyunca integre edilirse:

$$\int_\theta S_\Phi \, d\theta = S_U + S_p \Phi_p \quad (91)$$

formunu almaktadır. Burada $S_p = S^P \theta$ ve $S_U = S^U \theta$ şeklindedir.

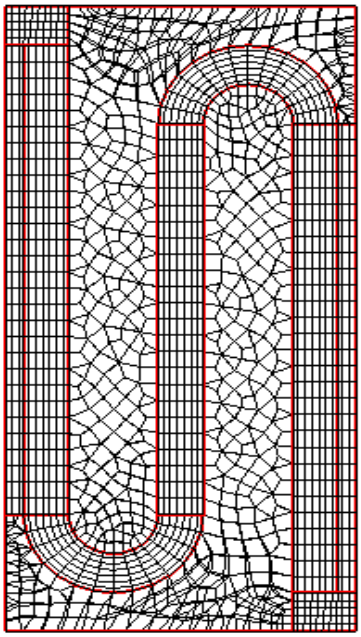
Bütün bu nümerik olarak integre edilen taşınım, difüzyon ve kaynak terimleri bir araya getirildiğinde ise aşağıdaki lineer denklem elde edilmektedir:

$$(a_p - S_p)\Phi_p = \sum_{nb} a_{nb} \Phi_{nb} + S_U \quad (92)$$

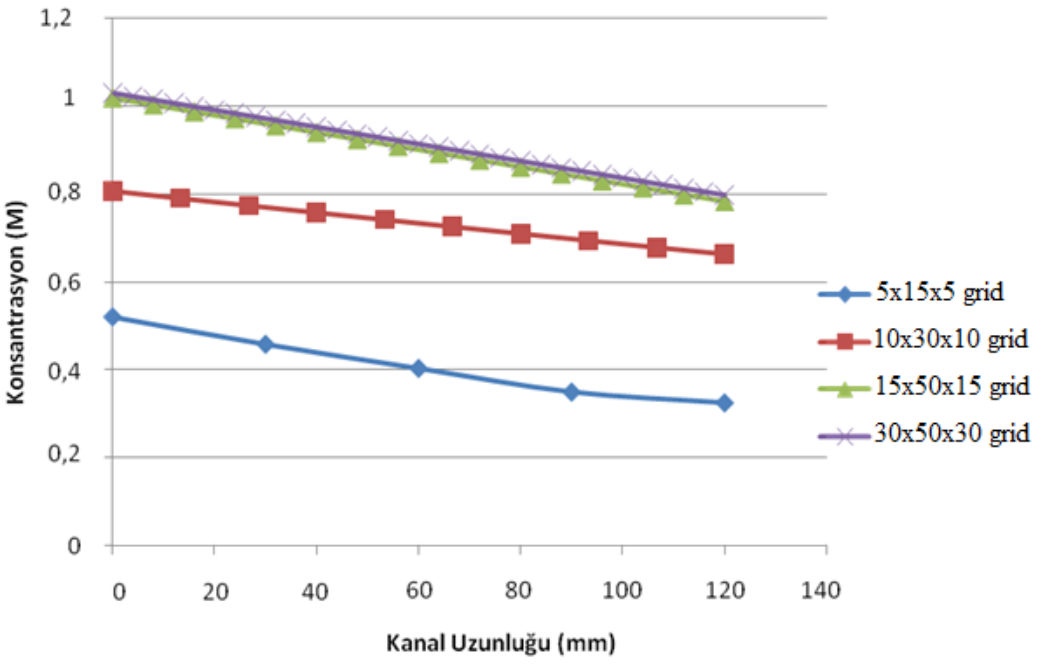
Denklemdeki nb alt indis komşu hücredeki değeri ifade ederken, a_{nb} link katsayısı olarak bilinmektedir. Denklem (92) sonlu fark denklemi (finite difference equation (FDE) olarak da adlandırılmaktadır. Bu formül bütün hücrelere uygulandığında lineer olmayan denklemler elde edilmektedir. Bu denklemler matrix dönüşümü ile dahi çözülememektedir. Bu sebeple iterasyon tekniği kullanmaktadır. Bu şekilde bir önceki iterasyon ile bulunan Φ sayesinde elde edilen link katsayıları kullanılarak FDE lineer hale getirilmektedir.

Şekil 4.2-a'da kullanılan grid yapısı gösterilmiştir. Kanallarda düzenli (structured) diğer yerlerde ise düzensiz (unstructured) grid yapısı kullanılmıştır. Sayısal olarak doğru sonuçlar x, y, z yönlerinde sırasıyla 50x50x50 grid ile elde edilmiştir. Bu grid sayısı 5x15x5, 10x30x10, 15x50x15, 30x50x30 grid miktarları denenerek elde edilmiştir. Şekil 4.2-b'de doğru grid sayısı için yapılan çalışmanın sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi grid sayısı arttıkça sonuçlar iyileşmekte fakat 15x50x15 grid miktarından sonra

sonuçlarda önemli bir değişme meydana gelmemektedir. Bu nedenle tüm sayısal çalışmalarda 50x50x50 grid sayısı kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.2 (a) Sayısal çözümlemede kullanılan grid yapısı (b) Grid sayısı doğrulama çalışması

4.3.2. Sınır Şartları

Tüm cidarlar katı cidar olup hızlar için kaymazlık şartı uygulanmıştır. Metanol, su, oksijen ve azot içinde cidarlardan madde geçişi olmadığı kabul edilmiştir. Elektriksel potansiyel için ise anot tarafı akım toplama plakalarına (en alt plaka)

$Ø_{anot}=0$

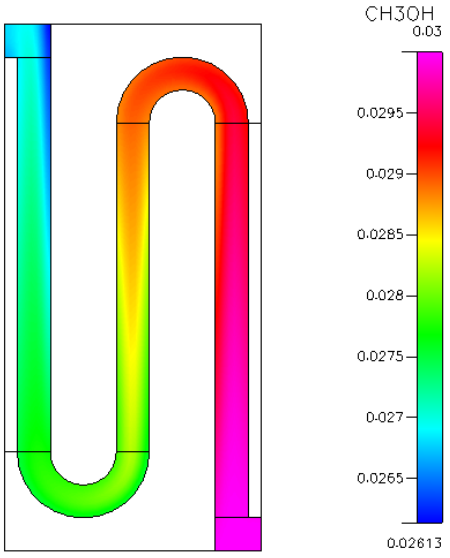
Katot tarafı akım toplama plakasınada (en üst plaka)

$Ø_{katot}=V_{çal}$

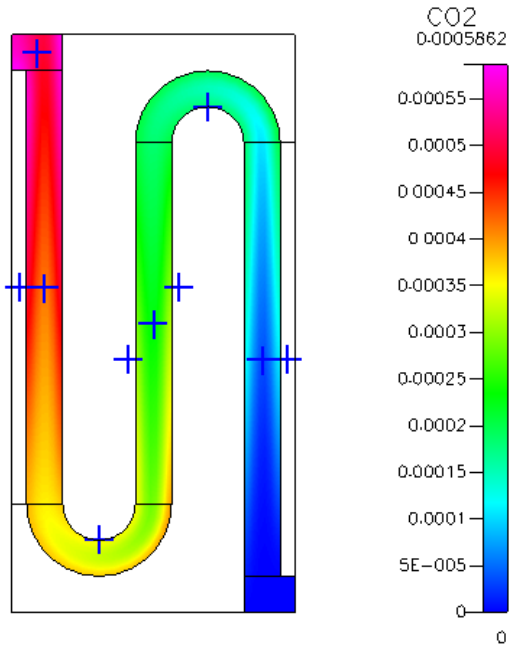
Çalışma voltajı set edilmiştir.

4.3.3. Sayısal Sonuçlar

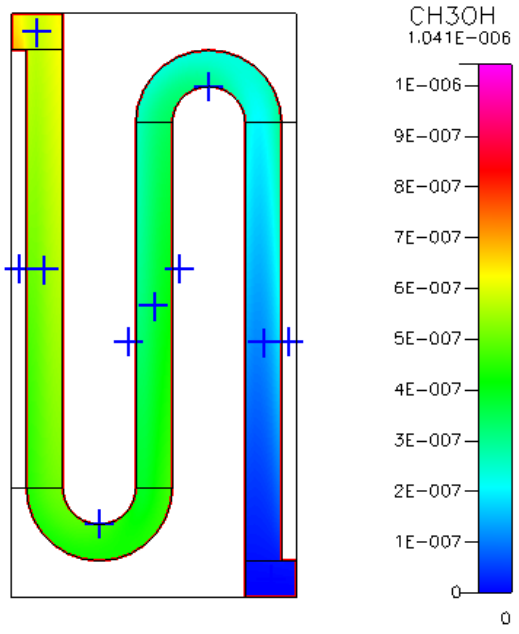
Membrandan metanol ve su geçişine izin veren matematiksel model CFD-ACE+ programı ile çözülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3-4.6'da verilmiştir.



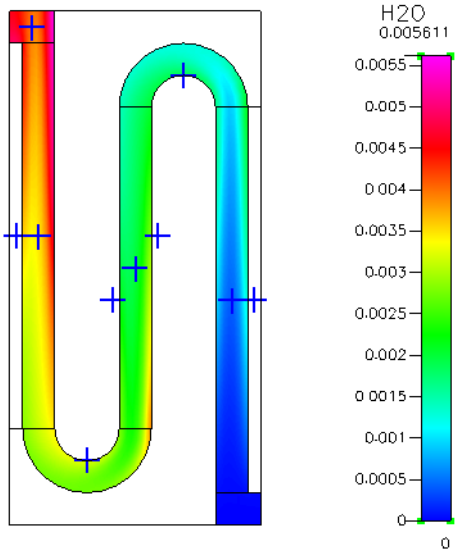
Şekil 4.3 Anot kanalı boyunca metanol dağılımı



Şekil 4.4 Anot kanalı boyunca CO_2 dağılımı



Şekil 4.5 Katoda geçen metanol miktarı



Şekil 4.6. Katottaki oluşan su miktarı

Şekil 4.3'de metanolun kanal boyunca dağılımı verilmiştir. Yakıt hücreye 1 Molar (ağırlıkça %3) olarak girmekte ve kanal boyunca elektrokimyasal reaksiyon sonucu kullanılmaktadır. İkinci kanalın çıkışında konsantrasyon %1,5 değerine düşmektedir. Metanol konsantrasyonunun akım toplama plakalarına bölgelerinde daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum akım toplama plakalarına yakın bölgelerde elektron iletimi ve buna bağlı olarakta elektrokimyasal reaksiyonların iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. Hesaplanan CO_2 gaz konsantrasyonu Şekil 4.4'de verilmiştir. Görüldüğü gibi kanal girişinde CO_2 konsantrasyonu 0 iken kanal boyunca metanolun kullanımı ile birlikte artmaktadır.

Şekil 4.5'de katot bölgesine geçen metanol miktarı verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi az miktarda olmasına rağmen katot bölgesinde anottan metanol geçmektedir. Katoda geçen metanol burada oksijenle direk reaksiyona girmekte ve yakıt performansını düşürmektedir.

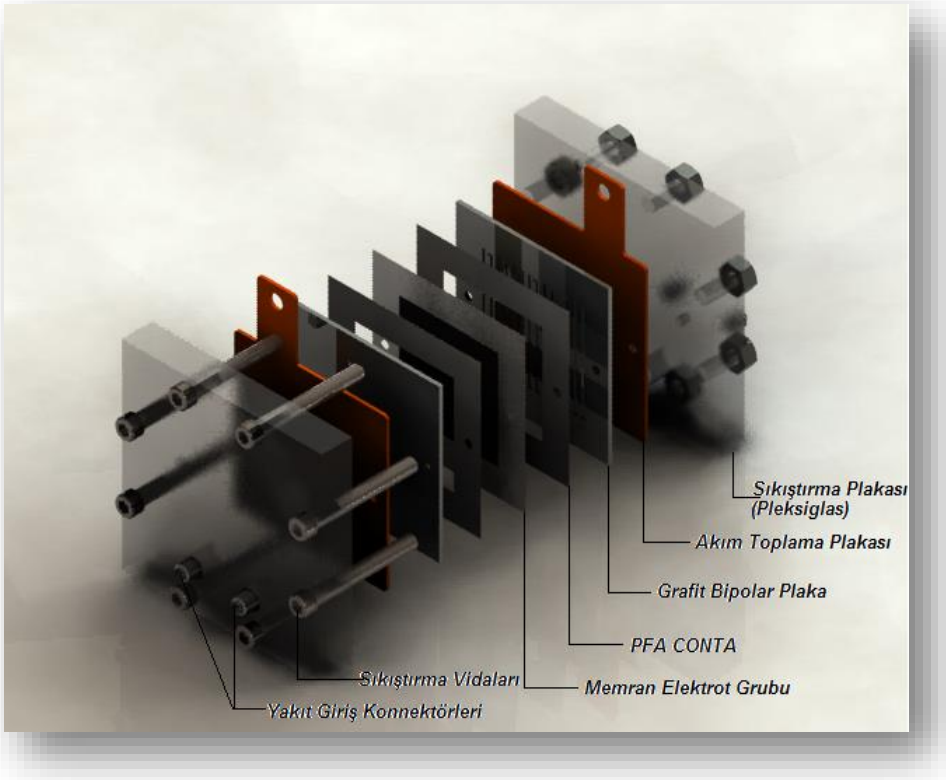
Şekil 4.6'da katot tarafında oluşan su konsantrasyonu verilmiştir. Katot bölgesindeki suyun önemli bir kısmı yakıt pili reaksiyonu (anot tarafından gelen H^+ ve katottaki oksijenin reaksiyonu) ile oluşmakta bir kısmıda anottan difüzyon ve elektro-ozmotik sürüklenme ile geçmektedir.

BÖLÜM V

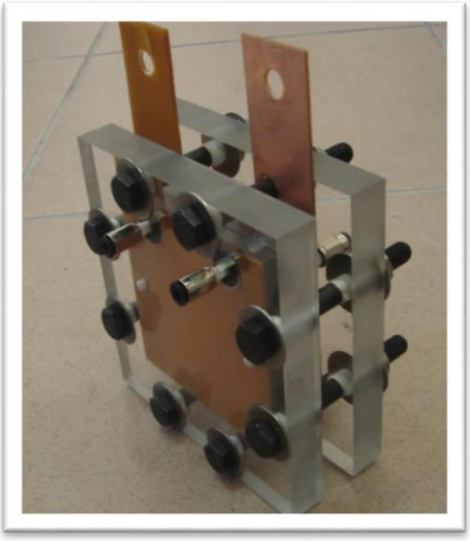
DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. DMYP Hücre Dizaynı ve İmalatı

Doğrudan metanolu yakıt pili hücresi Solid Works katı modelleme programı ile tasarlanmış ve Niğde üniversitesi mekanik atelyesi imkânlarıyla imal edilmiştir. Tasarımın detayları Şekil 5.1 ve Fotoğraf 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Yakıt pilinin şematik gösterimi

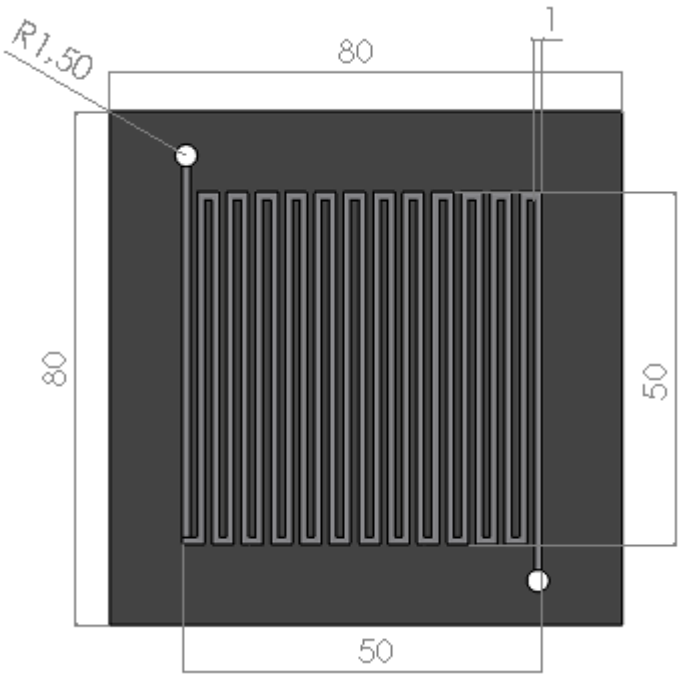


Fotoğraf 5.1 Tekli yakıt pili hücresi tasarımı ve imalatının montajlı hali

Sistem temel olarak membran elektrot grubu, grafit plakalar, sızdırmazlık elemanları, pleksi-glastan yapılmış son plaka, akım toplama plakaları ve sıkıştırmak için kullanılan cıvata-somunlardan oluşmaktadır.

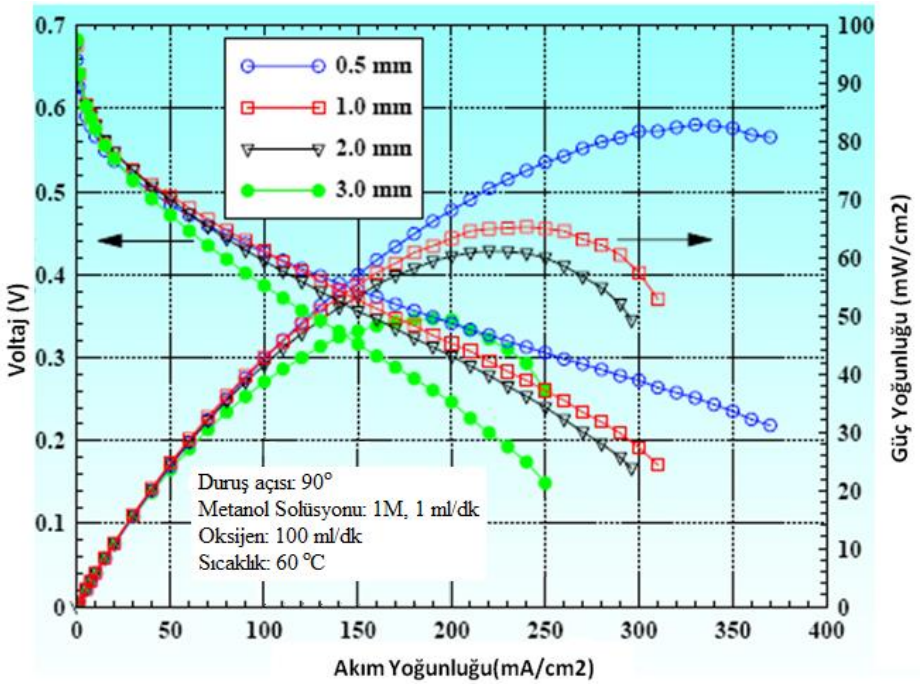
Yakıt hücresinde E-Tek firmasından alınan 125 µm kalınlığında Nafion 115 membran elektrot grubu kullanılmıştır. Membranın aktif alanı 5x5 cm^2 olup, anot tarafında PtRu, katot tarafında Pt Nafion membrana screen-printing metodu ile preslenerek elde edilmiştir.

Yakıt pilinin yapımında akış kanalı olarak Schunk firmasından temin edilmiş olan 6 mm kalınlığındaki grafit plaka kullanılmıştır. Bu plakalar hem metanol ve havanın yakıt pili içinde düzgün bir şekilde dağılmasını sağlarken aynı zamanda yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle elektrot yüzeylerinden akımın etkin bir şekilde toplanmasını sağlamaktadır. Grafit bipolar plakaların kanal dizaynı ve boyutları Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Anot ve katot tarafı çift serpentin kanallı olarak imal edilmiştir.



Şekil 5.2 Anot ve katot bipolar plakaların teknik boyutları

Grafit plakaların anot tarafının kanal genişliği 1 mm ve kanal derinliği 1 mm olarak imal edilmiştir. Chen ve ark. [115] yaptıkları çalışmada farklı kanal derinliklerinde doğrudan metanollu yakıt pilinin performanslarınıkarşılaştırmıştır. Bu karşılaştırma sonucuna göre 0,6 ile 1 mm arasındaki kanal derinliğinin ideal olduğu sonucuna varmıştır. Zhao [116] buna benzer kapsamlı çalışma yaparak Chen'in çalışmasına yakın sonuçlar elde etmiştir. Zhao'nun kanal derinliğine bağlı performans çalışması Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Farklı kanal derinliklerindki DMYP hücrelerinin performans karşılaştırması [116]

Her iki çalışmadan çıkarılan sonuca göre 0,5 mm ile 1 mm arasındaki kanal derinliği orta boyutlardaki doğrudan metanollu yakıt pilleri için uygun kanal derinlikleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Deneysel çalışmada kanal derinliği literatürdeki bulgulara uygun olarak 1 mm seçilmiştir.

