

**DOĞRUDAN METANOL
YAKIT HÜCRESİ MEMBRAN ELEKTROT
BİLEŞKESİNİN OPTİMİZASYONU**

Serdar KÖSELER
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak–2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Serdar Köşeler'in "Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Membran Elektrot Bileşkesinin Optimizasyonu" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 16/01/2009 tarihinde, aşağıdaki Jüri üyeleri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	:Prof. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU
Üye	:Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL
Üye	:Doç. Dr. FERDİ GERÇEL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ MEMBRAN ELEKTROT BİLEŞKESİNİN OPTİMİZASYONU

Serdar KÖSELER

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

2009, 61 sayfa

Yakıt hücresi kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazdır. Tipik bir Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH), temelde anot tarafı, katı polimer membran elektrolit ve katot tarafından oluşmaktadır. Pt-Ru/C ve Pt/C sırasıyla anot ve katoda kullanılan elektro katalizörlerdir. Anot tarafa yakıt olarak sulu metanol çözeltisi beslenirken katot tarafa oksitleyici olarak hava beslenmektedir. DMYH, basit yapısı, çevre dostu çalışma özellikleri ve yakıt olarak kullanılan metanolün kolay depolanması nedeniyle dikkati çekmektedir. Ancak DMYH'den elde edilen güç yoğunluğu, anotta gerçekleşen nispeten yavaş yürüyen metanolün oksidasyon reaksiyonu, anot tarafından katı polimer elektrolit boyunca katot tarafına geçen metanolün burada bulunan Platin (Pt) katalizörü zehirlenmesi nedeniyle Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresinden (PEMYH) den daha düşüktür. Yakıt hücresinin kalbi olarak kabul edilen Membran Elektrot Bileşkesinin (MEB) destek tabakası tipi, yüklenen katalizör miktarı ve polimer membran tipi gibi yapısal bileşenleri DMFC'nin performansını etkileyen diğer faktörlerdir. Bu nedenle DMFC'den yüksek güç yoğunluğunun elde etmek için MEB'nin hazırlanması ve üretilmesiyle ilgili araştırmalar halen sürmektedir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, yüksek güç yoğunluğu elde etmek üzere hazırlanan çeşitli MEB'ler standart DMYH de test edildi. Test edilen MEB'den üretilen güç yoğunluğu, her MEB testinden elde edilen akım yoğunluğuna karşı potansiyel verileri kullanılarak belirlendi. DMYH'den maksimum güç yoğunluğu elde edebilmek için MEB'in yapısal bileşenleri Taguchi deney tasarım yöntemiyle optimize edildi.

Anahtar Kelimeler: DMYH, MEB Hazırlama, Optimizasyon, Taguchi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

OPTIMIZATION OF DIRECT METHANOL FUEL CELL'S MEMBRANE ELECTROLYTE ASSEMBLY

Serdar KÖSELER

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

2009, 61 pages

Fuel cell is electrochemical device that convert the chemical energy of a fuel directly into electrical energy. A typically Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) consists of basically anode side, solid polymeric electrolyte membrane and cathode side. Pt-Ru/C and Pt/C are electro catalysts used at anode and cathode sides respectively. While aqueous methanol solution is fed to the anode side, air as oxidizing agent is fed to the cathode side. DMFC is getting attention due to its simplicity, environmentally friendly working conditions and easy storage of aqueous methanol solution. However, power densities obtained from DMFC are lower than those obtained from Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) due to relatively slow methanol oxidation reaction taking place at anode and methanol passage from anode side through solid polymer electrolyte to cathode side which is poisoning Pt being in the cathode side. The structural constituent such as type of support material, amount of electro catalyst loaded and type of polymer electrolyte membrane of Membrane Electrode Assembly (MEA) accepting as heart of fuel cell are also other parameters affecting the performance of DMFC. Therefore, researches related to the preparations and productions of MEAs are still continuing to obtain higher power densities from DMFC. In this M Sc. thesis, various MEAs prepared to obtain higher power densities were tested in the standard DMFC. By using potential versus current data obtained from each MEA test, power density to be produced from each tested MEA was determined. The structural constituents of MEA were optimized by using Taguchi experiment design method to obtaining maximum power densities.

Keywords: DMFC, MEA Preparation Method, Optimization, Taguchi Method.

TEŞEKKÜR

Bilgi, deneyim ve değerli görüŐlerini hiç bir zaman benden esirgemeyerek çalıŐmalarım süresince beni yönlendiren ve destekleyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOğLU'na,

ÇalıŐmalarımın her aşamasında, desteğini, bilgisini ve yardımını eksik etmeyen ve bu çalışmalar süresince beni her zaman motive eden değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Levent AKYALÇIN'a,

Bu alıŐmaları yapacak seviyeye gelmemi sağlayan ve öğrenim hayatıma katkıları olan değerli hocalarıma,

Hayatım boyunca sevgi, ilgi ve Őefkatlerini benden hiç esirgemeyen aileme,

ÇalıŐmalarımı tamamlanmasında her türlü fedakarlığı yapan eŐime teŐekkürü bir borç biliyorum.