Katot tarafındaki kanal genişliği havanın aşırı basınç oluşturmada ve raha geçiş sağlaması amacı ile genişliği 1mm derinliği ise 3 mm olarak imal edilmiştir [117]. Yakıt pili hücresi metrik 8 vida, somun ve pul yardımı ile 7 Nm torkunda sıkılarak birleştirilmiştir. Sıkıştırma plakası olarak 16 mm kalınlığında pleksiglas kullanılmıştır. Akım toplama plakası olarak yüzeyi bakır kaplı elektronik devre kartı kullanılmıştır. İletkenliği daha da arttırmak için bakır yüzeyler altın ile kaplanmıştır. Hücrede sızdırmazlığı sağlamak amacıyla E-TEK firmasından alınan 200µm PFA conta kullanılmıştır. Deneyde kullanılan yakıt pili hücresi Fotoğraf 5.1'de gösterilmiştir.

5.1.1. Yakıt Pili Test İstasyonu

Yakıt pilinin testinde Electrochem firmasının elektronik yükleyicili yakıt pili test istasyonu kullanılmıştır. Test istasyonu temel olarak biri gaz akışını kontrol eden diğeri de yakıt piline uygulanan yükü elektronik olarak ayarlayan iki üniteden oluşmaktadır. Her iki ünitede tamamen otomatik kontrollü olup bir bilgisayar yardımı ile kontrol edilmektedir.

5.1.1.1. Power Station&Compucell

Power Station™ (güç istasyonu) operasyon kontrollu, gaz yönetimi, nemlendirme ve sıcaklık kontrollerinin datalarını sağlayan bütünleşik laboratuar modülüdür. Bu sistemde;

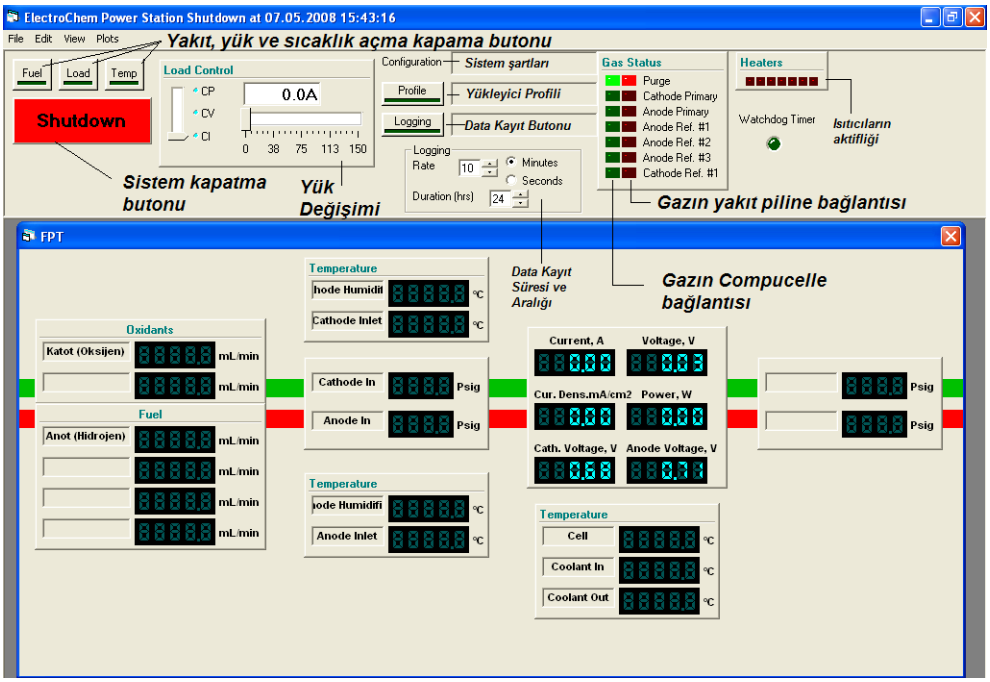
1. Güç istasyonu sistem kontrolu (ve yük)
2. Bir veya daha fazla gaz yönetim birimi
3. Ek opsiyonel parçalar
4. Bütünleşik güç istasyonu yazılımı bulunmaktadır.

Yakıt pili test istasyonunun genel görünümü Fotoğraf 5.2'de gösterilmiştir. Test istasyonu güç yönetimi için Power Station, fiziksel olayları yönetmek için (debi, basınç, sıcaklık) Compucell ünitesinden oluşmaktadır. Bu ünitelere veri girdi çıktısını sağlamak için bilgisayar ve yazılım kullanılmaktadır.

Power Station bilgisayara DT332, DT32X, DT300X ve IEEE-488 kabloları ile bağlanmıştır. Compucell ise Power Station'a bağlıdır. Test istasyonunun kontrolü visual basic ile yazılmış yazılım ile sağlanır. Bu yazılımın görünümü Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Fotoğraf 5.2 Yakıt pili test istasyonu

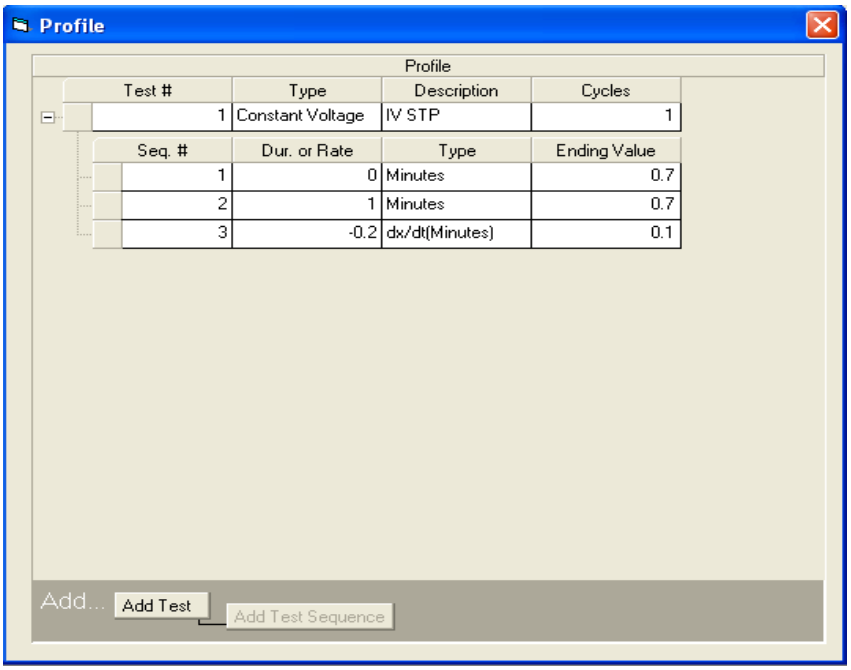


Şekil 5.4 Test İstasyonu Yazılımının genel görünümü

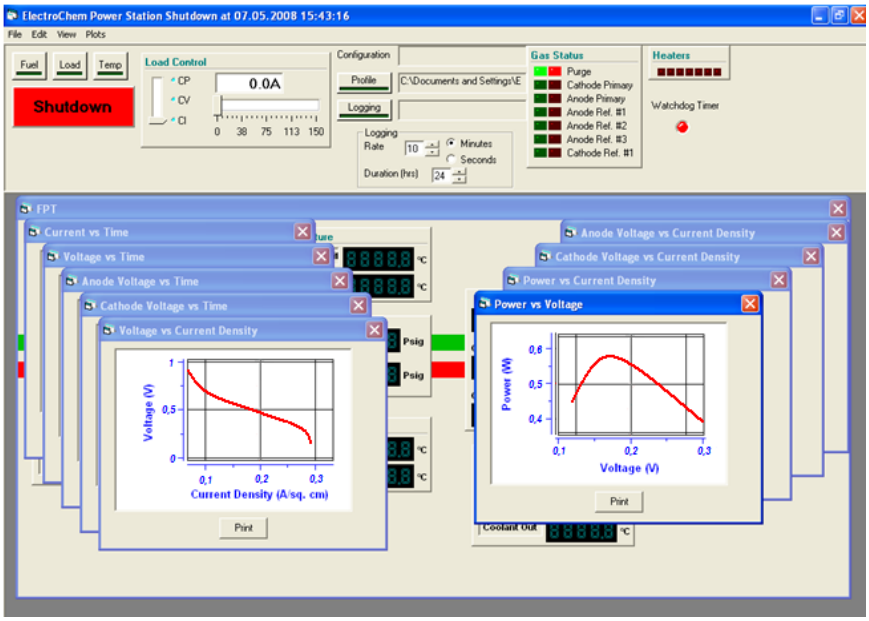
5.1.1.2. Yakıt pili test istasyonu çalışma prensibi

Yakıt pili test istasyonu hem potenstiostat (sabit voltaj) hem de galvonastat (sabit akım) modlarında çalışabilmektedir. Bir yakıt pilinde voltaj-akım-güç karakteristiklerini belirmek için sistemebelli aralıklarda yük uygulanmaktadır. Ohm kanunundan uygulanan yüke bağlı olarak voltaj ve akım belirlenmektedir. Yakıt pili test istasyonunun güç ünitesi (Power Station) uygulanması gereken bu yükü kullanıcının istediği bir profilde elektronik olarak uygulamaktadır. Profilde akımı, voltajı ve gücü sabit tutarak periyodik olarak artış ve azalış sağlamak mümkünüdür. Yazılımdaki profilin esnek olması yakıt pilini istenilen yük durumlarında çalıştırma avantajı sağlamıştır. Test istasyonun yazılım arayüzü input dosyası Şekil 5.5'de görülmektedir.

Şekil 5.5'de verilen profilde yakıt pili 0,7 voltta 1 dakika çalıştıktan sonra 0,1 volta kadar 0,2 volt/dakika hızla indirilmiştir. Yazılımda uygulanan profilin takibi için grafik modları bulunmaktadır. Şekil 5.6'da yazılımda sistem takibi için kullanılan grafikler gösterilmiştir (ayrıca grafik dataları txt formatında bilgisayara kayıt edilmektedir). Üretilen voltaj, akım, güç, sıcaklıklar, debiler zamana bağlı olarak aynı anda kayıt edilmektedir. Kaydedilen veriler programın veri kayıt özelliği kullanılarak datalar Excel gibi programlar ile grafik haline getirilebileceği gibi programın arayüzü kullanılarakda grafi çizdirilebilir (Şekil 5.6).



Şekil 5.5 Yazılımda kullanılan profilin genel görünümü



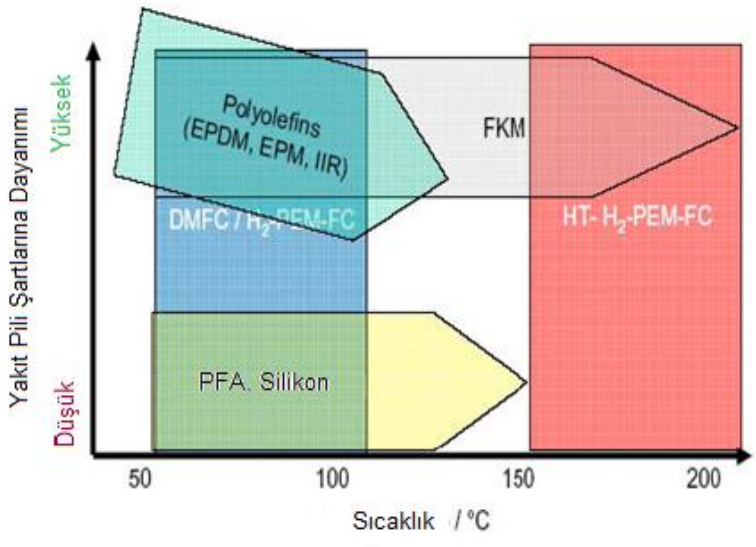
Şekil 5.6 Test istasyonu yazılım grafikleri

5.1.2. Deneysel Düzenek

Yakıt pillerinde hücre performansı kullanılan membran elektrot grubunun kalitesi, elektriksel ve mekanik kontak, akış kanalı dizaynı vb gibi bir çok parametreye bağlıdır. Literatürde bu parametrelerin etkisini araştıran birçok çalışma bulunmaktadır. Crowley [118] doğrudan metanolu yakıt pillerinde metalik bipolar plakalar ile grafit bipolar

plakayı karşılaştırmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda düşük sıcaklıklarda metalik bipolar plakanın, yüksek sıcaklıklarda ise grafit bipolar plakanın daha yüksek performanslı olduğunu gözlemlemiştir. Park ve ark. [117] DMYP'nin faklı hava debilerindeki performanslarını karşılaştırmıştır. Hava debisinin artışı ile performansın arttığını gözlemlemiştir. Ayrıca katottaki oluşan suyun uzaklaştırılması için farklı bir tasarım gerçekleştirmiştir. Chen ve ark. [115] doğrudan metanolu yakıt pili yığını geliştirerek farklı sıcaklıklarda, farklı metanol ve hava debilerinde, conta kalınlıklarında, gaz difüzyon tabakalarında ve metanol konsantrasyonlarında performansları karşılaştırmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda metanol debisinin artması yerine hava debisinin artmasının sistem performansını daha çok arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca normal karbon bezden yapılmış destek tabakasının teflon bezden yapılmış destek tabakasına göre daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Anot tarafında 1-0,6 mm arasındaki kanal derinliklerinin en iyi performansı sağladığını tesbit etmişlerdir.

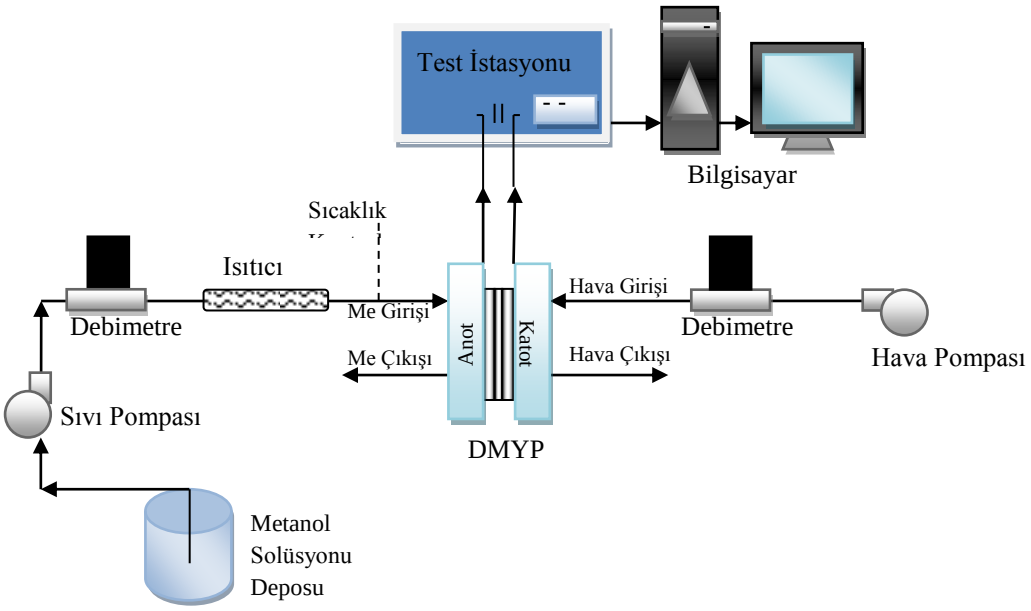
Yakıt pillerindeki çalışmaların artması ile beraber bazı malzemeler standart olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Yakıt pillerindeki karbon bezler membran üreticisi tarafından sıcak pres ile membrana bütünleşik olarak imal edilmesi ve conta kalınlıklarının ve malzemesinin membrana ve çalışma şartlarına göre (sıcaklık, basınç vb.) standartlaşması buna örnek olarak gösterilebilir. Şekil 5.7'de farklı yakıt pillerinde kullanılan conta malzemeleri şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi 100 C nin altında birçok sızdırmazlık malzemesi kullanılabilmektedir.



Şekil 5.7 Farklı yakıt pillerine göre conta malzemesi

Yakıt pilinde akımın etkin bir şekilde toplanabilmesi için bipolar plaka ile karbon difüzyon tabakası arasındaki temasın çok iyi olması gerekmektedir. Bu temas yakıt pilinin montaj basıncına ve conta malzemesi ile beraber conta kalınlığına bağlıdır. Aşırı sıkıştırma durumunda membranın gözenekliliği azalarak kütle transfer direnci artmakta ve buna bağlı olarak hücrenin performansı düşmektedir. İnce conta kullanımı durumunda sızdırmazlığı sağlamak için yakıt pili hücresi sıkıştırma basıncı arttırılmakta ve bu durumda karbon difüzyon tabakasına üzerine düşen yük çok fazla olmaktadır. Dolayısı ile sıkıştırma basıncını ve hücre performansını doğrudan etkileyen conta malzemesi ve kalınlığı önem arz etmektedir. Bu problemler göz önüne alınarak sistem performansı için optimum şartları sağlayan 200 µm kalınlığındaki PFA conta kullanılmıştır.

Deney için tasarlanan doğrudan metanolu yakıt pilinde kanal genişlikleri ve derinlikleri, bipolar plaka malzemesi ve conta kalınlıkları hassas bir şekilde seçilmiştir. Önceki tasarımlarda kullanılan bipolar plakalar titanyumdan yapılmış, membranlar gaz difüzyon tabakasından ayrı olarak imal edilmiştir. Bu dizayn ile yeterli performansa ulaşılamayınca titanyum bipolar plaka yerine elektrik iletkenliği çok yüksek grafit plaka kullanılmasına karar verilmiştir. Yakıt pili deney düzeneği basit ama hata oranı düşük olacak şekilde hassas olarak kurulmuştur.



Şekil 5.8 Deneysel Kurulum Diyagramı

Şekil 5.8'de deney akış diyagramı gösterilmiştir. Metanolun yüksek konsantrasyonlarda verilmesi anottan katota geçişi artırdığı için metanol konsantrasyonu bir tankta ayarlandıktan sonra yakıt piline debisi 0-1200 mL/dk ayarlanabilen bir pompa ile verilmektedir. Verilen debi elektronik debimetre ile ölçülerek kayıt edilmektedir. Metanol solüsyonu bir ön ısıtıcıdan geçirildikten sonra yakıt piline verilmektedir. Sisteme hava debisi 0-10000 mL/dk arasında ayarlanabilen bir kompresörden sağlanmaktadır. Hava debiside bilgisayar kontrollu bir debimetreden geçerek yakıt piline verilmektedir. Deneyler sırasında metanol, hava debileri, metanol giriş sıcaklığı, hücre sıcaklığı, hücre voltajı, akım değerleri ölçülerek bilgisayara kaydedilmiştir.

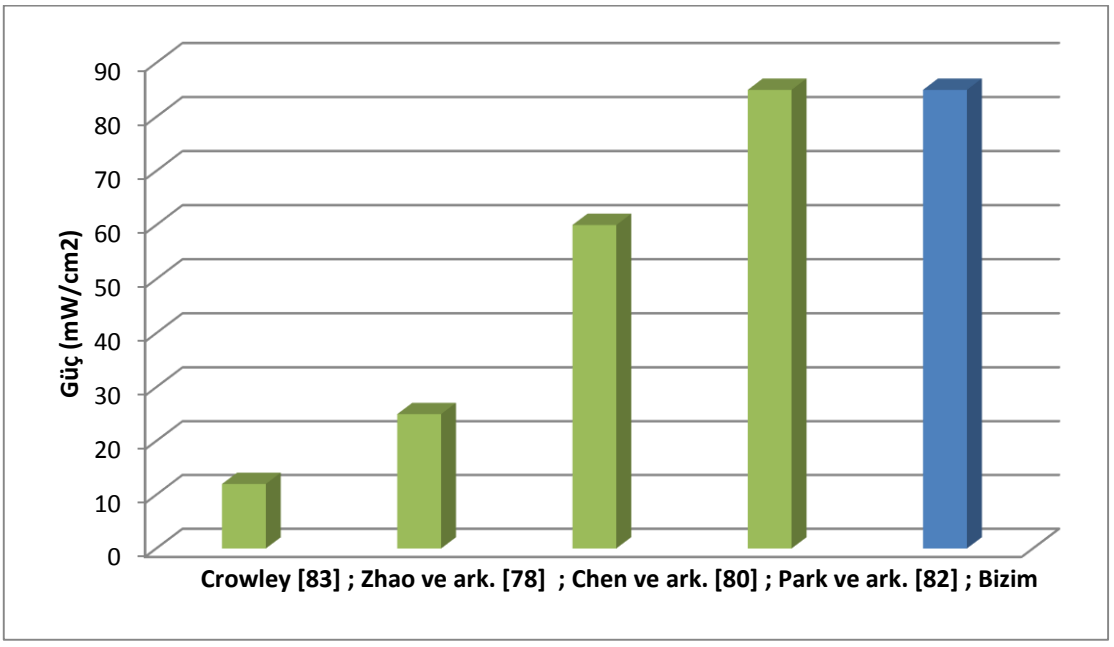
5.2. Performans Deneyi Sonuçları

Önceki bölümde detayları verilen proje kapsamında geliştirilen doğrudan metanolu yakıt hücresinin genel karakteristikleri ve çalışma parametrelerinin performansa etkileri geniş bir parametre aralığında incelenmiştir. Deneylerde yakıt pili membran elektrot grubunun zarar görmemesi için en düşük 0,1 volt'da çalıştırılmış bu nedenle konsantrasyon kayıp bölgesinin sadece başlangıç kısmı elde edilmiştir.

Kurulan deneysel düzenekle çalışma sıcaklığı, yakıt konsantrasyonu, yakıt ve hava debileri vb. gibi parametrelerin doğrudan metanolu yakıt pili performansı üzerindeki etkileri geniş bir parametre aralığında araştırılmıştır. Yapılan deneyler ve incelenen parametreler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Yapılan deneyler ve incelenen parametreler

Deney No	İncelenen Parametre	Metanol Sıcaklığı	Anot Debisi	Katot Debisi	Yakıt Konsantrasyonu
1	Sıcaklığın Etkisi	25 ºC	30 mL/dk	500 mL/dk	1 M
2		45 ºC			
3		75 ºC			
4	Konsantrasyonun Etkisi	25 ºC	30 mL/dk	500 mL/dk	1 M
5					2 M
6					3 M
7					4 M
8	Hava Debisinin Etkisi	25 ºC	30 mL/dk	250 mL/dk	1 M
9				500 mL/dk	
10				1000 mL/dk	
11	Metanol Debisinin Etkisi	25 ºC	8 mL/dk	500 mL/dk	1 M
12			30 mL/dk		
13			60 mL/dk		



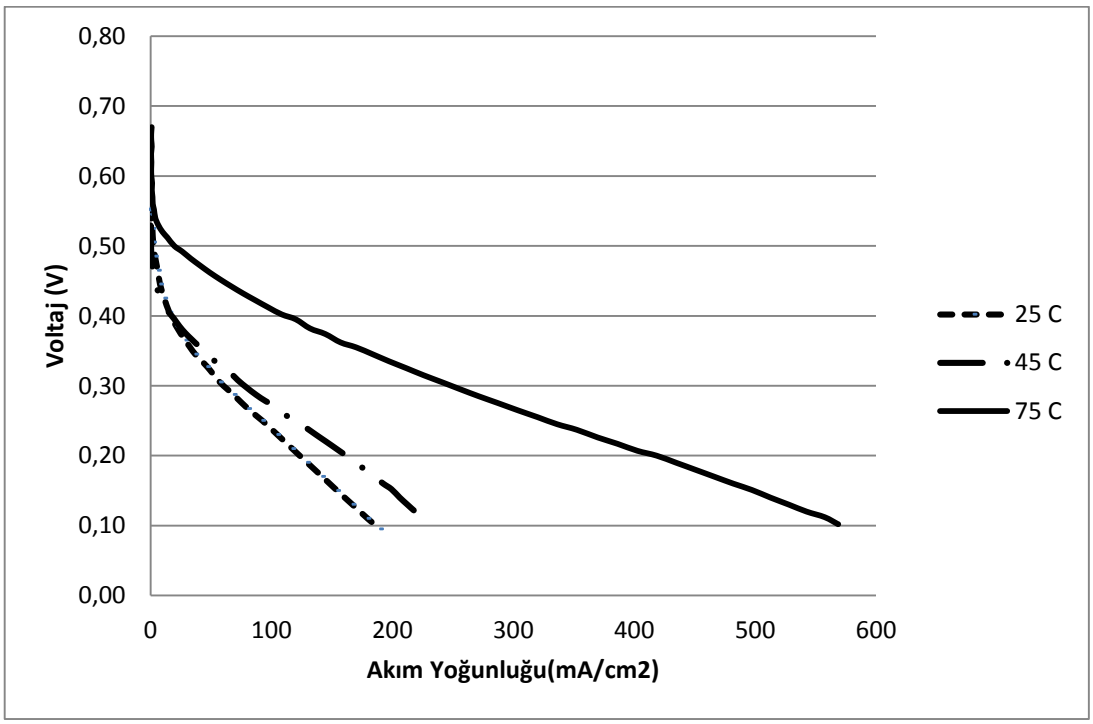
Şekil 5.9 Farklı DMYP çalışmalarında birim alandan elde edilen güç değerleri

Yapılan deney sonucunda ulaşılan gücün diğer çalışmalarla karşılaştırılmış hali Şekil 5.9'daki grafikte verilmiştir. Şekil 5.9'daki grafiğe göre Crowley [118] ve ark. 12 mW/cm^2, Zhao ve ark. [119] 25 mW/cm^2, Chen ve ark. [115] 60 mW/cm^2, Park ve ark. [117] 85 mW/cm^2 güç elde etmiştir. Bu çalışmada 75 ºC metanol sıcaklığında 85 mW/cm^2 güç sağlanmıştır.

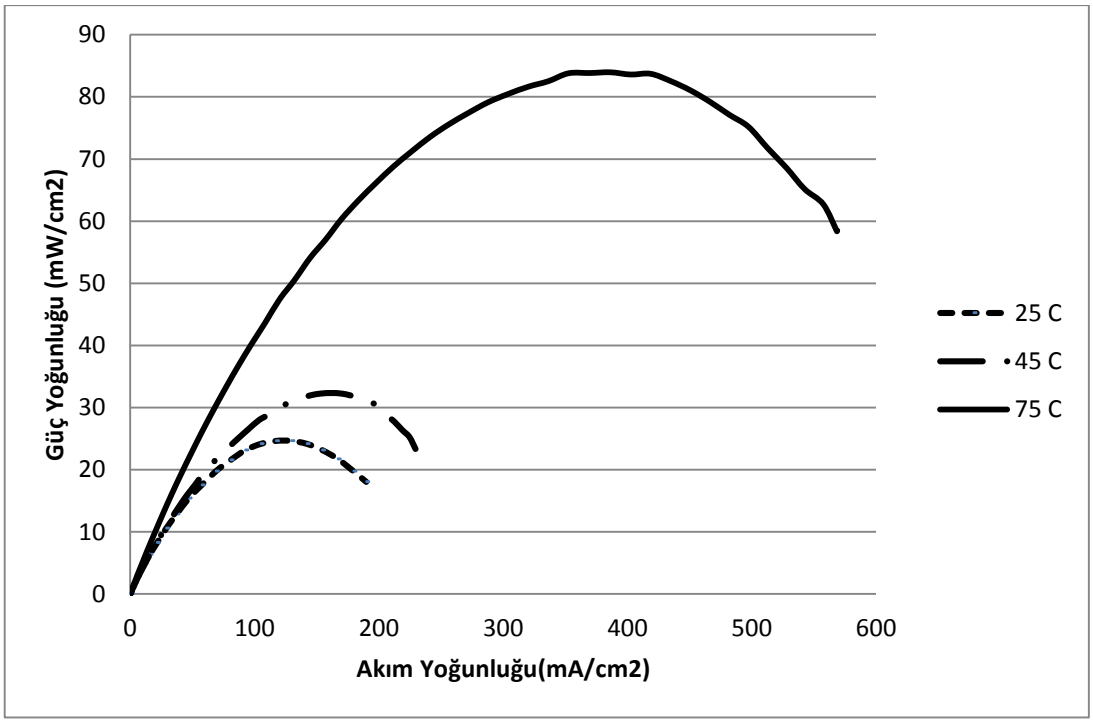
5.2.1. Metanol Sıcaklığının Etkisi

Metanol solüsyonunun anoda giriş sıcaklığının performansa etkisini araştırmak için metanol giriş sıcaklığı 25 ºC - 75 ºC arasında arttırılarak sistem daimi rejime ulaşınca V-I ve P-I grafikleri elde edilmiştir (Şekil 5.10 – 5.11). Bu deneylerde hava debisi 500 mL/dk ve metanol debisi 30 mL/dk'da sabit tutulmuştur. Şekil 5.10 ve 5.11'den sıcaklık arttıkça DMYP'nin performansının iyileştiği görülmektedir. Bu durum artan sıcaklıkla beraber reaksiyon hızının ve kinetiğinin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. Deneylerde Naifon membranın zarar görmemesi için 80 C üzerine çıkılmamıştır. Şekil 5.10'dan ayrıca aktivitasyon kayıplarının artan sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.

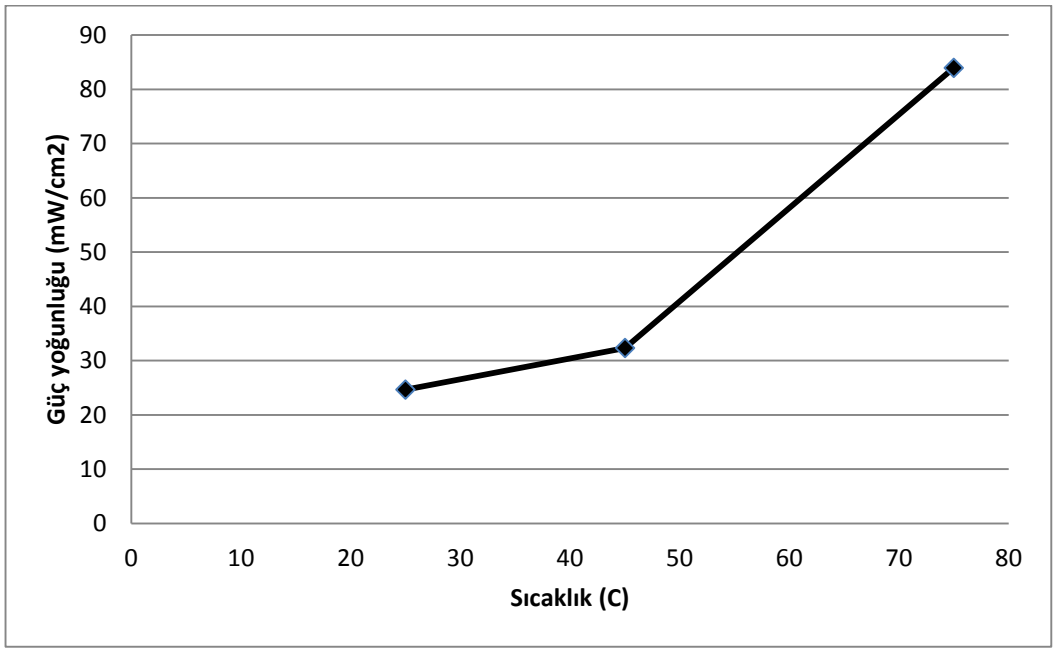
Şekil 5.12'de deneyleri yapılan çalışma sıcaklıklarında maksimum güç noktalarının sıcaklıkla değişimi çizilmiştir. Görüldüğü gibi güç sıcaklıkla lineer olarak artmıştır. 25 C'de maksimum 25 mW/cm^2 güç üretilirken 75 ºC'de güç 85 mW/cm^2'ye kadar çıkmıştır. Şekil 5.12'den artan sıcaklık elektrokimyasal kinetiğini de arttığı yüksek sıcaklıklarda tepkime hızıyla beraber performans da artmaktadır.



Şekil 5.10 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Voltaj karşılaştırılması; (30 mL/dk Me; 500 mL/dk Hava; 1M Me)



Şekil 5.11 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Güç karşılaştırılması; (30 mL/dk Me; 500 mL/dk Hava; 1M Me)

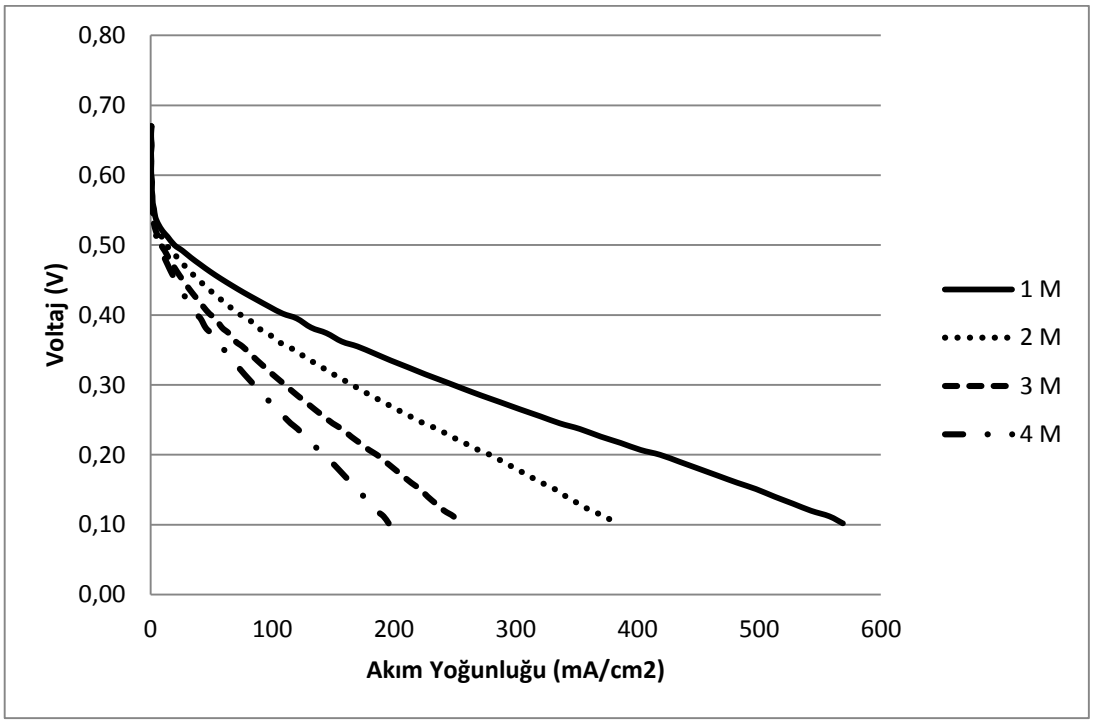


Şekil 5.12 Değişken Sıcaklıklarda Güç Piklerinin Değişimi

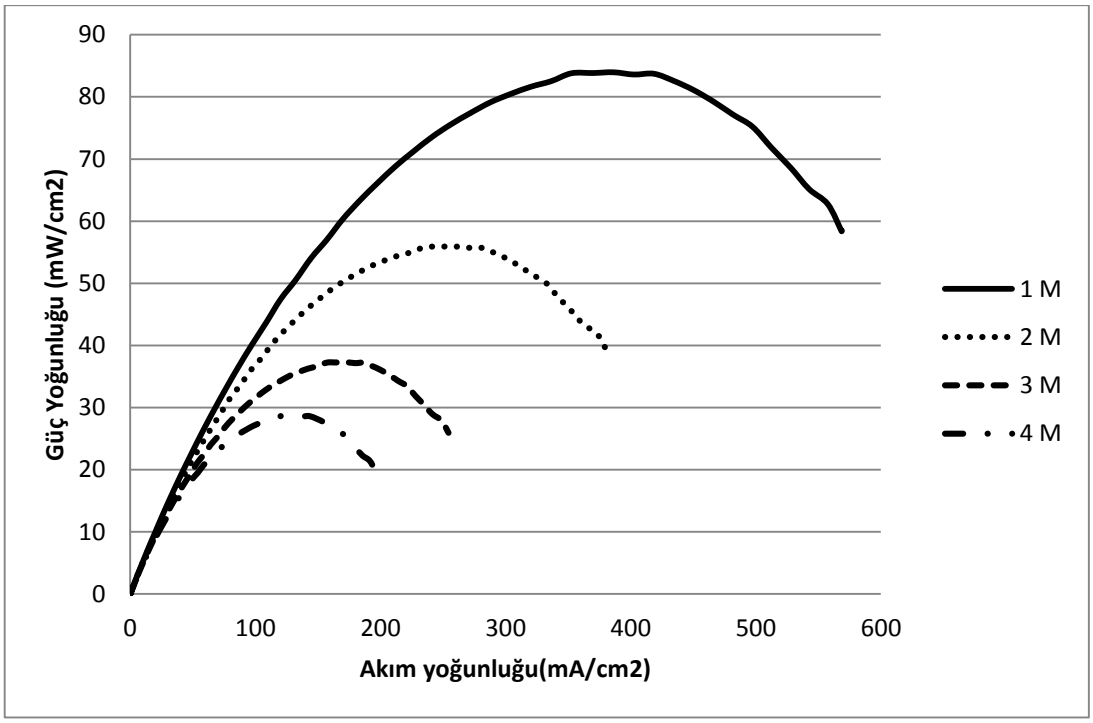
5.2.2. Metanol Konsantrasyonunun Etkisi

Doğrudan metanolu yakıt pillerinde performansı etkileyen en önemli parametrelerden biriside metanol solüsyonunun konsantrasyonudur. Bu çalışmada metanol molaritesi 1-4 arasında değiştirilerek V-I ve P-I eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.13-5.14). Bu deneylerde metanol solüsyonu giriş sıcaklığı 75 ^{o}C'de, metanol debisi 30 mL/dk ve hava debiside 500 mL/dk'da sabit tutulmuştur.

Şekil 5.13 ve 5.14'den metanol konsantrasyonu arttıkça performansın düştüğü görülmektedir. En yüksek performans 1 M konsantrasyonda elde edilmiştir. Literatürde de en iyi performanslar benzer konsantrasyonlarda elde edilmiştir.



Şekil 5.13 Değişken Metanol Konsantrasyonlarında Akım-Voltaj karşılaştırılması; (30 mL/dk Me; 500 mL/dk Hava; 75 ^{o}C)



Şekil 5.14 Değişken Metanol Konsantrasyonlarında Akım-Güç karşılaştırılması; (30 mL/dk Me; 500 mL/dk Hava; 75 ^{o}C)

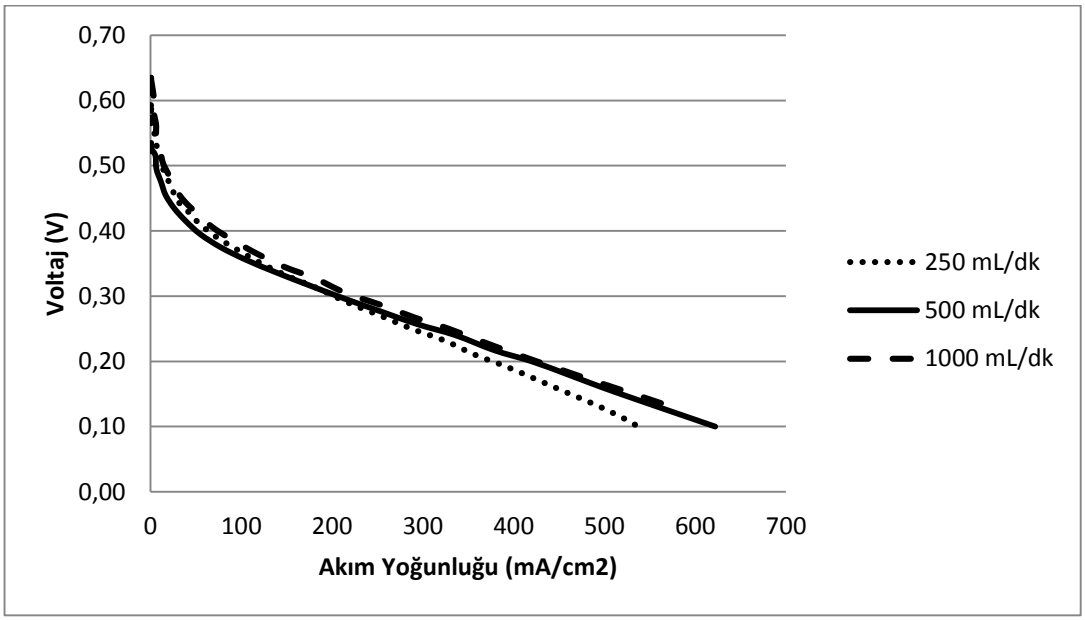
Artan metanol konsantrasyonu ile performans düşmesi yüksek konsantrasyonlarda anottan katota metanol geçişinin (cross-over) artması ile açıklanabilir. Anottan katota geçen fazla metanol havanın katalitik yüzeye temasını engelleyerek elektrokimyasal tepkimeyi azaltmaktadır. Ayrıca yüksek metanol konsantrasyonlarında katot tarafına geçen metanol lokal kısa devreye neden olduğu için parazitik kayıplar artmış ve açık devre potansiyeli düşmüştür. Şekil 5.15'de farklı konsantrasyonlarda alınan maksimum güç noktaları çizilmiştir. Görüldüğü gibi 1 molar konsantrasyonda 85 mW/cm^2 elde edilirken molarite 4'e çıkarılınca maksimum güç değeri 30 mW/cm^2'ye düşmektedir.