Serdar KSELER

Ocak 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.YAKIT HÜCRELERİ	2
2.1. Yakıt Hücresinin Tanımı.....	2
2.2 Yakıt Hücresinin Tarihçesi.....	3
2.3. Yakıt Hücresinin Önemi.....	4
2.4. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Yakıtlar.....	5
2.5 Yakıt Hücresinin Çeşitleri.....	7
3.YAKIT HÜCRELERİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI	9
3.1. Yakıt Hücresinin Avantajları.....	9
3.2. Yakıt Hücresinin Dezavantajları.....	10
4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ	11
4.1. Yakıt Hücresinin Verimi.....	13
4.1.1 Polarizasyon eğrileri: potansiyel - akım yoğunluğu.....	16
4.1.2. Reaksiyon hız kayıpları.....	16
4.1.3. Direnç kayıpları.....	17
4.1.4. Kütle aktarım kayıpları.....	18
4.2. Polimer Elektrolit Membranın Özellikleri.....	18
4.2.1.Yakıt geçişini azaltmak için kullanılan standart teknikler.....	20
4.3. Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri.....	20

5. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ KULLANIM ALANLARI.....	22
6. TAGUCHİ YÖNTEMİ.....	23
6.1. Taguchi Yönteminin Tarihi.....	23
6.2. Ortogonal Diziler.....	23
6.3. İşaret/Gürültü Oranı.....	25
6.4. Deneylerin Yapılması ve Kontrol Faktörlerinin En İyi Değerlerinin Bulunması.....	27
6.5. Doğrulama Deneyinin Yapılması.....	29
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
7.1. MEB Üretimi.....	33
7.1.1. Gaz difüzyon tabakasının üretimi.....	33
7.1.2. Aktif tabakanın üretimi.....	34
7.1.3 Membran hazırlanması.....	35
7.1.4. Sputter yöntemi.....	35
7.2. MEB'in Oluşturulması.....	36
7.3. Yakıt Hücresinin Yapısal Optimizasyonu.....	36
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI.....	40
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Tipik bir yakıt hücresi	2
4.1. DMYH anodunda gerçekleşen metanol oksidasyonunun aşamaları.....	12
4.2. DMYH tipi yakıt hücresi çalışma prensibi.....	13
4.3. Polarizasyon eğrisi üzerinde kayıpların gösterimi	16
4.4. Nafionun Kimyasal Yapısı.....	19
7.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi.....	31
7.2. Aktif alan.....	32
7.3. Gaz Akış Hızı Ölçüm Birimi, Peristaltik Pompa, PID Kontrolör ve Bi İgisayar.....	32
7.4. Veri Almada kullanılan Solartron Elektronik Yük.....	33
7.5. Platin yüklemesi için kullanılan Agar Sputter Coater cihazı	35
8.1. MEB1'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	44
8.2. MEB2'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	44
8.3. MEB3'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	45
8.4. MEB4'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	45
8.5. MEB5'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	46
8.6. MEB6'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	46
8.7. MEB7'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	47
8.8. MEB8'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	47
8.9. MEB9'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	48
8.10. MEB10'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	48
8.11. MEB11'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	49
8.12. MEB12'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	49
8.13. MEB13'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	50
8.14. MEB14'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	50
8.15. MEB15'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	51
8.16. MEB16'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	51
8.17. MEB17'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	52
8.18. MEB18'in 1. ve 2. deneme sonuçları.....	52

9.1. Maksimum güç elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği.....	54
9.2. Doğrulama deneyi sonucu.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Metanolün özellikleri.....	6
2.2. Çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırma.....	7
2.3. Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri.....	8
7.1. L18 ($2^1 \times 3^4$) ortogonal dizininde deney parametreleri ve seviyelerinin yerleşimi.....	39
7.2. L18 ($2^1 \times 3^4$) ortogonal dizininde rassallaştırılmış deney sırası.....	39
8.1. Metanol ve hava akış hızları ($\lambda=4$).....	42
9.1. S/N oranı grafiğindeki seviyeler.....	54
9.2. Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Aktif yüzey alanı (cm ²)
AYH	: Alkali yakıt hücresi
CC	: Karbon kumaş
CP	: Karbon kağıt
DMYH	: Doğrudan metanol yakıt hücresi
E_{ideal}	: Standart olmayan hücre potansiyeli
E_{ideal}^0	: Standart hücre potansiyeli
E_H^0	: Standart termal hücre potansiyeli
$E_{hücre}$: Hücre potansiyeli
E_{ohm}	: Dirençten kaynaklanan hücre potansiyeli
EKYH	: Erimiş karbonat yakıt hücresi
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücresi
F	: Faraday sabiti (columb)
GE	: General Elektrik
GDT	: Gaz difüzyon tabakası
i	: Akım (Amper)
I	: Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
KOYH	: Katı oksit yakıt hücresi
MEB	: Membran elektrolit bileşkesi
NASA	: Amerika uzay araştırmaları merkezi
n	: Transfer olan elektron sayısı
n	: Matris deneyindeki satır sayısı (S/N oranı hesaplamalarında)
OD	: Ortogonal dizin
P	: Güç yoğunluğu (mW/cm ²)
p	: İyi ürünlerin oranı
PEM	: Polimer elektrolit membran
PEMYH	: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi

Pt	: Platin
PTFE	: Politetrafloroetilen
R	: Gaz sabiti (Joule/mol*K)
Ru	: Rutenyum
S/N	: İşaret gürültü oranı
R_{ohm}	: Hücre direnci (ohm)
T	: Sıcaklık (K)
Y	: performans karakteristiği
ΔH^0	: Standart entalpi değişimi
ΔG^0	: Standart gibbs serbest enerji değişimi
ΔS^0	: Standart entropi değişimi
Q	: Denge sabiti
ζ_{ideal}	: İdeal verim
λ	: Hava-yakıt oranı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Artan dünya nüfusu ve sanayileşmeye bağlı yoğun kullanım nedeniyle petrol ve doğalgaz rezervlerinin giderek tükeniyor olması ve özellikle sanayileşmiş ülkelerin bu enerji kaynaklarına bağımlı olması bu maddelere stratejik önem kazandırmaktadır [1,2].

Enerji üretiminde ve taşıtların işletilmesinde kullanılan kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlara alternatif olarak güneş, rüzgar, jeotermik, hidrolik, biyokütle ve hidrojen gibi yenilenebilir, aynı zamanda çevre kirliliğine ve küresel ısınmaya neden olmayan enerji kaynakları üzerine çok çeşitli araştırmalar yapılmaktadır [3].

En verimli olarak kullanılan enerji formu olan elektrik enerjisi günümüzde yoğun şekilde kömür, fuel oil ve doğalgaz yakan termik, hidroelektrik ve nükleer santrallerde üretilmektedir [4].

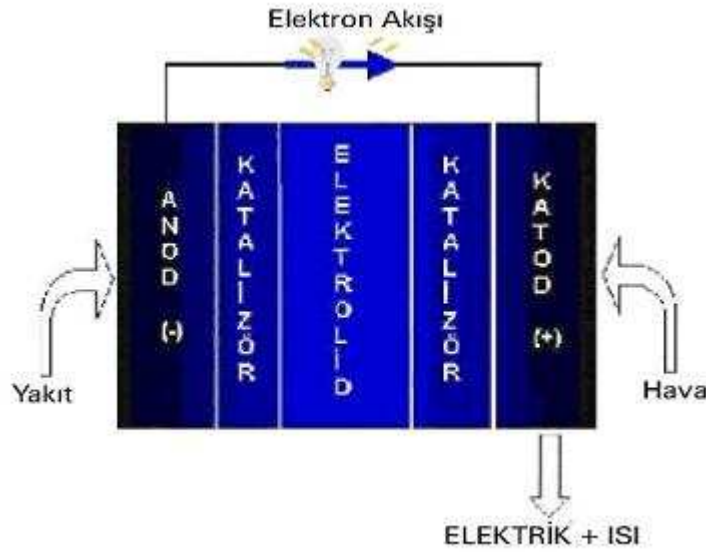
Artan enerji ihtiyacı ve çevresel baskılar nedeniyle, temiz enerji kaynaklarına, enerjinin verimli bir şekilde kullanılmasına ve aynı zamanda yeni enerji dönüşüm tekniklerine olan ihtiyaç da artmaktadır. İleri teknolojik özellik taşıyan, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemi olan yakıt hücresinin, enerjinin etkin dönüşümü ve kullanımını problemlerinin çözümüne sağlayacağı katkılarla geniş bir kullanım alanına sahip olması beklenmektedir [2].

Bu çalışmada, geleceğin enerji dönüşüm sistemi olması beklenen yakıt hücrelerinin bir çeşidi olan Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinin (DMYH) kalbini oluşturan Membran Elektrot Bileşkesi (MEB)'in temel yapısal öğeleri olan gaz difüzyon tabakası destek malzemesinin, katalizör yüklemesinin, nafion içeriğinin ve sputter yöntemiyle ilave katalizör yüklemesinin optimizasyonu, en yüksek güç üretimi amaçlanarak Taguchi Yöntemi ile yapılmıştır.

2. YAKIT HÜCRELERİ

2.1. Yakıt Hücresinin Tanımı

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır [5]. Bir yakıt hücresinde, üzerlerinde oluşacak reaksiyonları hızlandırıcı katalizörler yüklenmiş biri pozitif (katot) biri de negatif (anot) olmak üzere iki elektrot vardır ve bu elektrotlar arasında yüklü tanecikleri bir elektrottan diğerine taşıyan elektrolit bulunmaktadır. Yakıt olarak genellikle hidrojen, metanol ve etanol kullanılırken yükseltgeyici olarak hava veya saf oksijen kullanılmaktadır. Yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda elektrik enerjisi üretilirken ortaya sadece su çıkacaktır [6]. Hidrojen dışında yakıt olarak metanol kullanılması durumunda suyun yanı sıra CO₂ gazı çıkar. Şekil 2.1’de bir yakıt hücresini oluşturan temel bileşenler görülmektedir.