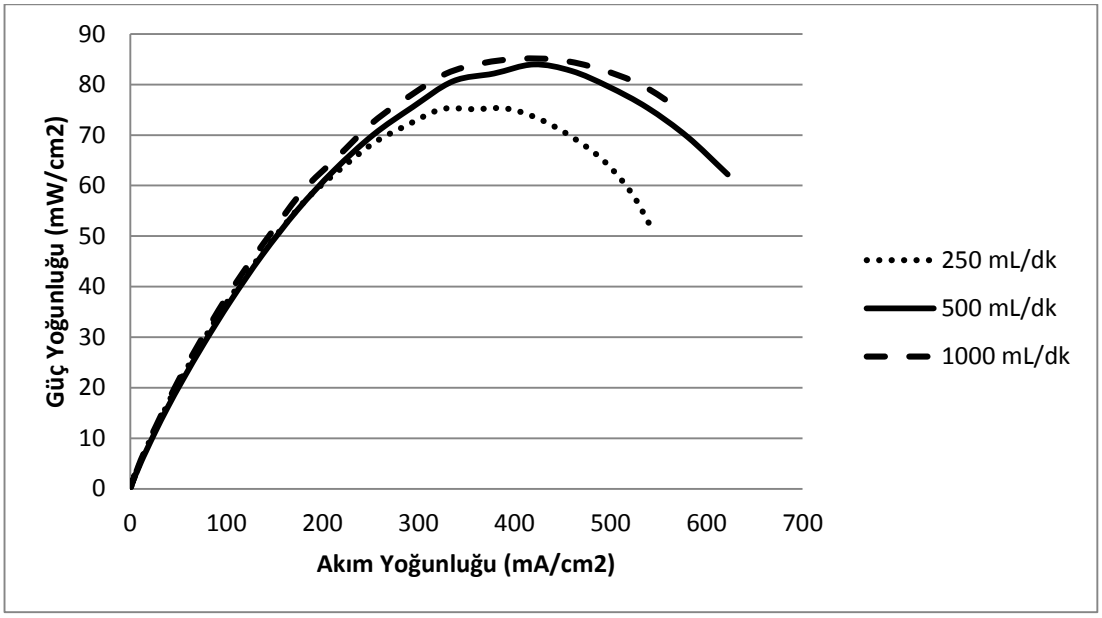
Şekil 5.15 Değişken Metanol Konsantrasyonlarında Güç Piklerinin Değişimi

5.2.3. Hava ve Metanol Solüsyonu Debisinin Etkisi

Şekil 5.16 ve 5.17'de doğrudan metanolu yakıt pili yığınının 1 M metanol solüsyonunda 75 ºC'de sabit 30 mL/dk metanol solüsyonu ile havanın değişik debilerdeki performans eğrileri karşılaştırılmıştır. Şekil 5.16 ve 5.17'de görüldüğü gibi hava debisi 250 mL/dk'dan 500 mL/dk'ya artırılınca güçte önemli bir artış meydana gelmiş fakat 500 mL/dk üzerindeki hava debilerinde güçte önemli bir artış gözlenmemektedir.

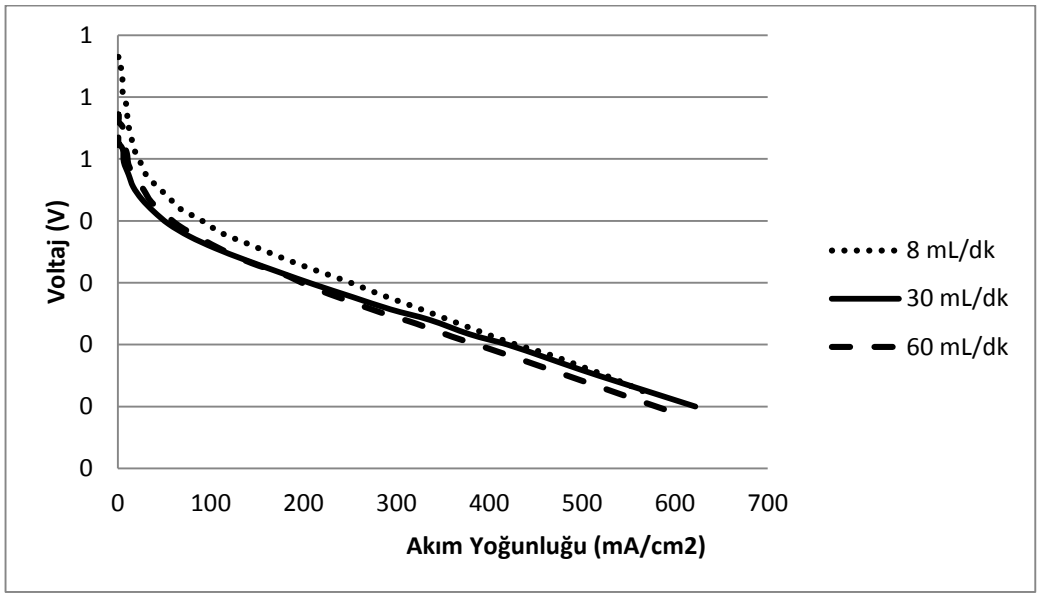


Şekil 5.16 Değişken Hava Debilerinde Akım-Voltaj karşılaştırılması; (75 C; 30mL/dk M; 1M Me)

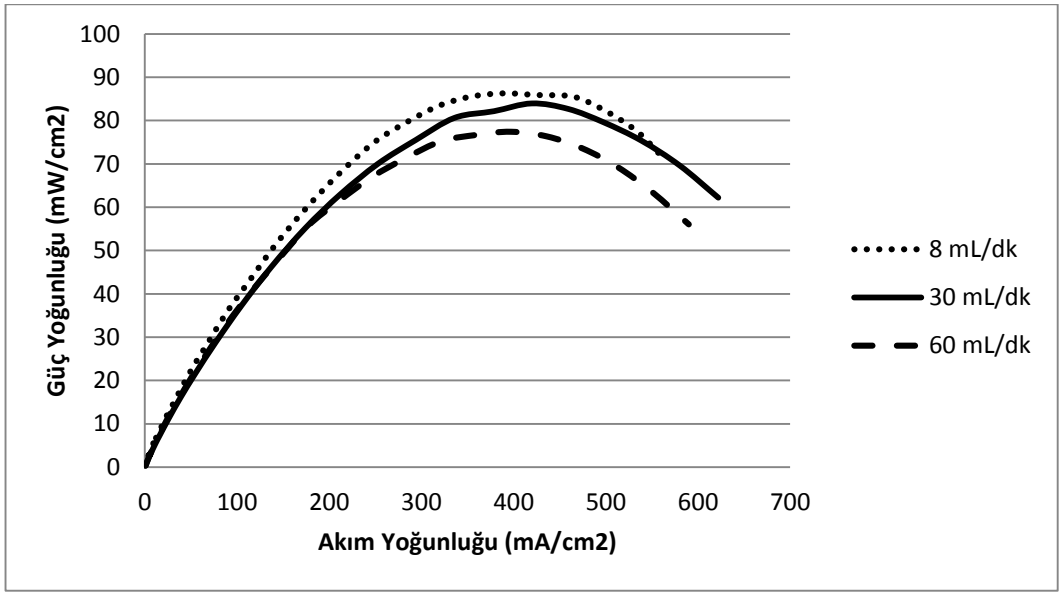


Şekil 5.17 Değişken Hava Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması; (75 C; 30mL/dk M; 1M Me)

Hava debisinin artışı ile performansın artması oksijenin gözenikli ortamdan katalizör yüzeyine ulaşması ve elektrokimyasal reaksiyonun iyileşmesi ile açıklanabilir. Fakat artan hava hızının kanal içindeki basıncın düşümünü arttıracağı ve daha fazla güç harcanacağı unutulmamalıdır



Şekil 5.18 Değişken Metanol Debilerinde Akım-Voltaj karşılaştırılması; (75 C; 500 mL/dk Hava; 1M Me)



Şekil 5.19 Değişken Metanol Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması; (75C; 500 mL/dk Hava; 1M Me)

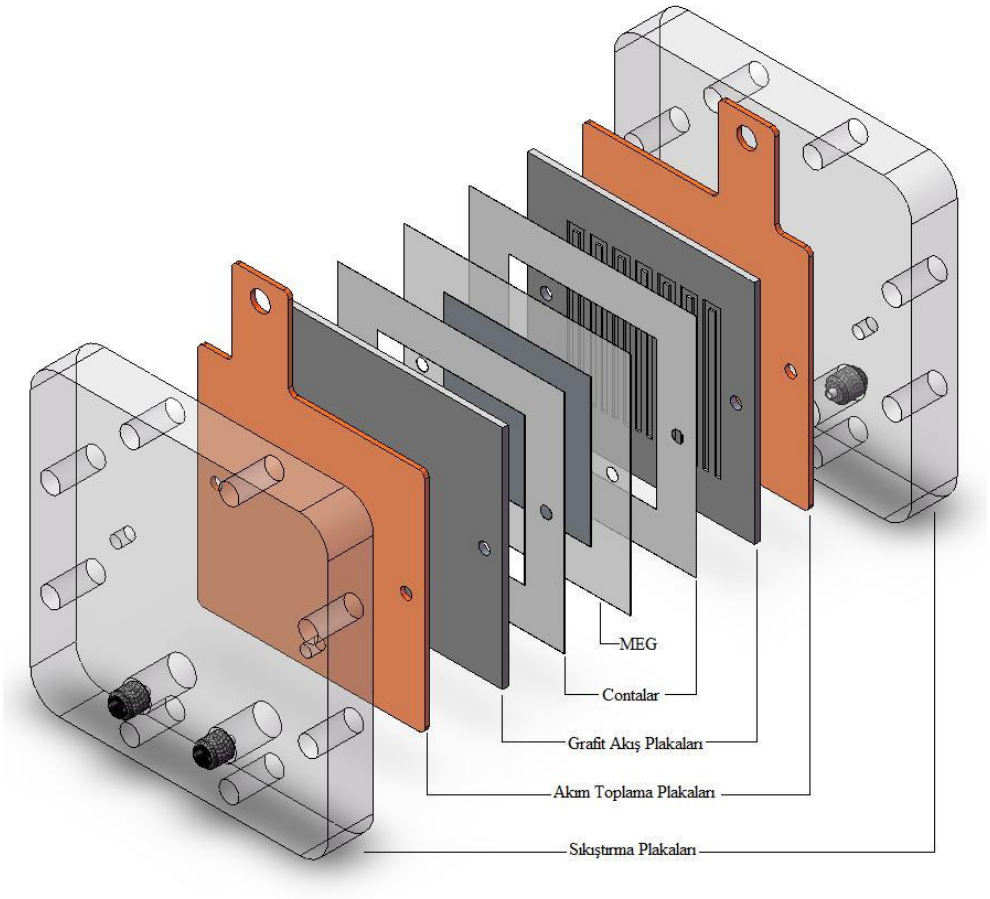
Şekil 5.18 ve 5.19'da metanol debisindeki değişimin performansa etkisi gösterilmiştir. Bu deneylerde hava debisi 500 mL/dk, metanol konsantrasyonu 1M ve anot giriş sıcaklığı 70 C'de sabit tutulmuştu ve metanol debisi 8 – 60 mL/dk arasında değiştirilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi metanol debisindeki değişim performansı önemli ölçüde etkilememektedir. Fakat yüksek metanol debilerinde performansın bir miktar düştüğü görülmektedir. Bu durum artan metanol debisi ile anottan katota metanol geçişinin artması ile açıklanabilir.

5.3. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Anot Konsantrasyon Dağılımı Ölçümleri

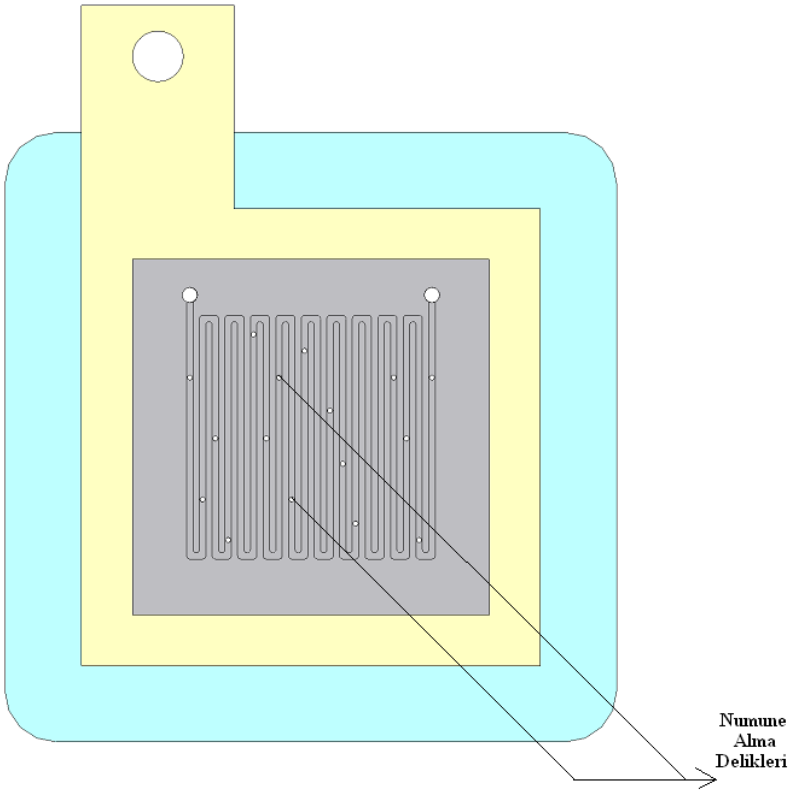
5.3.1. Konsantrasyon Dağılımı Ölçümleri İçin Geliştirilen DMYP Hücresi

Doğrudan metanollu yakıt pillerinde yerel metanol dağılımının belirlenmesi için geliştirilen hücrenin şematik şekli ve imalat sonrası görüntüsü Şekil 5.20 ve Fotoğraf 5.3'de verilmiştir. Hücreden ETEK firmasından satın alınan anot ve katotta 4 mg/cm^2 katalizör yüklü 25 cm^2 aktif alana sahip Nafion 117 membran kullanılmıştır. Bipolar plaka olarak 6 mm kalınlıkta grafit (Schunk) kullanılmıştır. Grafit diğer malzemelere göre yüksek elektrik iletkenliği akımı daha iyi iletmesi nedeniyle tercih edilmiştir. Akım toplayıcı olarak altın kaplı 1 mm kalınlıklı bakır plaka ve son plaka olarak da 10 mm

kalınlıklı pleksiglass kullanılmıştır. Grafit plaka üzerine akış kanalı olarak 0.75 mm derinliğinde, 1 mm genişliğinde ve 48 mm uzunluğunda 25 adet akış kanalı freze ile açılmıştır. Bu durumda plaka üzerinde 1 mm genişliğinde, 0.75 mm derinliğinde ve 48 mm uzunluğunda olmak üzere 26 adet akım toplama yüzeyi oluşmuştur. Sistemin kanal ve akım toplama yüzeylerinin genişliğinin küçültülmesi performans da artış sağlamıştır. Grafit plakanın kanal açılan ve membran elektrot yüzeylerine dokunan taraflarında akış alanı için 1200 mm^2 ve akım toplama içinde 1248 mm^2 lik alan olduğu hesaplanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.20 (a) Madde Dağılımı için geliştirlen DMYP'nin şematik resmi (b) Hücre üzerinde numune almak için açılan delikler



Fotoğraf 5.3 Hücrenin imalat sonrası görüntüsü

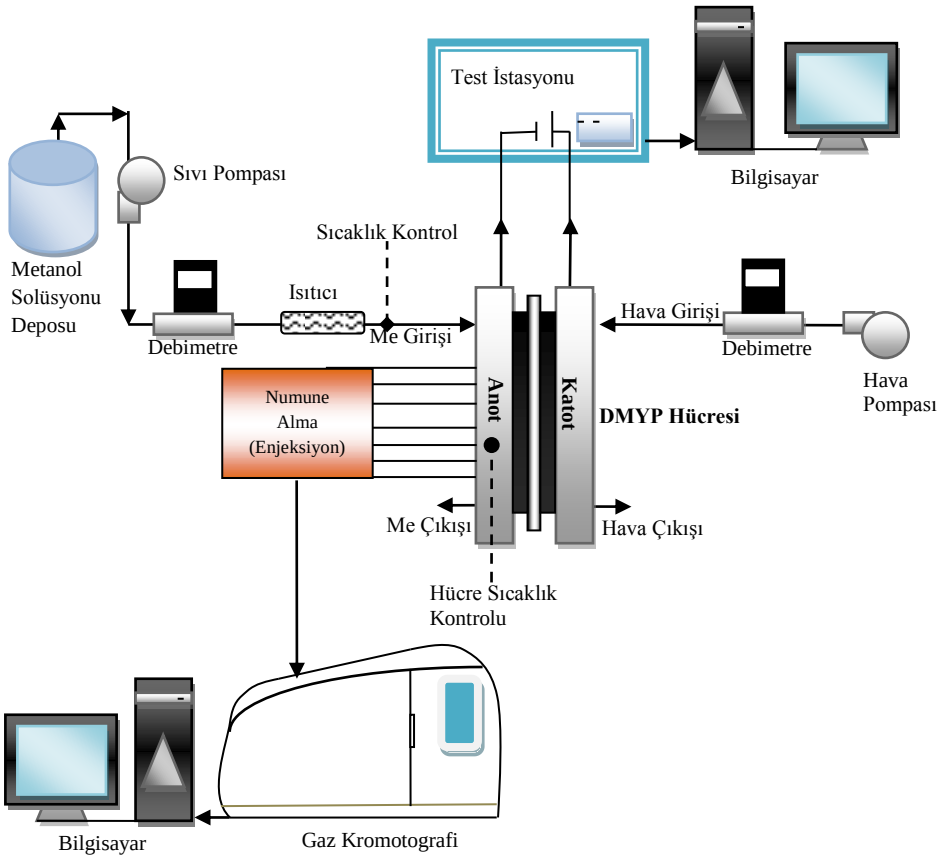
5.3.2 Konsantrasyon Dağılımı Ölçümü İçin Deney Düzeneği ve Yapılan Deneyler

Bu çalışmada doğrudan metanol yakıt pilinin çalışması sırasında anot bölgesinde madde dağılımını belirlemek için bir deney düzeneği geliştirilmiş ve madde dağılımı (metanol ve su konsantrasyonları) çalışma parametrelerine (sıcaklık, voltaj, akım yoğunluğu) bağlı olarak metanol ve su dağılımı ölçülmüştür.

Madde dağılımını belirlemek için geliştirilen yakıt hücresi Şekil 5.20'de gösterilmiştir. Yakıt hücresinin (Fotoğraf 5.3) anot tarafına 15 ayrı noktadan numune almak için delikler açılmıştır. Anot akım toplama plakası ve son plaka şırınga yerleştiğinde membran elektrot grubuna zarar vermeyecek kanalın orta noktasına gelecek şekilde dizayn edilmiştir.

Deneysel düzenek şematik olarak Şekil 5.21'de gösterilmiştir. Deneysel düzenek yakıt hücresi numuneleri almak için şırınga düzeneği, alınan numuneleri analiz ederek madde dağılımını ölçmek için modifiye edilmiş gaz kromotografi cihazı (Clarus 500, Perkin Elmer), yakıt pilinin karakteristiğini belirlemek için yakıt pili test istasyonu (Electrochem, Power Station), sıvı ve hava debilerini kontrol için elektronik kontrollü debi metreler (Alicat Scientific), hava kompresörü ve metanol pompasından oluşmaktadır. Yakıt piline gönderilen metanolün sıcaklığını ayarlamak için ayrıca anot girişi öncesine ısıtıcı yerleştirilmiş ve termo elemanlar yerleştirilerek giren yakıtın istenilen sıcaklıkta yakıt piline girmesi sağlanmıştır. Fotoğraf 5.4'de deney setinin fotoğrafı verilmiştir.

Deneyler 1,5 M sabit molarite de yapılmıştır. Deney sırasında sabit yakıt debisi ve molaritenin sağlanabilmesi için 3 litrelik bir behere yakıt hazırlanmıştır. Yakıt pili test istasyonu aracılığıyla istenilen çalışma voltajına set edilmiş hem anot girişi sıcaklığı hem de istenilen voltajdaki akım yoğunluğu daimi rejime gelene kadar beklenmiş ve numune alma işlemleri daimi rejimde gerçekleşmiştir. Alınan numuneler hiç bekletilmeden (metanolün buharlaşma tehlikesi göz önüne alınarak) gaz kromotografi cihazına analiz için gönderilmiştir.