Şekil 2.1. Tipik bir yakıt hücresi [7]

2.2 Yakıt Hücresinin Tarihçesi

Yakıt hücresi 1839'da keşfedilmiş, 1932'de üzerinde gelişmeler sağlanmış ve 1952 yılında National Aeronautics and Space Administration (NASA) tarafından ilk defa uzay çalışmalarında enerji sağlayıcı olarak kullanılmıştır. 1960'lı yıllarda ilk kez yakıt hücresi ile çalışan traktör yapılmış, 1980'li yıllarda yakıt hücresinin kullanıldığı tren, 1990'lı yıllarda ise yakıt hücresinin kullanıldığı denizaltı ve uçak gündeme gelmiş son yıllarda kara araçlarında ve dağılmış güç üretim sistemi olarak yaygın şekilde kullanılma çalışmaları nedeniyle gittikçe artan ilgi odağı olmuştur [8].

İsviçreli kimyager Christian F. Schoenbien, 1839 yılında elektroliz yönteminin tersini uygulayarak hidrojen ve oksijen gazlarının birleşmesiyle su ve elektrik akımının ortaya çıktığını bulmuştur. Schoenbien'in çalışmalarını uygulama aşamasına getiren İngiliz hakim ve bilim adamı Sir William Grove ilk yakıt hücresini 1845 yılında yapmıştır. Bu buluş kendisinin yakıt hücresinin babası olarak anılmasını sağlamıştır [8].

İngiltere Cambridge Üniversitesinde Dr. Francis T. Bacon, 1932 yılında Mond ve Langer tarafından yapılan yakıt hücresi tasarımında değişiklikler yapmıştır. Platin elektrotlar daha ucuz nikel alaşımli elektrotlarla değiştirilmiş, sülfürik asit yerine elektrotları daha az aşındıran alkali potasyum hidroksit kullanılmıştır. Bacon Cell olarak anılan bu tasarım, ilk alkali yakıt hücresi olarak kabul edilmektedir. General Elektrik (GE)'de kimyager olarak çalışan Williard T. Grubb, 1955 yılında yakıt hücrelerinde değişiklik yaparak polimer elektrolit membranı (PEM) kullanmıştır. GE'de çalışan kimyager Leonard Niedrach, 1958 yılında bu membran üzerine platin uygulayarak Grubb – Niedrach yakıt hücresini yapmıştır. Bu buluş GEMINI uzay projelerinde kullanılmıştır [9].

Francis Bacon 1959 yılında, yani 27 yıl aradan sonra yakıt hücresinin endüstriyel alanda ilk uygulamasını hidrojen – hava kullanarak çalışan 5 kW gücünde kaynak makinesini yaparak gerçekleştirmiştir. Aynı yıl tarım makinesi üreticisi Allis – Chalmers firmasından Harry K. Ihrig 1008 yakıt hücresi

kümesini kullanarak 15 kW güç elde etmiş ve 20 Hp gücünde traktörü çalıştırmayı başarmıştır [9].

Kanadalı Ballard firması 1993 yılında ilk yakıt hücresi ile çalışan aracı tamamlamıştır. Daimler Benz firması 1994 yılında hidrojenle çalışan yakıt hücresi ile donatılmış aracı, NECAR (New Electric Car), Almanya'da tanıtmıştır. Chicago Taşımacılık İdaresi (Chicago Transit Authority) 1995 yılında 3 adet yakıt hücresi ile çalışan otobüs sipariş etmiş ve 1996 yılında kullanıma sokmuştur. Ballard Power Systems firması, 2001 yılında endüstriyel amaçlı ve son tüketicilerin kullanabileceği PEM yakıt hücrelerinin seri üretimine başlamıştır. Son yıllarda önemli otomotiv üreticileri yakıt hücresi ile çalışan otomobilleri geliştirmiş, bazı hastane ve okullarda yakıt hücreleri kullanılmaya başlanmıştır. Kuzey Amerika ve bazı Avrupa ülkelerinde hidrojenli yakıt hücresi ile çalışan otobüsler kullanılmaya başlanmıştır [10].

2.3. Yakıt Hücresinin Önemi

Sahip olduğumuz sınırlı enerji kaynaklarının tükeneyeceği ve mevcut yakıt teknolojilerinin dünyamıza verdiği çevresel zararlar göz önünde bulundurulursa, yakıt hücreleri gibi yeni ve verimli bir enerji dönüşüm teknolojisine yönelme gereksinimi her geçen gün artan bir hızda devam etmektedir [1].

Yakıt hücreleri, geleneksel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla (doğal gaz, LPG metanol ve nafta) çalışabilir.
- Egzoz ısısı geri kazanılabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Montaj süresi kısadır.
- Çok miktarda soğutma suyu gerektirmez.
- Güvenilir bir sistemdir.
- İşletim karakteristiği uygulamada kolaylıklar sağlar.

- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur [1,11].

2.4. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Yakıtlar

Yakıt hücrelerinde kullanılacak yakıtın seçimi, yakıtın fiyatı, kullanılabilirliği, enerji içeriği, çevresel etkileri, depolama ve taşınım kolaylığı göz önüne alınarak yapılmalıdır. Yakıt hücrelerinde yakıt beslemesi doğrudan ve dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen, metan, doğal gaz, LPG, hidrazin yakıt hücresine doğrudan beslenerek kullanılabilir. Yakıtın dolaylı olarak beslenmesinde genellikle bir ön işlem uygulanmaktadır. Yakıtın dolaylı olarak beslenmesine örnek olarak, metanol, etanol, amonyak ve hidrokarbon kullanan yakıt hücreleri verilebilir [12].

Yakıtın dolaylı beslenmesi için yapılan ön işlemler;

- Reformlama
- Katalitik reformlama
- Isıl kraking
- Kısmi oksidasyon

olarak sıralanabilir.

Bu işlemlerden en verimli ve maliyeti az olan reformlama yöntemidir. Metan, metanol, amonyak ve çeşitli hidrürlerden değişik ön işlemlerle hidrojen elde edilerek kullanılmaktadır. Günümüzde, yakıt hücrelerinde kullanılan yakıtların temelini oluşturan hidrojen ve ilerideki uygulamalarda önemli bir yere sahip olacak metanol üzerinde araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmaları yoğun olarak sürmektedir [12].

Metanol; kömür, odun ve doğalgazdan üretilmektedir. Son yıllarda biyoteknolojik olarak biyometanol araştırmaları da yapılmaktadır. Metanolün özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir. Metanol içten yanmalı motorlarda doğrudan benzin veya dizel yakıtına katkı yapılarak alternatif yakıt olarak da

değerlendirilmektedir. Metanol için yakıt hücrelerinde kullanım diğer bir değerlendirme alanıdır [12].

Çizelge 2.1. Metanolün özellikleri [12]

Özellikler	Metanol
Formül	CH ₃ OH
C / H oranı	0,25
Mol Ağırlığı (g / molg)	32,04
Özkütle (kg / L)	0,79
Isıl Değer:	
Alt: (Mj / kg)	20,1
Üst: (Mj / kg)	15,9
Stokiyometrik Karışım için:	
Hava / Yakıt: (Kütleli) (kj / L)	6,44
Hava / Yakıt: (Hacimsel) (kj / L)	7,14
Buharlaştırma Isısı (Mj / kg)	1,1
Laminer Alev Hızı (m / s)	0,52
Adyabatik Alev Sıcaklığı (°C)	1878
Kaynama Noktası (°C)	65,1
Donma Noktası (°C)	-97,1
Kendi Kendine Tutuşma (°C)	470
Oktan Sayısı	110

2.5. Yakıt Hücresinin Çeşitleri

Yakıt hücreleri kullanılan yakıt ve oksidan tipine, yakıtın yakıt hücresinin içinde veya dışında tabii olduğu reaksiyona, elektrolit tipine ve çalışma sıcaklığına göre çeşitlere ayrılır. Yapılan çalışmalar sonucunda yakıt hücresinin en genel sınıflandırılması yakıt hücresinde kullanılan elektrolite göre yapılmaktadır. Kullanılan elektrolite göre yakıt pilleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

- Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)
- Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’de yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit çeşitleri ve bu hücrelerinin çalışma sıcaklık aralıkları gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırma

Yakıt Hücresi Çeşidi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı, °C
Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	KOH	50 – 90
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	Katı Organik Polimer Membran	60 – 125
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	Katı Organik Polimer Membran	50 – 120
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	Orto Fosforik Asit	190 – 210
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	Li / K Karbonat Karışımı	630 – 650
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	Stabilize Zirkonyum	900 – 1000

Çizelge 2.3. Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri [14]

	FAYH	KOYH	EKYH	PEMYH	DMYH	AYH
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria	Karbonat	Katı organik polimer membran	Katı organik polimer membran	Potasyum hidroksit
Katalizör	Pt	Raney Ni	Pt	Pt	Pt-Ru	Poroz nikel
Elektrolitte ki Taşıyıcı	H ⁺	O ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz çelik, vb.	Karbon	Karbon	Karbon
Yakıt Türü	H ₂ , Doğalgaz, Nafta, Metanol	H ₂ , CO	H ₂ , Doğalgaz	H ₂	Metanol	H ₂
Sıcaklık	200 °C	1000 °C	600 – 700 °C	80 °C	80 °C	80 °C
Elde edilen güç	50kW-11MW	100-250kW	100 kW-2 MW	5-250 kW	5 kW	5- 150 kW
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler)	Ticari uyg. Sanayi uyg. Elektrik santralleri	Elektrik santralleri	Ulaşım araçları, Askeri sistemler	Küçük elektrikli araçlar	Uzay Çalışmaları

Kullanılan hidrojenin elde edilme şekline göre yakıt hücreleri;

a) Direkt olarak sağlanan hidrojeni kullanan yakıt hücreleri

b) Dolaylı olarak sağlanan hidrojeni kullanan yakıt hücreleri [12]

olarak sınıflandırılabilir.

3. YAKIT HÜCRELERİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

3.1. Yakıt Hücresinin Avantajları

Yakıt hücrelerinin diğer enerji sistemlerine göre avantajları sırasıyla aşağıda yer almaktadır.