Şekil 5.21 Deney Setinin Şematik Gösterimi

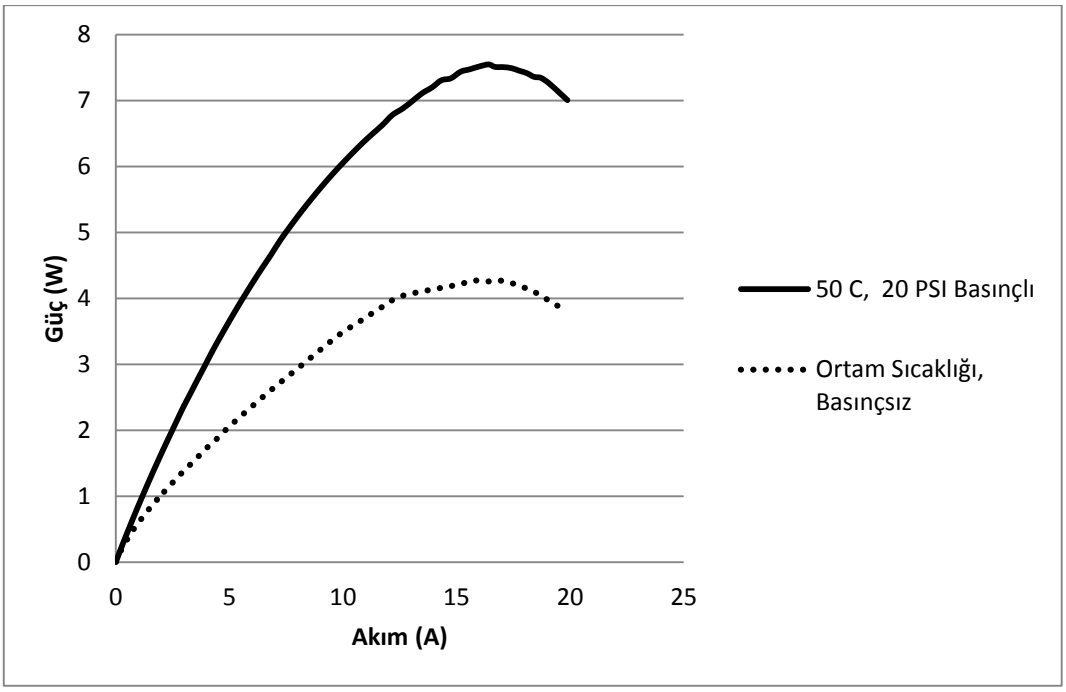


Fotoğraf 5.4 Deney Setinin Fotoğrafı

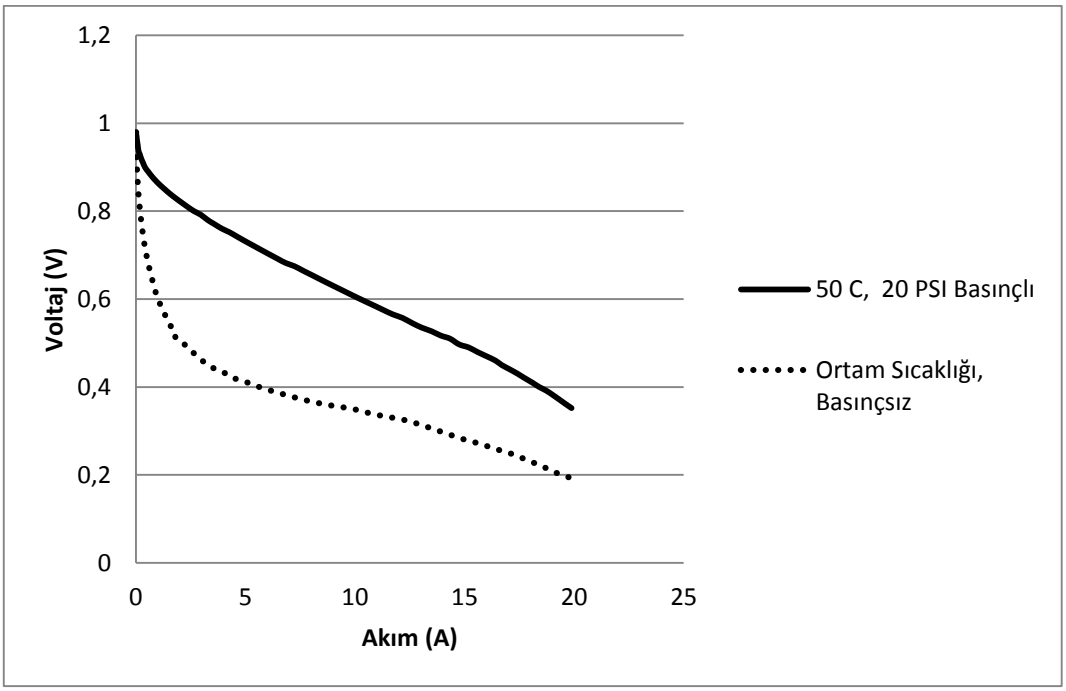
Doğrudan metanol yakıt pilinde madde dağılımı için geliştirilen sistem performansını karşılaştırmak ve etkin çalıştığından emin olmak için PEM yakıt pili olarak çalıştırılmıştır. PEM modunda sistem performansı anot ve katot debileri değiştirilerek araştırılmıştır. Çizelge 5.2'de de bu çalışmanın sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi en iyi performans 0,46 V'da 16 Amper çekilerek elde edilmiştir. Ayrıca kısa devre anında 25 A akım ölçülmüştür. PEM modunda tipik bir P-I eğrisi Şekil 5.22 ve 5.23'de verilmiştir. PEM modunda çalıştırma membran elektrot gurubunun saf hidrojen için olmamasına rağmen önemli ölçüde güç üretmesi sistemin etkin çalıştığını göstermiştir.

Çizelge 5.2 DMYP'nin PEM yakıt pili olarak çalıştırılması ve parametrik çalışma sonuçları

Hücre Sayısı	Tekli Hücre
Membran Aktif Alan	25 cm2
Power	7,55 W (0,46 V da 16,414 A)
Reaktant	Hidrojen / Hava
Sıcaklık	50°C
Basınç	10-20 psi
Nemlendirme	Kendi kendine
Sogutma	Hava (Soğutma Fanı kullanılmamıştır)
Ağırlık	0,25 g
Boyutlar	10 cm x 10 cm x 2 cm
Yakıt Pili Tipi	DMYP+PEM
Debi	1L/dk Hava – 500 mL/dk Hidrojen



Şekil 5.22 Güç-Akım Grafiği DMYP'nin PEM yakıt pili olarak çalıştırılması (Anot Debisi: 500 ml/dak Hidrojen, Katot Debisi: 1000 ml/dak Hava)



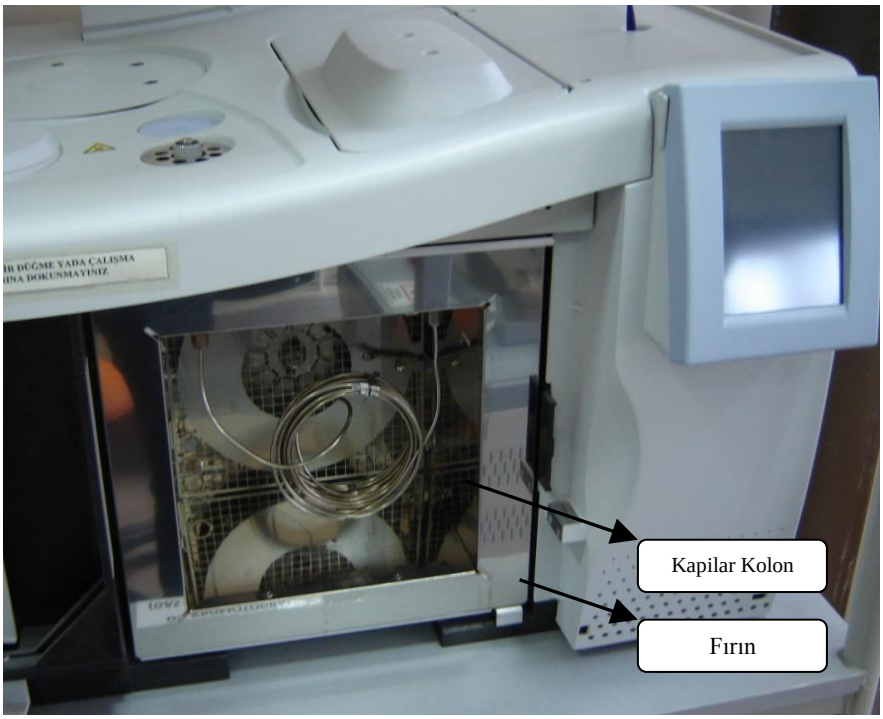
Şekil 5.23 Voltaj-Akım Grafiği, DMYP'nin PEM yakıt pili olarak çalıştırılması

5.3.3. Gaz Kromotografi Analiz Yöntemi

Konsantrasyon dağılımlarını ölçmek için Perkin Elmer Clarus 500 marka modifiye edilmiş gaz kromotografi cihazı kullanılmıştır. DMYP hücresinden çekilen 2µl'lik numuneler sıvı ölçmek için modifiye edilen gaz kromotografi cihazına enjekte edilmektedir (Fotoğraf 5.5). Enjekte edilen numune taşıyıcı gaz (helyum) ile sürüklenerek 250 – 300 ^{o}C sıcaklığındaki fırına gönderilmekte ve fırın içindeki kapilar kolonda taşıyıcı gaz yardımı ile dolaştırılan numuneler sıcaklık farkından dolayı birbirinden ayrışarak detektöre girmektedir (Fotoğraf 5.6). Daha önceden kalibrasyonu yapılan detektör, gelen numuneleri tanımlayarak bilgisayar programına orantısal olarak sonuç çıktısı vermektedir (Şekil 5.26). Gönderilen numune içindeki maddeler dedektörden geçtikten sonra pik oluşturmakta ve önceden yapılan kalibrasyon sayesinde hangi madde olduğu otomatik olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem her noktadan çekilen numuneler ile tekrarlanarak akış alanındaki metanol ve su dağılımı belirlenmiştir.



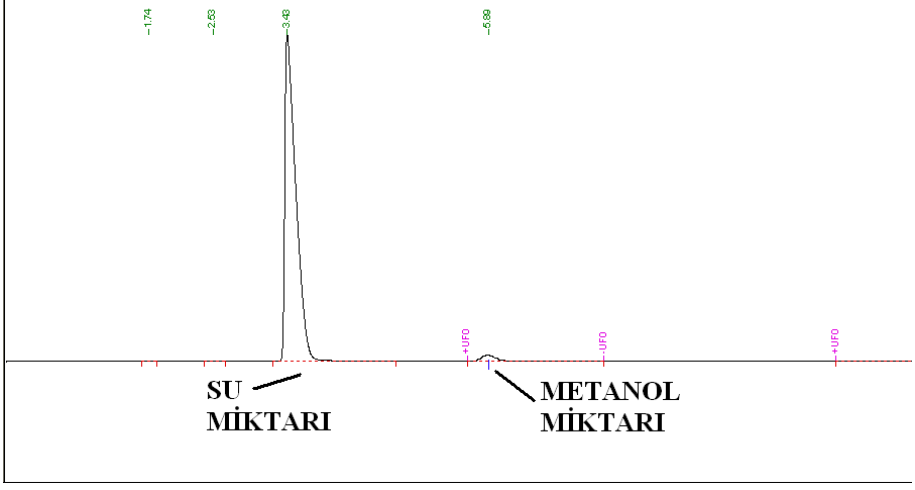
Fotoğraf 5.5 Gaz kromotografi cihazına ölçüm için numune enjekte edilmesi



Fotoğraf 5.6 Gaz kromotografi cihazı fırın ve kolon görünümü

HAYESEB REPORT

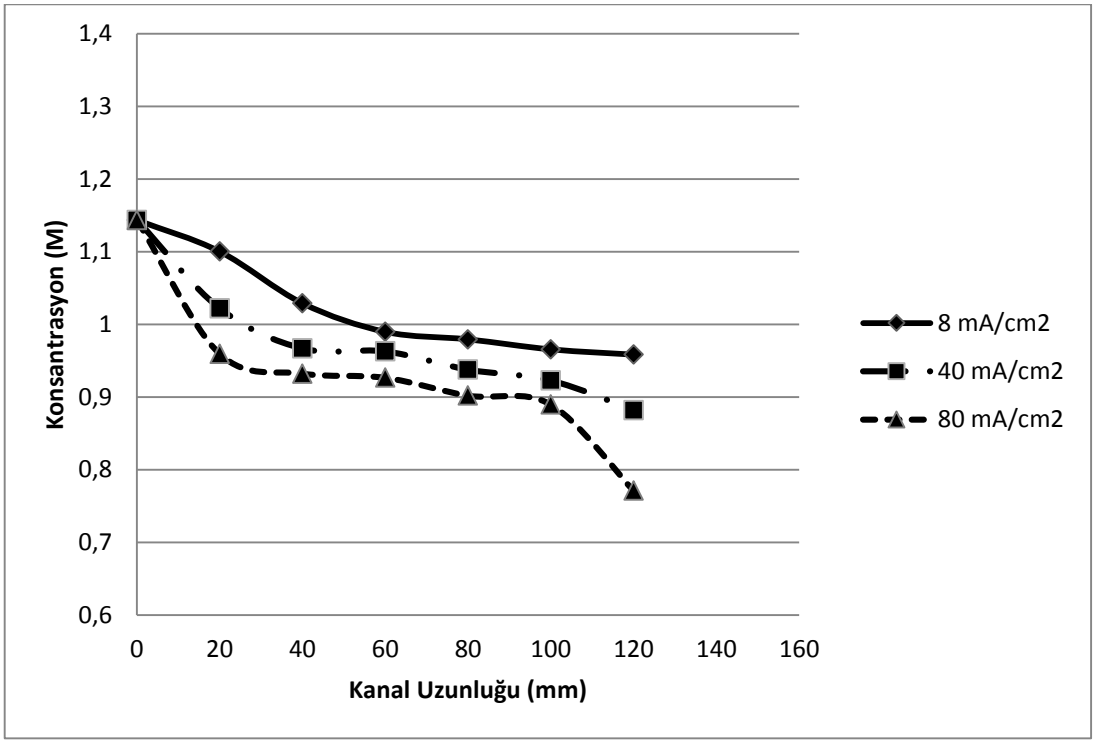
Peak#	ComponentName	Time[min]	Area[uV*sec]	Height[uV]
1	peak1	1.742	32.53	6.71
2	peak2	2.529	107.63	18.03
3	su	3.435	661179.46	70985.24
4	metanol	5.893	16599.45	1269.25
5	peak5	12.005	51.00	2.73



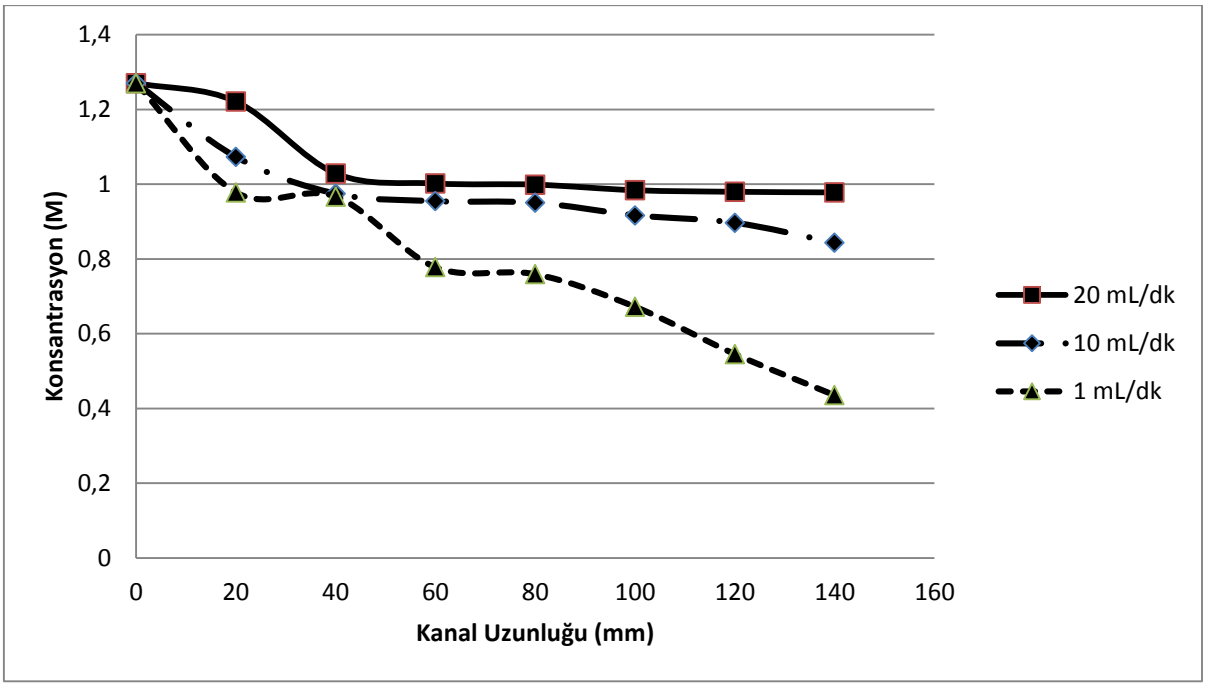
Şekil 5.24 Gaz kromotografi ölçüm sonucu

5.3.4. Konsantrasyon Dağılımı Ölçüm Deneyleri

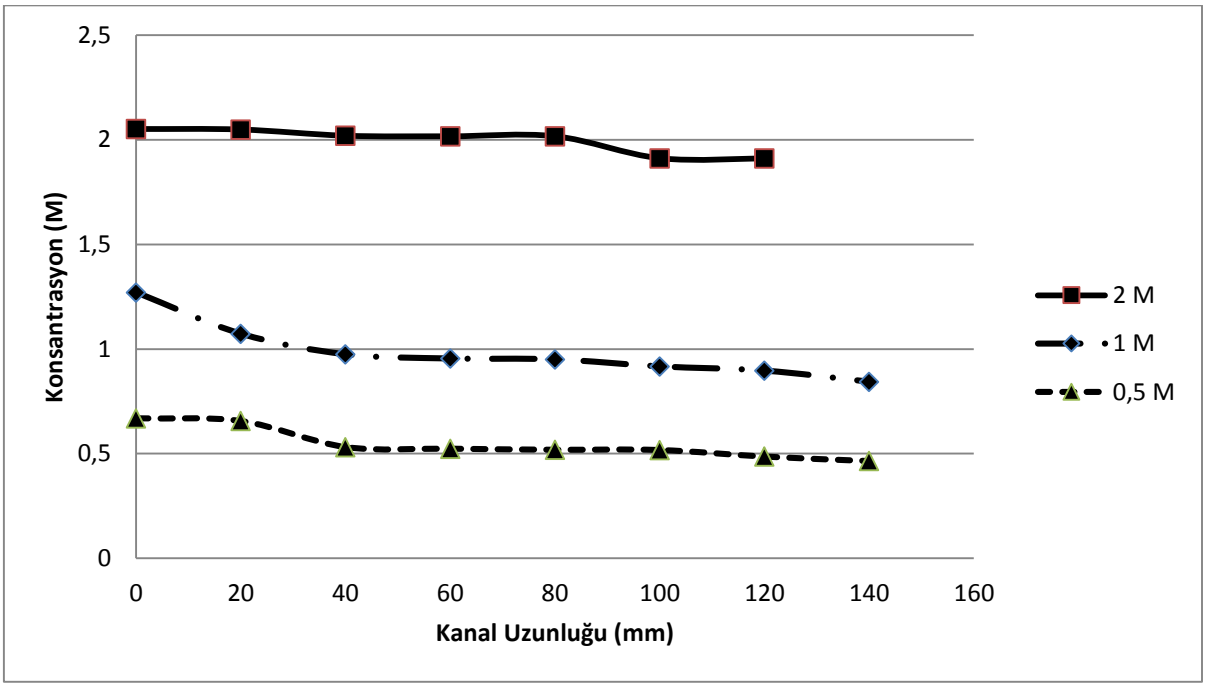
Çeşitli çalışma koşullarında anot bölgesinde lokal madde dağılımları hücre boyunca 7 noktadan ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 5.25, 5.26 ve 5.27'de verilmiştir. Görüldüğü gibi metanol konsantrasyonu girişten itibaren yakıt pilinde kullanılması nedeniyle düşmektedir. Şekil 5.25'de değişen akım yoğunluklarında metanolun kanal boyunca dağılımı karşılaştırılmıştır. Artan akım yoğunluğu ile beraber metanol kullanımının da arttığı görülmüştür. Şekil 5.26'da metanol debisi değiştirilerek madde dağılımı ölçülmüştür. Artan debi ile kanaldaki taze metanol oranı artmış ve kanal boyunca metanol kullanımı azalmıştır. Şekil 5.27'de farklı konsantrasyonlarda metanol dağılımları karşılaştırılmıştır. En çok kullanım oranı 1M ve 0,5 M metanol konsantrasyonlarında olduğu görülmüştür. 2 M konsantrasyonunda katota metanolun geçişinin artmasından dolayı kullanımın daha az olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.25 Akım yoğunluğunun kanal boyunca metanol konsantrasyonu dağılımı üzerindeki etkisi (Sıc. 25°C, Hava 1000ml/dk, Metanol 2.5ml/dk ve konsantrasyon 1M)



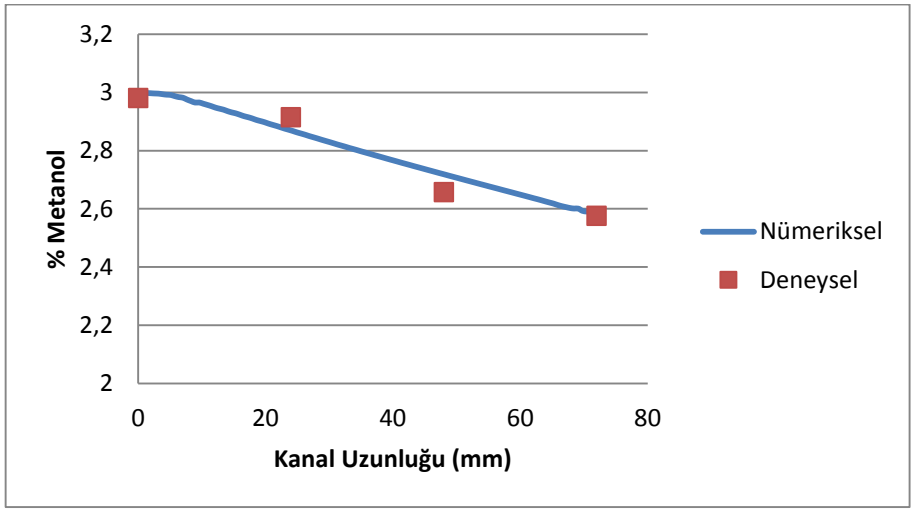
Şekil 5.26 Metanol debisinin kanal boyunca metanol konsantrasyonu dağılımı üzerindeki etkisi (Sıc. 25°C, Hava 1000ml/dk, konsantrasyon 1M ve akım 40 mA/cm^2)