- Yakıt hücresi, termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35 – 40'ı geçmezken, yakıt hücresi sistemlerinde %70'e yakın verimlere ulaşılabilir.
- Yakıt hücresinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer sistemlere göre ihmal edilecek kadar azdır. PEMYH'nde yan ürün olarak bir tek su oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici diğer maddeler oluşmazken; oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot atıklar ve yakıt olarak hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşur.
- Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt hücrelerinde gürültü kirliliği oluşmamaktadır.
- Yakıt hücrelerinde kullanılacak yakıt sayısı çok fazla olduğundan, çok farklı alanlarda kullanılabilir.
- Yakıt hücreleri çeşitlerine ve büyüklüklerine göre çok geniş bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilirler.
- Gerekli görülen her yerde kullanılacak ve yerleştirilebilecek şekilde modülerdirler.
- Yakıt hücresinde yan ürün olarak oluşan ısı geri kazanılabilir.
- Yakıt hücreleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir [12].

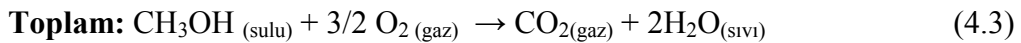
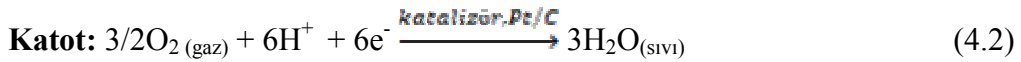
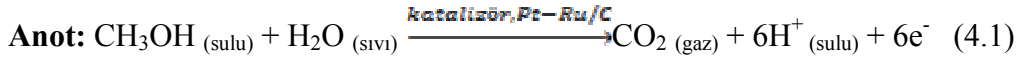
3.2. Yakıt Hücresinin Dezavantajları

- Yakıt hücreleri katalizör olarak Pt, Ru gibi soymetallerin kullanımı nedeniyle diğer enerji dönüşüm sistemlerine göre daha pahalıdır. Maliyeti arttırıcı diğer bir neden ise, elektrolit olarak kullanılan ancak üretilmesi ileri teknoloji gerektiren ve bu yüzden pahalı olan membranlarıdır.
- Yakıt hücresi uygulamalarının tam verimle gerçekleştirilebilmesi için uzun süreli araştırmalara ve bu araştırmaları desteklemek için yüksek miktarda mali desteğe ihtiyaç vardır.
- Yakıt hücrelerinin elektrotlarında bulunan soymetal katalizörlerde ve polimer elektrolit membranda zamanla verimin düşmesine neden olan yaşlanma etkileri görülmektedir. Bu tür problemlerin çözülmesi yolunda daha kararlı katalizör ve membran sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir [12].

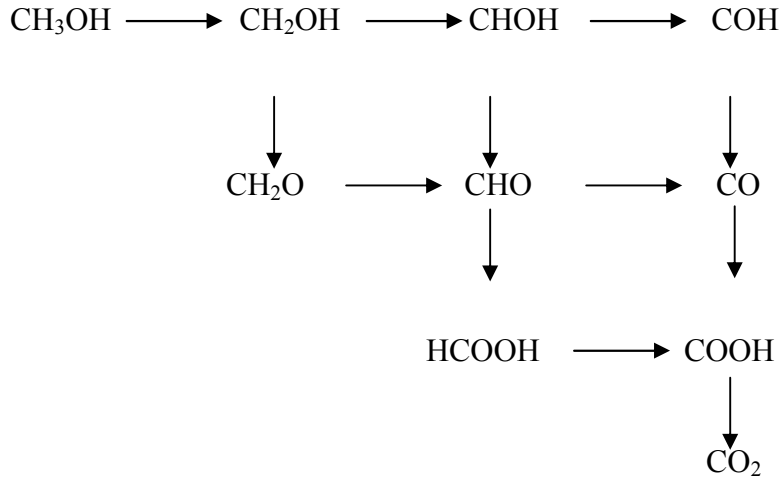
4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ

Prensip olarak PEMYH'e benzeyen DMYH'nde metanol, alkolün hidrojene reforme edildiği herhangi bir ara basamak olmaksızın doğrudan yakıt hücresine beslendiği ve düşük sıcaklık yakıt hücrelerinin özel bir şeklidir [15,16].

Doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı aralığı 50 – 120°C olup bu sıcaklıkta metanol anotta katalitik olarak parçalanarak protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Toplam anot reaksiyonunda oluşan H⁺ iyonları katı polimer elektrolit membran boyunca katoda geçer. Oluşan elektronlar ise iletken telden oluşan bir dış devre boyunca anottan katoda doğru akarlar. Denklem (4.2) uyarınca, katoda gelen H⁺, e⁻ ve havadan sağlanan O₂ katalitik olarak ve uygun miktarlarda reaksiyona girerek suyu oluştururlar [12, 17]. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [12];



Şekil 4.1'de DMYH'nin anodunda gerçekleşen metanol oksidasyonunun aşamaları gösterilmiştir [18].

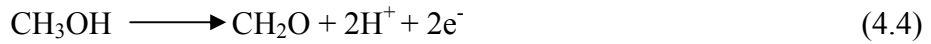


Şekil 4.1. DMYH anodunda gerçekleşen metanol oksidasyonunun aşamaları

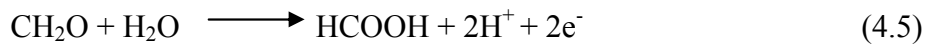
Şekil 4.1'den de görüleceği üzere, sol üstte metanol, sağ altta karbon dioksit bulunmaktadır. Sağ tarafa ilerleyen basamaklar hidrojen atomunun ayrılmasını ve proton (H^+) elektron (e^-) çiftlerinin oluşumunu göstermektedir. Aşağıya doğru ilerleyen basamaklar da hidrojen atomunun ayrılmasını ve proton-elektron çiftlerinin oluşmasını gösterir. Ayrıca buradaki basamaklarda OH^- gruplarının eklenmesi veya ayrılması da söz konusudur [18].