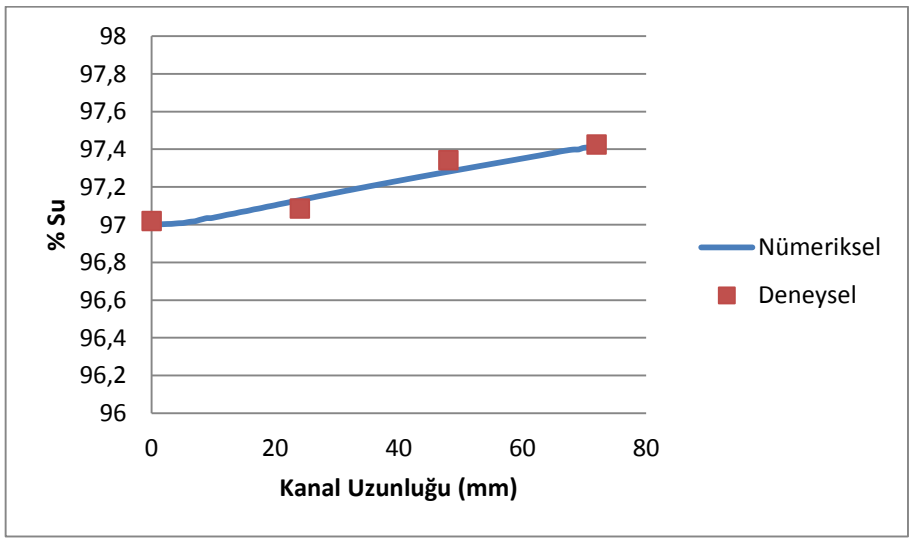
Şekil 5.27 Metanol konsantrasyonunun kanal boyunca metanol kullanımı üzerindeki etkisi (Sıc. 25°C, Hava 1000ml/dk, Metanol 2.5ml/dk ve akım 40 mA/cm^2)

5.3.5. Deneysel Sonuçlarla Nümerik Sonuçların Karşılaştırılması

Şekil 5.28-5.29'da elde edilen deneysel sonuçlarla nümerik sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 5.28'de 70 C'de çalışma sıcaklığında hesaplanan metanol konsantrasyon dağılımı ölçülen değerlerle karşılaştırılmıştır. Deney setinde ilk iki kanalda 3 ölçüm yapılmıştır (girişteki metanol konsantrasyonuda bilinmektedir). Şekilden de görüldüğü gibi sayısal sonuçlarla deneysel sonuçlar büyük uygunluk halindedir. Her iki sonuçlarda kanal boyunca metanol konsantrasyonundaki düşüşü göstermektedir. Deneysel değerlerdeki hafif sapmalar ölçüm hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.29'da da hesaplanan ve ölçülen su dağılımı karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi burada da deneysel sonuçlarla nümerik sonuçlar büyük uyum içindedir



Şekil 5.28 Kanal Boyunca Deneysel ve Hesaplanan Metanol Dağılımı Karşılaştırılması



Şekil 5.29 Kanal Boyunca Deneysel ve Hesaplanan Su Dağılımı Karşılaştırılması

BÖLÜM VI

DMYP Stak Tasarımı ve İmalatı

6.1. DMYP Stak Geliştirilmesi

Bir yakıt pilinden elde edilebilecek güç mebran üzerine yerleştirilmiş aktif katalizör alanı ile sınırlıdır. Yakıt alanı ile doğru orantılıdır. Doğrudan Metanol Yakıt Pilinde birim alandan elde edilecek güç 0,1 W/cm^2 civarındadır. Yakıt pili aktif alanı istenilecek güce göre hesaplanmalıdır. Yakıt pili tek hücreli (tek bir mebran elektrot ünitesine sahip) olarak dizayn edilebilir. Fakat tek bir hücre her ne kadar istenilen gücü üretebilmesine rağmen en fazla en fazla teorik açık hücre voltajı kadar (DMYP için normal şartlar altında 1,19 volt) voltaj üretebilmektedir. Eğer yüksek güç gerekmiyorsa yakıt pili tek hücreli olarak dizayn edildiğinde hem kapladığı alan çok fazla olacak hemde yakıt pili voltajının gereken voltaja yükseltilmesi sırasında (örneğin 1 volttan 24 volta) önemli ölçüde verim kayıpları meydana gelmektedir. Bu nedenle yüksek güç gereksinimleri olan uygulamalar da tek hüre yerine hücreler stack (çoklu hücreler, yığın) haline getirilmektedir.

Bipolar plakaların bir yüzeyi hücrenin anot tabakası iken diğer yüzeyi katot tabakasını oluşturmaktadır. Her iki yüzeyde de yakıt (saf hidrojen, sulu metanol çözeltisi v.s.) ve oksijen için akış kanalları bulunmaktadır. Bipolar plaka bir mebran elektrot grubunun anot akış kanalı olarak görev yaparken komşu mebran elektrot grubunun katot akış kanalı olmaktadır. Bu nedenle bipolar plakanın bir tarafında yakıt bir tarafında ise oksitleyici bulunmaktadır. Bu nedenle bipolar plakanın hem indirgen hemde yükseltgen ortamda çalışabilmesi gerekmektedir. Bipolar plaka aynı zamanda stağı oluşturan mebran elektrot grublarının seri bağlanması ve akımın toplanması görevinide yerine getirmektedirler. Bu nedenle bipolar plakaların çok iyi iletken olmaları gerekmektedir.

Bipolar tabakaların temel görevleri aşağıda özetlenmiştir.

1. Oksijen ve yakıtın aktive alanlara uniform bir şekilde dağılmasını sağlamak
2. Aktif alanlardan ısının atılmasını sağlamak
3. Mebran elektrot grubunun seri bağlanmasını sağlamak
4. Hücreden hücreye akımın iletilmesini sağlamak
5. Gaz ve yakıtın sızıntısının önlenmesi

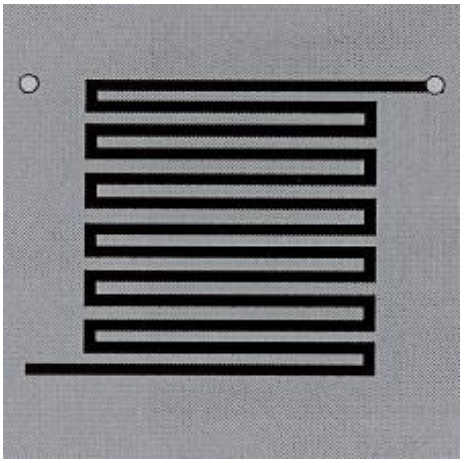
Bipolar tabaka imalatında genel olarak üç tip malzeme kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelik, titanyum ve karbon/grafit kompozitlerdir. Bunların içindeki en iyi iletkenliğe sahip olan karbon/grafit kompozitlerdir. Paslanmaz çelik ve titanyum direk döküm yolu ve tavlama ile plaka haline getirilirken grafit kompozitleri genellikle yüksek basınç altında sıkıştırma (presleme) ve enjeksiyon yöntemiyle imal edilmektedir. Metal bipolar plakalar kolay şekil verilebilmeleri ve üstün mukavemetleri nedeniyle daha ucuz ve kopmak yakıt pili imalatı için gelecek vaat etmekle beraber korozyona karşı dirençlerinin düşük olması dezavantaj oluşturmaktadır. Metal bipolar tabakaların kanalları takım tezgâhları (freze, dik işleme, CNC v.s.) ile kolaylıkla imal edilebildiği gibi pres kalıbıyla da direk olarak imal edilebilirler.. Karbon kompozitler ise yüksek elektrik iletkenliğine sahip tabakalardır. Yüzey üzerindeki kanallar toz metalürjisine uygun olarak kalıp yardımıyla sıkıştırılarak oluşturulur. Yüksek maliyetlerine karşın performans üzerindeki olumlu etkileri kullanımlarını cazip hale getirirken mekanik özelliklerinin kötü oluşu kullanımlarını kısıtlamaktadır.

Bipolar tabakalarda iyi elektrik ve ısı iletimi, gaz geçirgenliği, yeterli mekanik dayanıklılığı ve kimyasal dengesi, yüksek hacimli imalat yöntemlerinde uygun ve ucuz olmaları, korozyona karşın dayanıklılık ve düşük yoğunluk gibi parametreler malzeme seçiminde önemlidir.

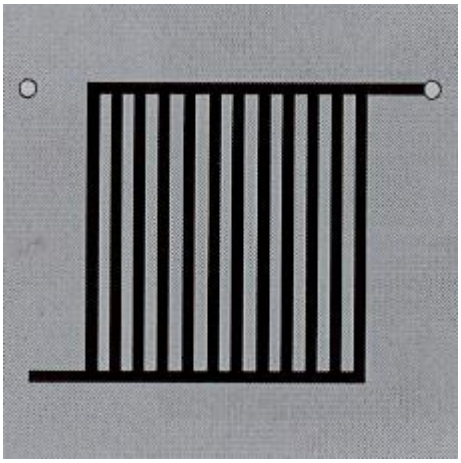
Bipolar tabakalar yüzeylerinde yakıt ve oksitleyici için düzgün dağılımı ve akmayı sağlamak için akış kanalları bulunmaktadır. Kanal geometrisi kullanılan sisteme ve ihtiyaca göre anot ve katotta farklı olabilir. Elektrotların üzerindeki akış doğrultusu bağlantı içinde her birinde farklı olabilir. Bipolar tabakaların akış alanı geometrilerinin seçimi ve optimizasyonları yakıt pilinin performansını oldukça etkilemektedir. Temel geometri seçimine ilave olarak kanal boyutları ve kanallar arasındaki akış serpantinleri iyice düşünülerek hesaplanmalıdır. Aksi takdirde rast gele seçimler beklenilen hücre verimi ve performans artışını sağlamak yerine düşürebilmektedir.

Bipolar tabakalarda kullanılan basit kanal tipi Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Bu kanal tipinde, gaz akısı için tek yönlü bir akış alanı açılmıştır ve kanal içinde hiçbir şekilde sıvı yığılması ve ölü bölgeler oluşturmaktadır. Bundan dolayı egzoz hızlıca hücre dışına atılabilmektedir. Bu tip kanallarda en çok tercih edilen ölçü aralıkları kanal genişliği için 1,14 mm.'den 1,4 mm.'ye, kaburga genişliği 0,89 mm.'den 1,4 mm.'ye ve kanal derinliği de 1,02 mm.'den 2,04 mm.'ye kadardır.

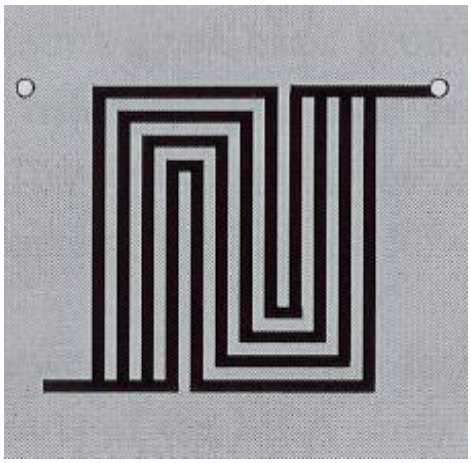
Şekil 6.2'de gösterilen paralel dizilimli kanallar veya Şekil 75'de gösterilen paralel dizilimli serpantin kanallar tekil kanaldan daha düşük basınç kaybı sağlayabilme avantajına sahiptirler.



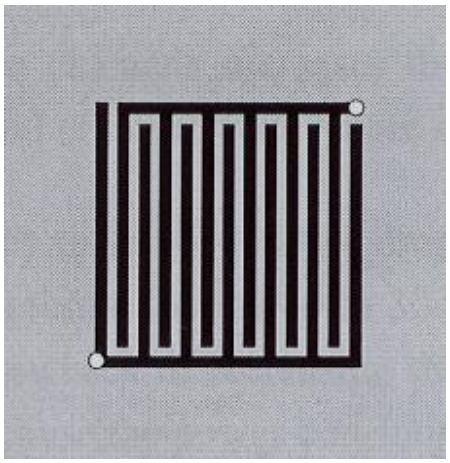
Şekil 6.1 Serpantin kanal geometrisi



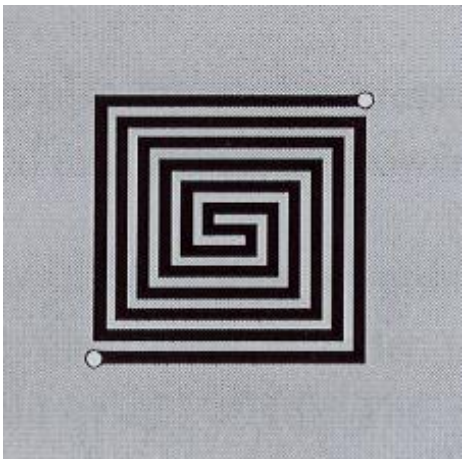
Şekil 6.2 Paralel kanal



Şekil 6.3 Paralel serpantin kanal geometrisi



Şekil 6.4 Devam etmeyen kanal geometrisi



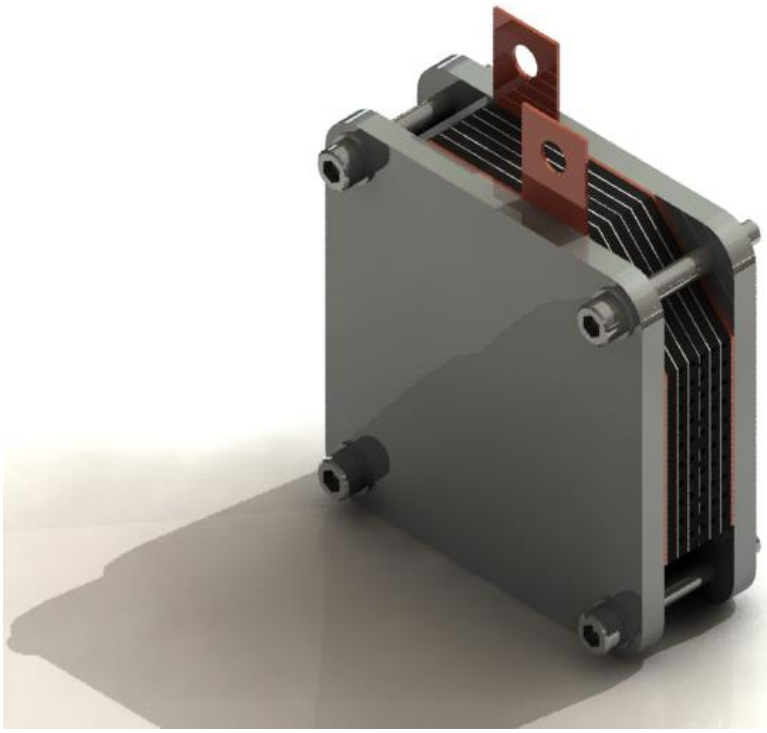
Şekil 6.5 Spiral kanal geometrisi

Paralel dizilimli kanallar kullanıldığında doğal olarak eğimli kanal sayısı geniş, eğimli kanalların kesiti küçük ve dağıtıcı ve toplayıcı kanalların kesiti geniştir.
Şekil 6.4'de gösterilen devam etmeyen kanal tipi (interdigited) difüzyon bölgesinde artan gaz difüzyonunun problemine bir çözüm olarak geliştirilmiştir.
Şekil 6.5'de gösterilen spiral kanal geometrisi de basit serpantin yapıdan elde edilen başarıdan daha düzgün oksijen ve su yönetimi sağlamaktadır.

Tek hücrede elde edilebilen voltaj ve akım sınırlı olduğu için pratik olarak kullanılabilecek güce sahip bir DMYP yapmak için hücreleri seri bağlayarak yığın (stak) yapılması gerekmektedir. Bu kapsamda 9 Watt güç üretebilen 5 hücreli bir DMYP geliştirilmiştir. Stağın yüksek performansta çalışabilmesi ve güç üretimi için yüksek kalitede membran elektrot ünitesi (MEA) kadar dizayn, kullanılan malzeme ve akış dizaynı büyük rol oynamaktadır. Tekli hücre üretiminde elde edilen dizayn deneyimleri kullanılarak Şekil 6.6'da görülen 5 hücreli DMYP stağı imal edilmiştir. Stak dizaynı önce kolay montaj, etkin akış alanı ve kolay yakıt ve hava dağıtım ve toplanması için Solid Works programı kullanılarak yapılmış ve parça uyumları ve montaj bu program aracılığıyla test edilmiştir.
Stak detayları Şekil 6.7'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi stak elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği membran elektrot grupları, hem akış kanalı hem de akım toplama görevini yapan bi-polar plaka, son destek plakaları, sızdırmazlık elemanları ve yakıt ve hava manifoldlarından oluşmaktadır.
Yakıt hücresinde E-Tek firmasından alınan 125 μm kalınlığında Nafion 115 membran elektrot grubu kullanılmıştır. Membranın aktif alanı 5x5 cm^2 olup, anot tarafında PtRu,

katot tarafında Pt Nafion membrana screen-printing metodu ile preslenerek elde edilmiştir.

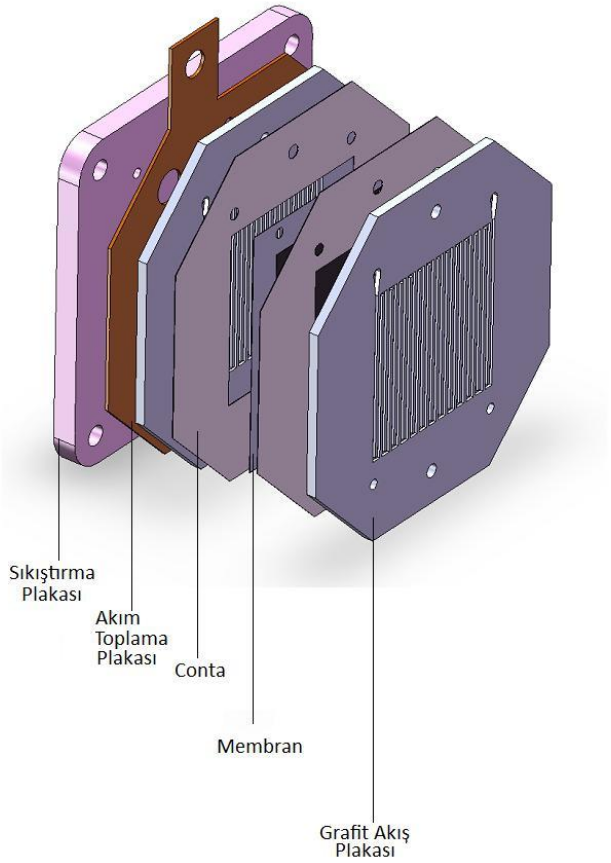
Stakta bipolar plaka olarak 3mm kalınlığında Schunk firmasından alınan grafit plakalar kullanılmıştır. Grafit plakaların teknik özellikleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. Bu plakalar hem düşük elektriksel direnç hemde yüksek mukavemet ve kolay işlenebilirlik faktörlerinden dolayı seçilmiştir. Bu plakalar metanolun ve havanın yakıt pili içinde düzgün bir şekilde dağılmasını sağlarken aynı zamanda yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle elektrot yüzeylerinden akımın etkin bir şekilde toplanmasını sağlamaktadır. Grafit bipolar plakaların kanal tasarımı Şekil 6.8'de gösterilmiştir.



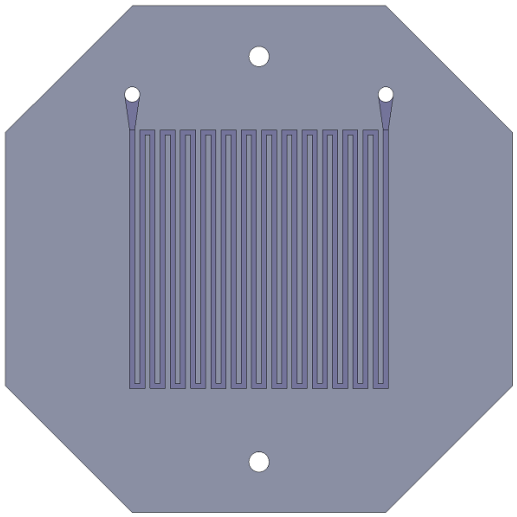
Şekil 6.6 5 hücreli yakıt pili stağı katı tasarımı

Çizelge 6.1 hücreli DMYP Stağı Teknik Özellikleri

Hücre Sayısı	5
Membran Aktif Alan	25 cm2
Güç	8,71 W (1,083 V da 8,04 A)
Yakıt	CH3OH (1 Molar) / Hava
Sıcaklık	70°C
Basınç	0-2 psi
Nemlendirme	Kendi kendine nemlendirme
Sogutma	Hava (Soğutma Fanı kullanılmamıştır)
Ağırlık	1 kg
Boyutlar	10 cm x 10 cm x 5 cm
Yakıt Pili Tipi	DMYP
Debi	1,5 L/dk Hava – 100 mL/dk Metanol



Şekil 6.7 Yakıt pili yığınının şematik gösterimi



Şekil 6.8 Yakıt pilinde kullanılan grafit plakanın akış alanı tasarımı

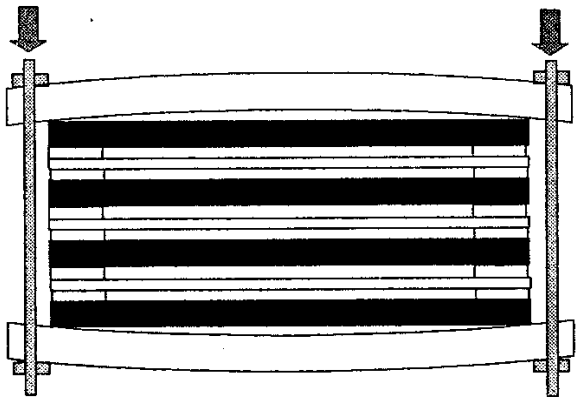
Çizelge 6.2 Grafit bipolar plakanın özellikleri

Hacimsel yoğunluk	(g/cm^3)	1.90
Bükülme mukavemeti	(MPa)	40
Sıkıştırma mukavemeti	(MPa)	50
Young modülü	(GPa)	
dinamik		24
bükülgen		10
Rockwell HR10/40 sertliği		100
Isıl iletkenlik	(W/mK)	55
Isıl genişleme katsayısı	(10^{-6}/K)	
α 20-140 C		
xy düzlemi		15
düzleme dik z doğrultusu		38
Spesifik elektriksel direnç	(μΩm)	
xy düzlemi		90
düzleme dik z doğrultusu		190
Isı sapma sıcaklığı	(^oC)	190

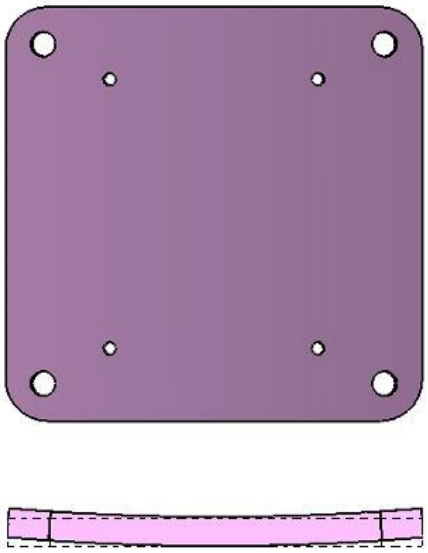
Grafit plakanın kanal kalınlıkları 1 mm olarak seçilmiştir. Tek hücre deneyimlerinden ve literatürden yüksek performans için kanal derinliğinin 0,6-1 mm arasında en performanslı olduğu göz önüne alınarak kanal derinliği 0,7 mm olarak imal edilmiştir [120-121]. Yüzey basma basıncının daha homojen olması için grafit plakaların alanı köşeleri kesilerek daraltılmıştır. Böylece köşelerde oluşabilecek sıkıştırma kuvvetine ters bir kuvvetin etkisi azaltılmıştır.

Yakıt pili staklarında görülen en önemli problemlerden biri sıkıştırma plakasının tam olarak homojen basınç sağlayamamasıdır. Bu durum genellikle son plakadaki imalat kusurları ve düzensizliklerden kaynaklanmaktadır. Son plakalar yeterli düzgünlükte imal edilseler bile montajdan sonra sıkıştırma vidalarının etkisi ile plakanın orta kısmı bombeleşmektedir. Oluşacak en küçük bombeleşme bile performansı doğrudan etkilemektedir. Sıkıştırma plakası esnek olan grafitlerin membranlara tam olarak temas etmesini sağlamakta ve akımın kayıpsız toplanmasına yardımcı olmaktadır. Köşelerden sıkıştırılan vidanın etkisi ile bombeleşen sıkıştırma plakası kontak direnci artırarak performansın düşüşüne neden olmaktadır. Şekil 6.9'da sıkıştırılma sonucunda

bombeleşen bir stağın sıkıştırma plakası gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kenardan sıkıştırılan yakıt pili staklarında çok büyük elastik deformasyonlar meydana gelmektedir.



Şekil 6.9 Stack sıkıştırmada oluşan hata



Şekil 6.10 Sıkıştırma plakasının ters yönde eğim verilmesi

Sıkıştırmada oluşan bu problemi çözmenin birçok yöntemi bulunmaktadır. Vidaları grafit plakadan geçirmek, sıkıştırma plakasını sert bir plakadan ve kalın imal edilmesi, sıkıştırma plakasını çift katmanlı yapıp ortasını yaylar ile sıkıştırmak bunlara örnek olarak verilebilir. Fakat bunlarında kendi aralarında dezavantajları bulunmaktadır. Bu çalışmada eğim oluşmadan düzgün basınçla sıkıştırmak için Şekil 6.10'da görüldüğü gibi ters yönde eğim oluşturulmuştur. Ters yönde oluşturulan eğim sayesinde sıkıştırma

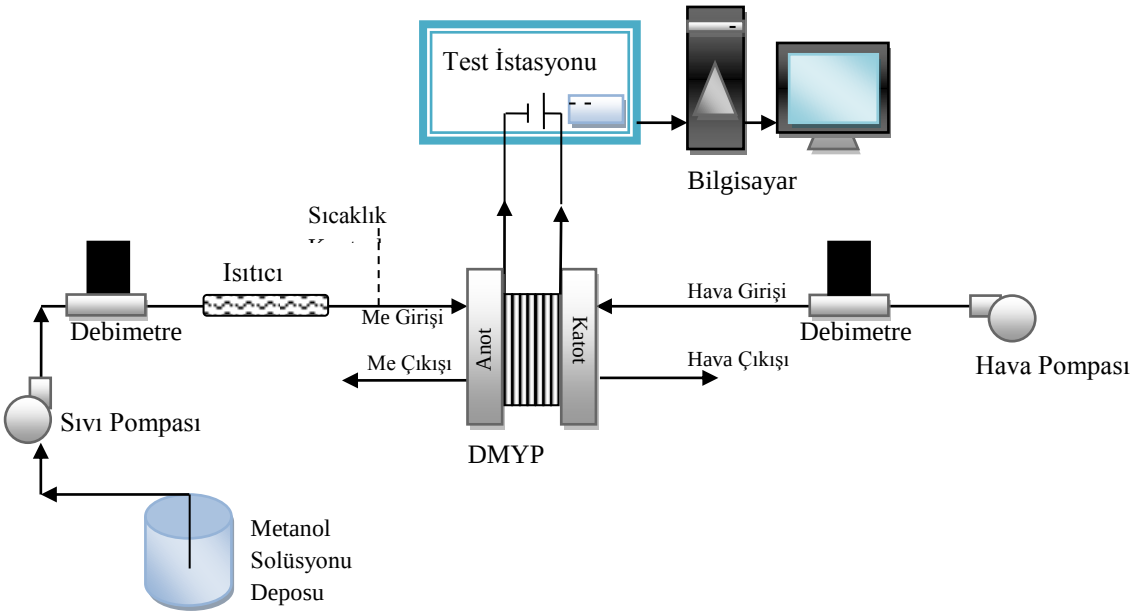
kuvveti ile plakaların eğimleri düzleşerek boşluk oluşma problemi ortadan kaldırılmıştır. Yakıt pili stağının montaj sırası Şekil 6.7'de gösterilmiştir.

6.2. Deneysel Düzenek

Geliştirilen 5 hücreli stağın performansı daha önce tek hücreli DMYP için kurulan deneysel düzenekte analiz edilmiştir (Şekil 6.11).

Deneysel çalışmada yakıt pili stağına metanol küçük bir perilstaltik pompa ve debimetre ile kontrollu olarak gönderilmiştir. Hava ise aynı şekilde hava pompası ve debimetre ile kontrollü olarak gönderilmiştir. Tek hücre çalışmasında DMYP'nin 1 Molar yakıt konsantrasyonu ile en iyi performansı gösterdiği tesbit edildiği için stak performans testleri 1M yakıt solüsyonu ile yapılmıştır.

Deney düzeneği ile çalışma sıcaklığı, hava metanol debilerinin performansa olan etkileri araştırılmıştır.

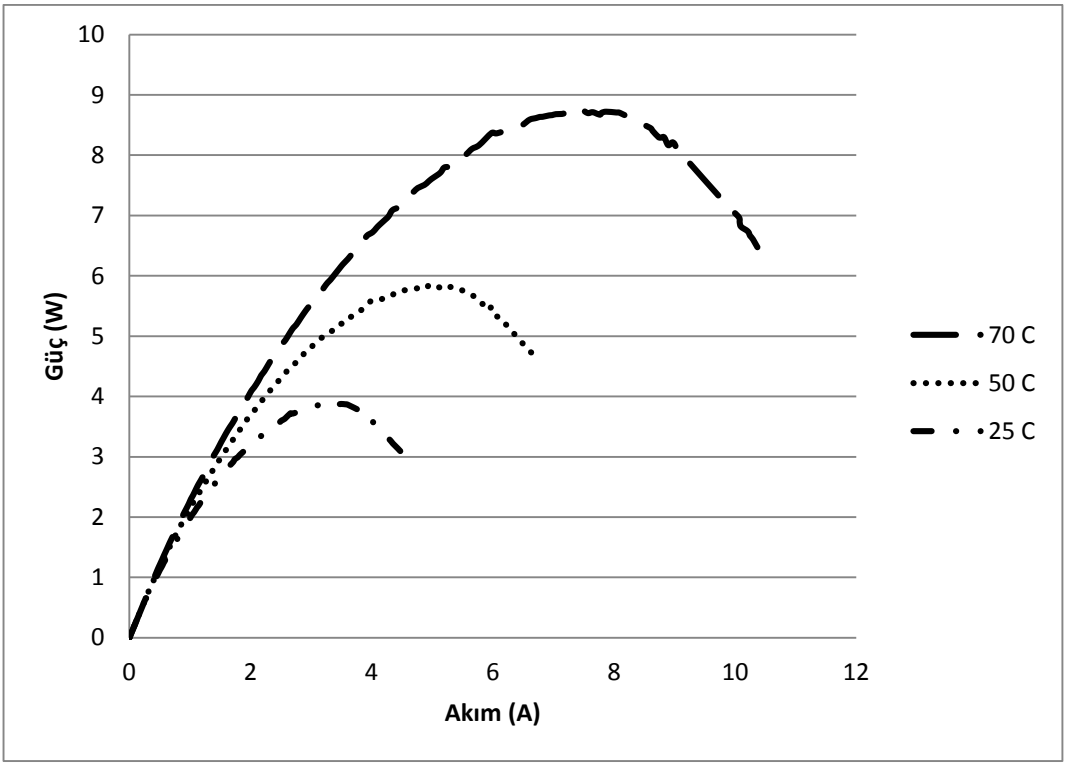


Şekil 6.11 Deneysel Kurulum Diyagramı

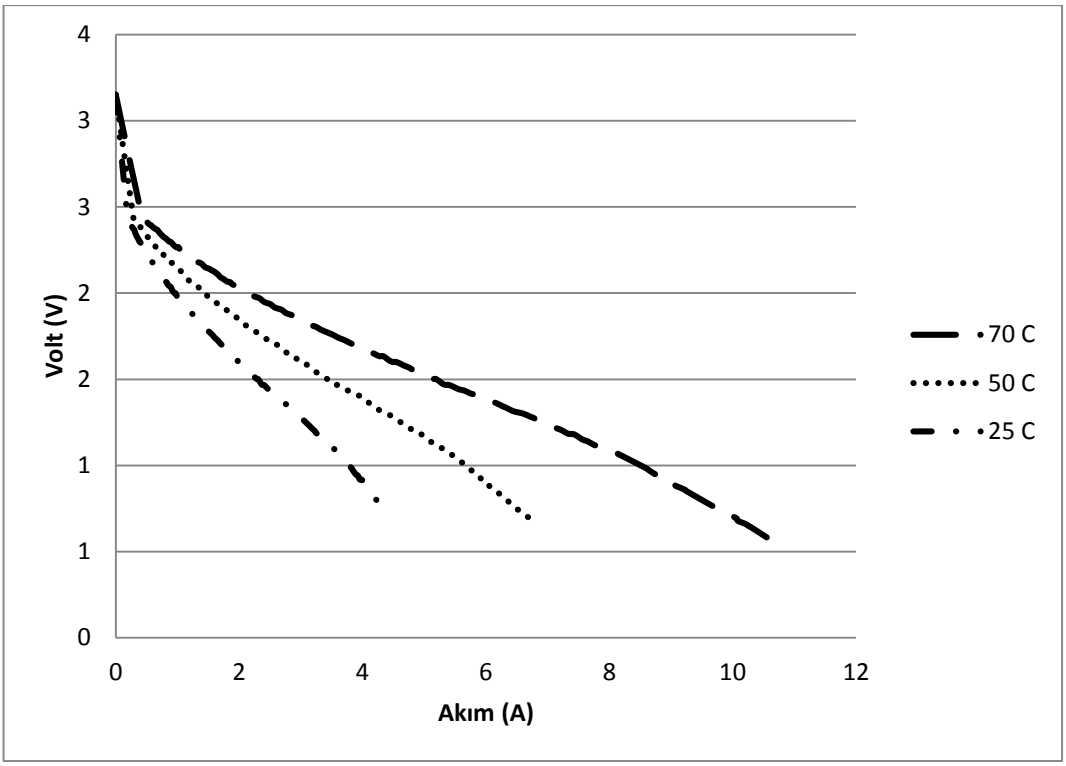
6.3. Deneysel Sonuçlar

6.3.1. Sıcaklığın Etkisi

Metanol solüsyonunun anoda giriş sıcaklığının performansa etkisini araştırmak için metanol giriş sıcaklığı 25 ºC, 50 ºC ve 70 ºC arasında değiştirilerek sistem daimi rejime geçince V-I ve P-I grafikleri elde edilmiştir (Şekil 6.12 – 6.13). Bu deneylerde hava debisi 1500 mL/dk ve metanol debisi 100 mL/dk'da sabit tutulmuştur. Şekil 6.12 ve 6.13'den sıcaklık arttıkça DMYP'nin performansının iyileştiği görülmektedir. Bu durum artan sıcaklıkla beraber reaksiyon hızının ve kinetiğinin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. Deneylerde Nafion membranın zarar görmemesi için 75 ºC üzerine çıkılmamıştır.



Şekil 6.12 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Güç karşılaştırılması; (100 mL/dk Me; 1500 mL/dk Hava; 1M Me)

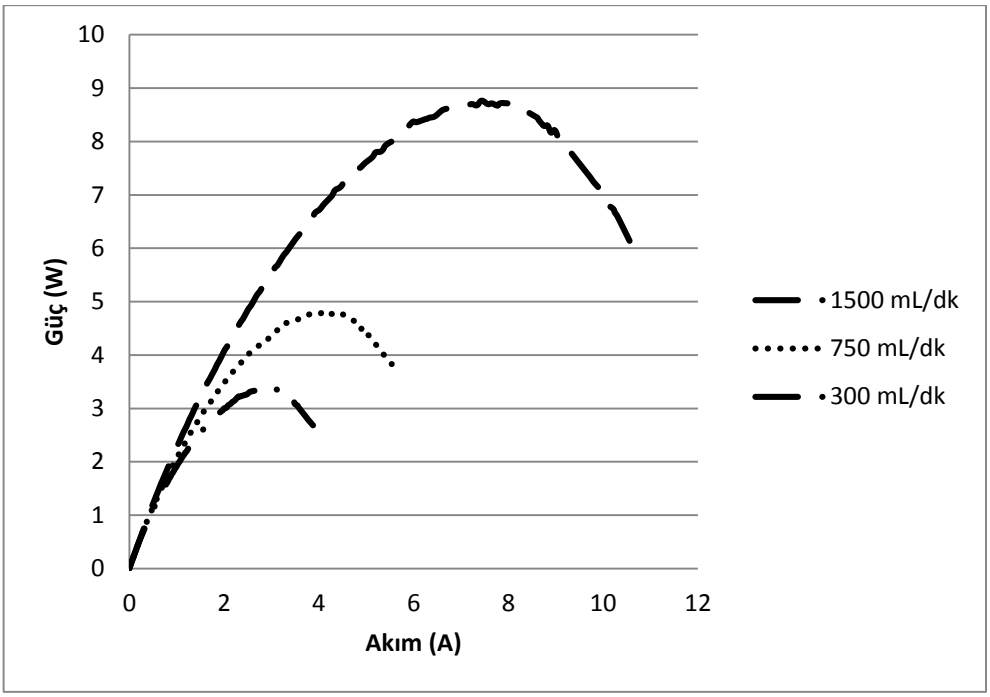


Şekil 6.13 Değişken Sıcaklıklarda Akım-Voltaj karşılaştırılması; (100 mL/dk Me; 1500 mL/dk Hava; 1M Me)

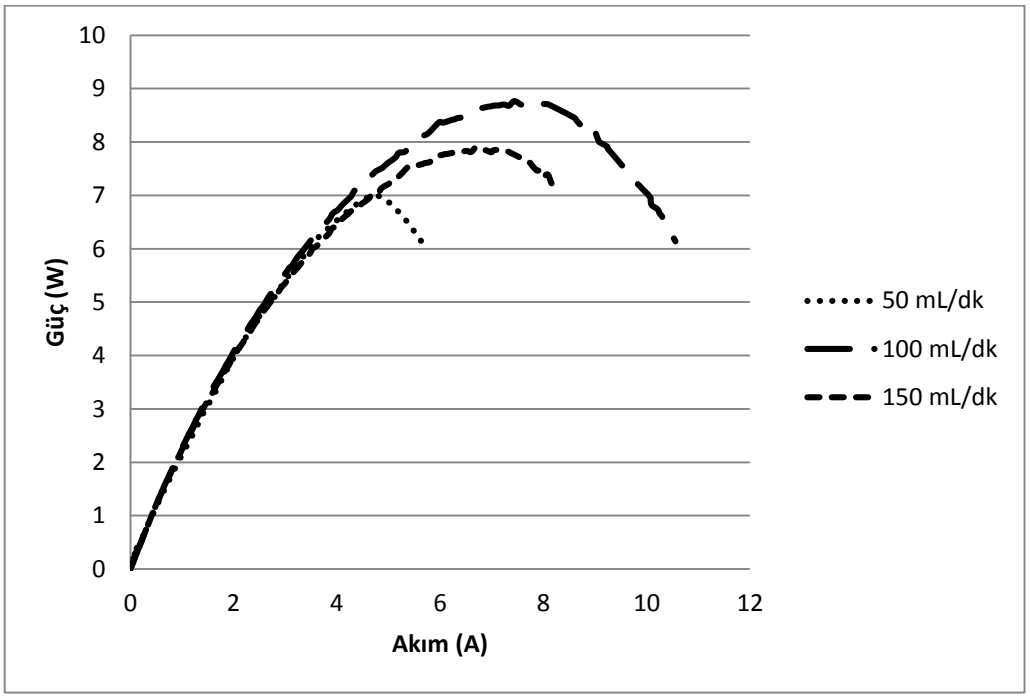
6.3.2. Hava Debisinin Etkisi ve Metanol Debisinin Etkisi

Şekil 6.14'de hava debisinin performansa etkisi araştırılmıştır. Görüldüğü gibi artan hava debisi ile birlikte sistem performansı da artmaktadır. Hava debisinin artışı ile performansın artması daha fazla katalizör yüzeyinin elektrokimyasal reaksiyon için kullanılması ile açıklanabilir. Ayrıca artan hava debisi ile birlikte kanal içindeki basıncın düşümü artmakta ve hava debisi için daha fazla güç harcanmaktadır.

Şekil 6.15'de metanol debisinin performansa etkisi araştırılmıştır. 50 mL/dk'dan 100 mL/dk'ya çıkarılınca performans artmıştır. Fakat birar daha arttırıldığında performansın düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ihtiyaçtan fazla gönderilen metanolun yüzeydeki tepkimeye girecek metanolu sürüklemesindendir.