Şekil 4.1'de verilen basamaklardan sol üstten sağ altta ilerleyen her türlü basamak mümkündür ve hepsi doğru sonuçlar verecektir. Anot reaksiyonunda görüldüğü gibi üç sağ yönde basamak, üç aşağı yönde basamak CO_2 ve altı elektron – proton çiftine sebebiyet verecektir. Bu basamaklar üç basamağa indirgenirse [18]:

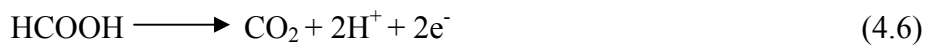
İlk önce metanol okside olarak formaldehite dönüşür.



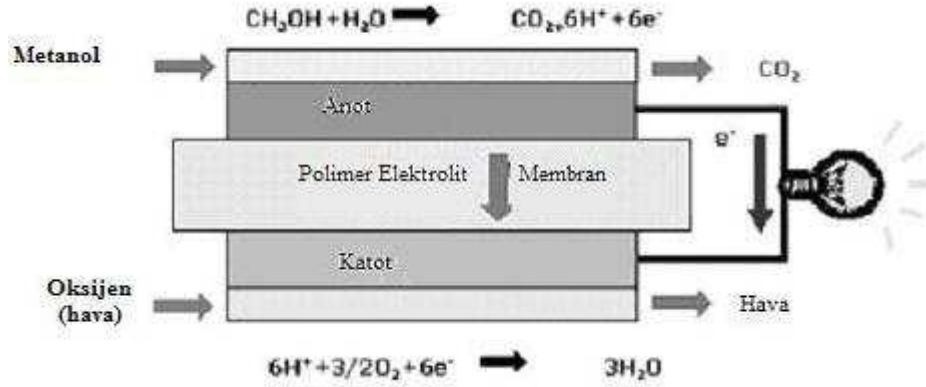
Daha sonra formaldehit formik asit oluşturmak için reaksiyona girer.



Son olarak formik asit karbondioksite dönüşür.



Şekil 4.2’de DMYH tipi bir yakıt hücresi gösterilmiştir.



Şekil 4.2. DMYH tipi yakıt hücresi çalışma prensibi [19]

4.1. Yakıt Hücresinin Verimi

Bir enerji dönüşüm sisteminin verimliliği bir yakıttan ne kadar çok güç elde edilebildiği ile açıklanabilmektedir. Bir yakıt hücresinin verimi ise hücrede meydana gelen elektrokimyasal yükseltgenme ve elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarına bağlıdır. Denklem (4.1), (4.2) ve (4.3)’ten görüleceği üzere metanolün oksidasyonunda, 1 mol metanol ile 3/2 mol oksijen tepkimeye girmekte ve 1 mol CO_2 ve 2 mol su oluşmakta ve bu sırada 6 mol elektron açığa çıkmaktadır.

Bir yakıt hücresinde ideal potansiyeli (standart potansiyel) hesaplamak için,

$$E_{ideal}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (4.7)$$

formülü kullanılır.

Burada E_{ideal}^0 ve ΔG^0 sırasıyla standart şartlarda (25 °C ve 1 atm) hesaplanan potansiyeli ve Gibbs serbest enerjini, n ise reaksiyonda transfer olan elektron sayısını ve F de faraday sabitini göstermektedir [18, 19].

Reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi ise

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.8)$$

şeklinde bulunabilir [20]. Burada ΔH^0 reaksiyonun standart entalpisi, T sıcaklık (K), ΔS^0 ise standart entropi değeridir. Metanol oksidasyon reaksiyonu için bu değerler (Denklemler (4.3));

$$\Delta H^0 = -727,179 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S^0 = -98,324 \text{ J K}^{-1},$$

$$25 \text{ } ^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K ise,}$$

$$\Delta G^0 = -727,179 - (-98,324 * 298,15) = 697,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

olarak elde edilir [21].

Bu ΔG^0 değeri denklemin (4.7) de yerine yazılırsa $E_{ideal}^0 = 1.21 \text{ V}$ olarak bulunur. Bu değer DMYH için $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ve 1 atm basınçta hesaplanan ideal hücre potansiyelidir. İdeal hücre potansiyeli açık devre potansiyeli olarak da adlandırılır [5, 21].