Şekil 6.14 Değişken Hava Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması; (70 C; 100mL/dk M; 1M Me)



Şekil 6.15 Değişken Metanol Debilerinde Akım-Güç karşılaştırılması; (70 C; 1500 mL/dk Hava; 1M Me)

BÖLÜM VII

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğrudan metanolu yakıt pillerinde madde dağılımı, gaz oluşumu ve dağılımı teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Teorik programda yakıt pilinde meydana gelen akış, kütle transferi, elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrik alanı içeren iki fazlı akış prensibine dayanan bir matematiksel model geliştirilmiş ve model CDF-ACE+ programı yardımıyla sayısal olarak çözülmüştür. Deneysel programda ise önce yüksek performanslı bir DMYP hücresi geliştirilmiş ve DMYP performansına etki eden parametreler incelenmiştir. Deneysel sonuçlar yakıt pili performansında en etkin parametrelerin sıcaklık ve yakıt konsantrasyonu olduğunu göstermiştir. DMYP performansı reaksiyon kinetiğindeki iyileşme sonucu yüksek çalışma sıcaklıklarında artmıştır. 75 ^{o}C'de 85 mW/cm^2 performansa ulaşılmıştır. Bu değer literatürde rapor edilen en iyi değerler arasında olması nedeniyle yapılan dizaynın başarılı olduğu düşünülmektedir. Yakıttaki metanol miktarı arttırılınca her ne kadar yakıtın hacimsel enerji yoğunluğu artmakla beraber yüksek konsantrasyonlarda anottan katota geçen yakıt miktarı arttığı için performans düşmektedir. Deneysel sonuçlar en iyi performansın 1M yakıt ile elde edilebileceğini göstermiştir.

DMYP madde dağılımını incelemek için özel bir hücre geliştirilmiş ve çalışma sırasında 15 noktadan madde alınarak gaz kromotografi cihazında analiz edilmiştir. Hücre girişinden çıkışına kadar kanal boyunca madde dağılım profili elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları madde dağılımının en fazla akım yoğunluğu, yakıt konsantrasyonu ve debiden etkilendiğini göstermiştir. Yüksek akım yoğunluklarında hücrede metanol konsantrasyonu azalarak hücre çıkışında elektorkimyasal reaksiyon için yeterli yakıt kalamamaktadır. Bu durum yakıt debisinin arttırılması ile çözülebileceği gösterilmiştir. Yüksek yakıt debilerinde hücre boyunca yakıt konsantrasyonundaki düşüş mininmum seviyelere indirilebilmektedir. Deneysel olarak elde edilen madde dağılım sonuçları sayısal sonuçlarla karşılaştırılmış ve matematiksel modelin deneysel sonuçları başarı ile tahmin edilebildiği gösterilmiştir.

Tekli hücre çalışmalarında elde edilen bilgi birikimi ve tecrübe ile 5 hücreden oluşan bir stak yapılmış ve 9 Watt güç elde edilebilmiştir. Bu güç birçok taşınabilir elektronik

cihazın çalışması için yeterli olmaktadır. Elde edilen sonuçlar DMYP'nin taşınabilir elektronik cihazlarda başarı ile kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışma ile DMYP'nin çalışma prensibi, karakteristikleri, hücre ve stak dizaynı konularında çok önemli bilgi ve tecrübe elde edilmiş olup yakın gelecekte ülkemizde ilk ticari DMYP hücre ve stakların hazırlanabileceği düşünülmektedir.

REFERANSLAR

[1] S. Gottesfeld, in "The Fuel Cell World" Proceedings, Lucerne, EFCF, pp.35-41, 2002.

[2] J. Larminie and D. Andrew, Fuel Cell Systems Explained, Wiley, 2005

[3] C. Xie, J. Bostaph, J. Pavio, J. Power Sources 136 (2004)

[4] H. Dohle, H. Schmitz, T. Bewer, J. Mergel, D. Stolten, J. Power Sources 106 (2002)

[5] C.Y. Chen, P. Yang, J. Power Sources 123 (2003)

[6] Oedegaard, Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions, Journal of Power Sources, Corrected proof, 2006.

[7] M. Baldauf, W. Preidel, Status of the development of a direct methanol fuel cell, journal of Power Sources 84 (1999) 161-166.

[8] K. Scott, W. Taama,Performance of a direct methanol fuel cell,journal of Apllied Electrochemistry 28 (1998) 289-297.

[9] C. Xie, J. Bostaph, J. Pavio, Development of a 2 W direct methanol fuel cell power source, Journal of Power Sources 136 (2004) 55-65.

[10] H.-J. Kim, N. N. Krishnan, S.-Y. Lee, S. Y. Hwang, D. Kim, K. J. Jeong, J. K. Lee, E. Cho, J. Lee, J. Han, H. Y. Ha, T.-H. Lim,Sulfonated Poly (ether sulfone) for universal polymer electrolyte fuell cell operations, Journal of Power Sources, Corrected Proof, 2006.

[11] W.J.Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S. Q. Song, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts, Journal of Power Sources, 126 (2004) 16-22.

[12] R. Chen, T. S. Zhao, Mathematical modeling of a passive-feed DMFC with heat transfer effect, Journal of Power Sources 152 (2005) 122-130.

[13] T. Shimizu, T. Momma, M. Mohamedi, T. Osaka, S. Sarangapani, Design and fabrication of pumpless samll direct methanol fuel cells for portable applications, Journal of Power Sources 137 (2004) 277-283.

[14] B. Bae, B. K. Kho, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, H. Y. Ha, Performance evaluation of passive DMFC single cells, Journal of Power Sources, 2005.

[15] A. Küver, W. Vielstich, Journal of Power Sources, 1998; 74:211–218

[16] John W. Weidner, Brenda L. Garcia, Ralph E. White, Roger Dougal "Mathematical Model of a Direct Methanol Fuel Cell" Center of Electrochemical Engineering The University of South Carolina, 2004

[17] Jung DH, Shuk JH, Shul YG. Effect of crossover on the performance of direct methanol fuel cell (DMFC). HWAHAK KONGHAK 1999;37: 21–6.

[18] Hung-Chi Tu, Yung-Yun Wang, Chi-Chao Wan, Kan-Lin Hsueh "Semi-empirical model to elucidate the effect of methanol crossover on direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, 2006; 159: 1105–1114

[19] Gordon Calundann, Carsten Henschel "Membrane-Electrode-Assemblies for Reformed Hydrogen Fuel Cells (RHFC)", PEMEAS Fuel Cell Technologies Fuel Cell Seminar 2004

[20] Z.X. Liang, T.S. Zhao, J. Prabhuram "Diphenylsilicate-incorporated Nafion® membranes for reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cells", Journal of Membrane Science, 2006; 283: 219–224

[21] Ruiming Zhang, Russell Kunz, James M. Fenton "Development of Methanol Evaporation Plate to Reduce Methanol Crossover in a DMFC", Department of Chemical Engineering University of Connecticut, 10 March 2004

[22] E.H. Jung, U.H. Jung, T.H.Yang, D.H. Peak, D.H. Jung, S.H. Kim "Methanol crossover through PtRu/Nafion composite membrane for a direct methanol fuel cell" International Journal of Hydrogen Energy, 2006

[23] Woo-Jae Kim, Hoo-Gon Choi, Young-Kwan Lee, Jae-Do Namc, Sung Min Choa, Chan-Hwa Chunga "Suppression of the methanol crossover by hydrogels in passively operated flat-pack type DMFCs and its application for the power source of cellular phone", Journal of Power Sources, 2006; 163: 98–102

[24] S.R. Narayanan, G. Halpert, W. Chun, B. Jeffries-Nakamura, T.I. Valdez, H. Frank and S. Surampudi, In 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ, 1996.

[25] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, Journal of Power Sources, 2000; 86:111-116.

[26] M. K. Ravikumar, A. K. Shukla, J. Electrochemical Soc., 1996, 143, 2601.

[27] J. T. Wang, S. Wasmus, R. F. Savinell, J. Electrochemical Soc., 1996, 143, (4),1233.

[28] K. Scott, P. Argyropoulos , P. Yiannopoulos, W. M. Taama, Journal of Applied Electrochemistry, 2001; 31:823-832.

[29] K.-T. Jeng, C.-C. Chien, N.-Y. Hsu, S.-C. Yen, S.-D. Chiou, S.-H. Lin, W.-M. Huang, Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt-Ru anode catalyst with controlled composition, Journal of Power Sources, Corrected Proof, 2006.

[30] C. Xu, T.S. Zhao, Y.L. He, J. Power Sources 171 (2007) 268.

[31] F.Q. Liu, G.Q. Lu, C.Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A543.

[32] A. Blum,T. Duvdevani, M. Philosoph, N. Rudoy, E. Peled, J. Power Sources 117 (2003) 22.

[33] T. Mennola, M. Noponen, T. Kallio, M. Mikkola, T. Hottinen, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 31.

[34] X. Ren, W. Henderson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L267.

[35] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2334.

[36] A.A. Kulikovsky, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1432.

[37] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R.V. Spakovsky, J. Power Sources 115 (2003) 81.

[38] A. Vorobev, O. Zikanov, T. Shamim, J. Power Sources 166 (2007) 92.

[39] A.A. Shah, G.S. Kim,W. Gervais, A. Young, K. Promislow, J. Li, S. Ye, J. Power Sources 160 (2006) 1251.

[40] A.A. Shah, G.S. Kim, P.C. Sui, D. Harvey, J. Power Sources 163 (2007) 793.

[41] J.P. Meyers, J. Newman, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A710.

[42] J.P. Meyers, J. Newman, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A729.

[43] T. Schultz, K. Sundmacher, J. Power Sources 145 (2005) 435.

[44] W.P. Liu, C.Y. Wang, J. Power Sources 164 (2007) 189

[45] J. Guo, G. Sun, Q. Wang, G. Wang, Z. Zhou, S. Tang, L. Jiang, B. Zhou, Q. Xin, Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells, Carbon 44 (2006) 152-157.

[46] Y.-M. Sun, T.-C. Wu, H.-C. Lee, G.-B. Jung, M. D. Guiver, Y. Gao, Y.-L. Liu, J.-Y. Lai, Sulfonated Poly (phthalazinone ether ketone) for proton Exchange membranes in direct methanol fuel cells, Journal of Membrne Science 265 (2005) 108-114.

[47] D. H. Jung, Y.-B.Myoung, s.-Y. Cho, D.R. Shin, D. H. Peck, A performance evaluation of direct methanol fuel cell using impregnated tetraethyl-orthosilicate in cross-linked polymer membrane, International journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 1263-1269.

[48] P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama, Journal of Applied Electrochemistry, 2000; 30:899-913.

[49] M. M. Mench,Q. L. Dong, C. Y. Wang, In Proc. Of 202th Meeting of The Electrochemical Society "Proton Conducting Membrane Fuel Cells III", J.W. Van Zee, M. Murthy, T.F. Fuller and S. Gottesfeld Eds., 2003.

[50] G.Q. Lu, C.Y. Wang, J. Power Sources, 2004, 134:33-40.

[51] H. Yang, T.S. Zhao, Q. Ye, Addition of non-reacting gases to the anode flow field of DMFCs leading to improved performance, Electrochemistry Communications, 2004; 6: 1098–1103.

[52] Valeri A. Danilov, Jongkoo Lim, Il Moon and Hyuk Chang, "Three-dimensional, two-phase, CFD model for the design of a direct methanol fuel cell", Journal of Power Source,2006; 162: 992-1002

[53] Karahan, Ş. (2004), Hibrit Elektrikli Araçlar,Yüksek Lisans Tezi, YTÜ

[54] Sakarya Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama Topluluğu, ''Yakıt Pili'', http://www.saitem.org/sahimo/teknoloji.asp (2007)

[55] Ar, F., "Yakıt Hücreleri: Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları ", *Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*, 1-20 (1998)

[56] EİE, (2005b). Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri Tablosu. İnternetten 16.12.2005 tarihinde indirilmiştir: http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit_pilleri.html

[57] Lamy, C., Leger, L.G., " Interfacial Electrochemistry", Marcel Dekker, 48, New York, 1999

[58] "DMFC Information", http://www.andrew.cmu.edu/user/jfagan/sumdmfc2.html

[59] Appleby, A. J., "Fuel Cells: Trends In Research And Applications", Hemisphere Publishing Corporation, 1987

[60] Dicks, A., Larminie, J., " Fuel ell Systems Explained", John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, İngiltere, 2000

[61] C. Lam, L.G. Leger, " Interfacial Electrochemistry", Marcel Dekker, 48, New York, 1999.

[62] G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucemak, K.R. Williams, Catalysis Today 38

(1997) 425-437

[63] G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

[64] http://bama.ua.edu/~rreddy/projects/fuel cells.htm.

[65] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, Contact of nominally flat surfaces, Proc. R. Soc. Ser. A 295 (1966) 300–319.

[66] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, Br. J. Appl. Phys. 17 (1966) 1621–1632.

[67] W.K. Lee, C.H. Ho, J.W. Van Zee, M. Murthy, J. Power Sources 84 (1999) 45–51.

[68] G.B. Jung, A. Su, C.H.Tu, F.B.Weng, S.H. Chan, Innovative flowfield combination design on direct methanol fuel cell performance, in: Proceedings of the Third International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Ypsilanti Marriott Hotel at Eagle Crest-Ypsilanti, MI, May 23–25, 2005, pp. 1–6.

[69] J. Ihonen, F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm, Electrochim. Acta 46 (19) (2001) 2899–2911.

[70] H.L. Wang, M.A. Sweikart, J.A. Turner, J. Power Sources 115 (2003) 243–251.

[71] E.A. Cho, U.-S. Jeon, H.Y. Ha, S.-A. Hong, I.-H. Oh, J. Power Sources 125 (2004) 178–182.

[72] V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani, ASME J. Fuel Cell Sci. Technol. 1 (2004) 2–9.

[73] S.J. Lee, C.D. Hsu, C.H. Huang, J. Power Sources 145 (2005) 353– 361.

[74] A. Majumdar, C.L. Tien, J. Heat Transfer 113 (1991) 516–525.

[75] M.G. Cooper, B.B. Mikic, M.M. Yovanovich, Int. J. Heat Mass Transfer 12 (1969) 279–300.

[76] A. Majumdar, C.L. Tien, Wear 136 (1990) 313–327.

[77] Y. Zhou, G. Lin, A.J. Shih, S.J. Hu*,A micro-scale model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells (2006).

[78] A. Kraytsberg, M. Auinat, Y. Ein-Eli*, Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing (2007)

[79] Nam JH, Kaviany M. Effective diffusivity and water saturation distribution in

single and two layer PEMFC diffusion medium. Int J Heat Mass Transfer 2003;46:4595.

[80] Matthew M. Mench, Fuel Cell Engines 2007

[81] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J.Electrochem. Soc.*, Vol. 138, pp. 2334–2342, 1991.

[82] S. Montupally, A. J. Becker and J. M.Weidner, "Diffusion ofWater in Nafion 115 Membranes," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, pp. 3171–3177, 2000.

[83] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud and S. Gottesfeld. "Determination of Water Diffusion Coefficient in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes," J. Phys. Chem., Vol. 95, pp. 6040–6044, 1991.

[84] X. Ren and S. Gottesfeld, "Electro-Osmotic Drag of Water in Poly(perfluorosulfonic acid)Membranes," J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 1, pp. A87–A93, 2001.

[85] T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio and S. Gottesfeld. "The Water Content Dependance of Electro-osmotic Drag in Proton-conducting Polymer Electrolytes," *Electrochimica Acta*, Vol. 40, pp. 297–302, 1995.

[86] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, J. Power Sources 130 (2004) 61–76.

[87] S. Litster, D. Sinton, N. Djilali, Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers, 2005

[88] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming,W. Lehnert, Diffusion media materials and characterization. Handbook of Fuel Cells, JohnWiley&Sons, Ltd., New York, 2003.

[89] J. Ihonen, M. Mikkola, G. Lindbergh, Flooding of gas diffusion backings in pefcs, J. Electrochem. Soc. 151 (8) (2004) A1152–A1161.

[90] K. Sundmacher, K. Scott, Direct methanol polymer electrolyte fuel cell: analysis of charge and mass transfer in the vapor-liquid-solid system. Chem Eng Sci 1999;54:2927–36.

[91] A.A. Kulikovsky, The voltage-current curve of a direct methanol fuel cell: "exact" and fitting equations. Electrochem Commun 2002;4:939–46.

[92] A.A. Kulikovsky, Analytical model of the anode side of DMFC: the effect of non-Tafel kinetics on cell performance. Electrochem Commun 2003;5: 530–8.

[93] Hang Guo, Chong-fang Ma, 2D analytical model of a direct methanol fuel cell, Electrochem Commun 2004;6:306–12.

[94] B.L. García, VA Sethuraman, JW Weidner, RE. White, Mathematical model of a direct methanol fuel cell. J Fuel Cell Sci Technol 2004;1:43–8.

[95] P.S. Kauranen, E. Skou, Mixed methanol oxidation/oxygen reduction currents on a carbon supported Pt catalyst. J Electroanalyt Chem 1996;408:189–98.

[96] K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou,K. Scott, M. Ginkel, ED. Gilles, Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis. Chem Eng Sci 2001;56:333–41.

[97] A. Simoglou, P. Argyropoulos, EB. Martin, K. Scott, AJ. Morris, WM. Taama, Dynamic modeling of the voltage response of direct methanol fuel cells and stacks Part I: model development and validation. Chem Eng Sci 2001;56:6761–72.

[98] A. Simoglou, P. Argyropoulos, EB. Martin, K. Scott, AJ. Morris, WM. Taama, Dynamic modeling of the voltage response of direct methanol fuel cells and stacks Part II: feasibility study of model-based scale-up and scale-down. Chem Eng Sci 2001;56:6773–9.

[99] P. Argyropoulos, K. Scott, AK. Shukla, C. Jackson, A semi-empirical model of the direct methanol fuel cell performance Part I. Model development and verification. J Power Sources 2003;123:190–9.

[100] H. Dohle, K. Wippermann, Experimental evaluation and semi-empirical modeling of U/I characteristics and methanol permeation of a direct methanol fuel cell. J Power Sources 2004;135:152–64.

[101] K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, Performance of a direct methanol fuel cell, J Appl Electrochem 1998;28:289–97.

[102] A.A. Kulikovsky, J. Divisek, A.A. Kornyshev, Modeling the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cells: dead and active reacting zones. J Electrochem Soc 1999;146(11):3981–91.

[103] S. F. Baxter, V. S. Battaglia and R. E. White, J. Electrochemical Soc., 2000; 146; 437.

[104] A.A. Kulikovsky, Two-dimensional numerical modeling of a direct methanol fuel cell.J Appl Electrochem 2000;30:1005–14.

[105] U. Krewer, Y. Song, K. Sundmacher, V. John, R. Lübke, G. Matthies, L. Tobiska,Direct methanol fuel cell (DMFC): analysis of residence time behavior of anodic flow bed. Chem Eng Sci 2004;59:119–30.

[106] P. Argyropoulos, K. Scott, WM. Taama, One-dimensional thermal model for direct methanol fuel cell stacks Part I. Model development. J Power Sources 1999;79:169–83.

[107] P. Argyropoulos, K. Scott, WM. Taama, One-dimensional thermal model for direct methanol fuel cell stacks Part II. Model based parametric analysis and predicted temperature profiles. J Power Sources 1999;79: 184–98.

[108] T. Schultz, K. Sundmacher, Rigorous dynamic model of a direct methanol fuel cell based on Maxwell-Stefan mass transport equations and a Flory–Huggins activity model: formulation and experimental validation. J Power Sources 2005;145:435–62.

[109] H. Dohle, J. Divisek, R. Jung, Process engineering of the DMFC. J Power Sources 2000;86:469–77.

[110] J. T. Wang, R. F. Savinell, In: S. Srinivasan, D. D. Macdonald, A. C. Khandkar (Eds.), Proceedings of The Symposium on "Electrode Materials And Processes For Energy Conversion And Storage" (10 South Main St., Pennington, NJ 08534-2896, USA), 1994:326-44.

[111] J. Nordlund, G. Lindbergh, J. Electrochemical Society, 2002, 149:1107-1113.

[112] J. Divisek, J. Fuhrmann, K. Gartner and R. Jung, J. Electrochemical Society, 2003, 150:811-825.

[113] G. Murquia, L. Pisani, A.K. Shukla, K. Scott, J. Electrochamical Society, 2003, 150:1231-1245.

[114] Z.H. Wang, and C. Y. Wang, J. Electrochemical Society, 2003, 150 (4):508-519.

[115] C.Y. Chen, J.Y. Shiu, Y.S. Lee, Development of a small DMFC bipolar plate stack for portable applications (2005)

[116] T. S. Zhao, Transport Phenomena in Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells (2005)

[117] Jun-Young Park, Jin-Hwa Lee a, Jirae Kimb, Sangil Hana, Inseob Songa, Stable operation of air-blowing direct methanol fuel cells with high performance (2007)

[118] Raja Crowley, Performance Comparison between Graphite and Metallic Bipolar Plates in Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) (2006)

[119] R. Chen, T.S. Zhao, Performance characterization of passive direct methanol fuel cells (2007)

[120] C.Y. Chen, J.Y. Shiu, Y.S. Lee, Development of a small DMFC bipolar plate stack for portable applications (2006)

[121] T. S. Zhao, Transport Phenomena in Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells (2005)