Standart olmayan şartlarda reaktantların ve ürünleri aktiviteleri 1 olarak alınmaz. Bu durumlarda hücre potansiyelini hesaplamak için Nernst eşitliğinden faydalanılır.

$$E_{ideal} = E_{ideal}^0 + \left(\frac{R.T}{n.F} \right) \ln Q \quad (4.9)$$

Burada;

E_{ideal} , standart olmayan şartlardaki hücre potansiyeli, V

E_{ideal}^0 , standart şartlardaki hücre potansiyeli, V

R, gaz sabiti, $8,314 \text{ Joule/mol} \cdot \text{K}$

T, sıcaklık, K

n, transfer olan elektron sayısı

F, faraday sabiti, 96485 C/mol

Q , reaksiyonun denge sabitidir. Söz konusu bu denge sabiti gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar için kısmi basınçlar, çözeltiler için kimyasal aktiviteler kullanılarak hesaplanabilir [19].

Denklem (4.9) sıcaklığın ve kimyasal aktivitelerin bir fonksiyonu olduğu için ideal hücre potansiyeli 1.21 V değerinden daha düşük çıkacaktır. DMYH için bu değer yaklaşık 0.7 V'tur [21].

Enerji dönüşümünün termodinamik veya ideal verimi (ζ_{ideal}) kimyasal reaksiyonun entalpisi ile açıklanabilir.

$$\zeta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (4.10)$$

$\Delta S < 0$ olursa verim azalır, $\Delta S > 0$ olursa termodinamik verim % 100'ün üstünde bir değere çıkar. Bu, çevreden gelen ısının da kullanılabilir işe dönüştüğü anlamına gelmektedir.

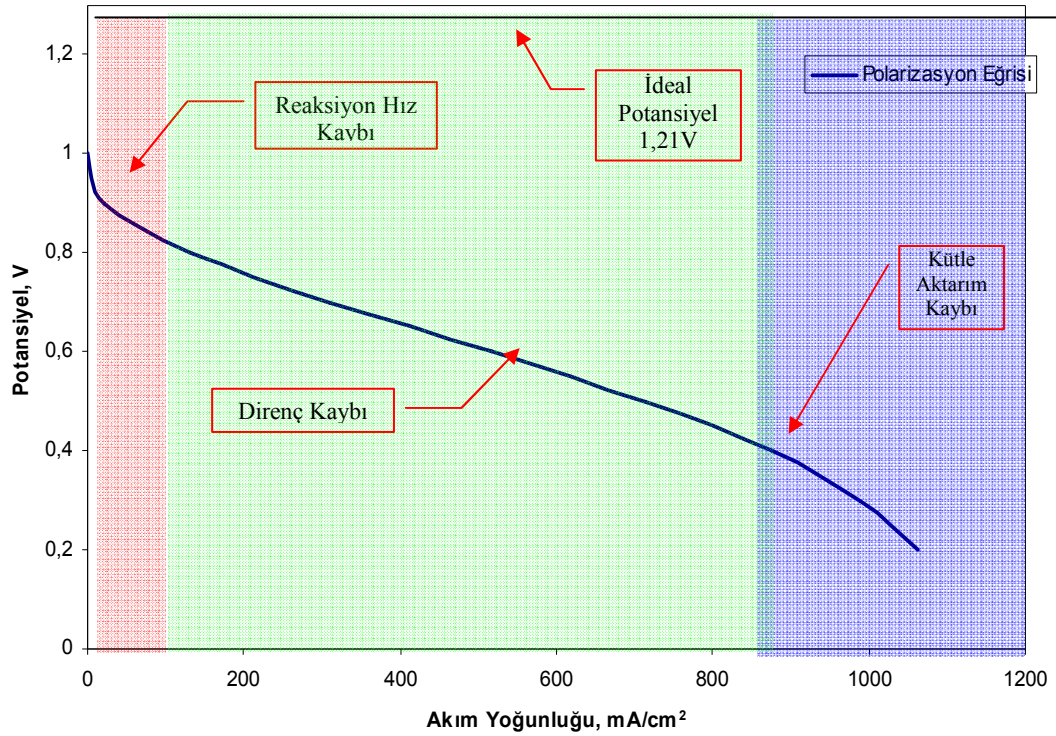
Eğer termal hücre potansiyeli $E_H^0 = -\frac{\Delta H}{nF}$ şeklinde tanımlanırsa ideal verim;

$$\zeta_{ideal} = \frac{E_{ideal}^0}{E_H^0} \quad (4.11)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklem PEMYH'de olan reaksiyon için uygulanırsa $E_{ideal}^0 = 1,23$ V ve $E_H^0 = 1,48$ V olur ve $\zeta_{ideal} = 0,83$ olarak hesaplanır, aynı denklem DMYH'de oluşan reaksiyon için uygulandığında $E_{ideal}^0 = 1,21$ V ve $E_H^0 = 1,25$ V olur ve $\zeta_{ideal} = 0,97$ olarak bulunur [20,23]. Bu sonuçlar DMYH'lerin PEMYH'den ideal şartlarda daha yüksek verime sahip olduğunu göstermektedir.

4.1.1 Polarizasyon eğrileri: potansiyel - akım yoğunluğu

Yakıt hücresine bir dış direnç (yük) uygulandığında kimyasal denge bozulur ve yük üzerinde bir net akım gözlenir. Bir kimyasal reaksiyonun net hızı akım yoğunluğu (I) ile orantılıdır. I elektrokimyasal sistemden çekilen akımın (i) hücrenin aktif alanına bölümüyle bulunabilir. Hücre potansiyeli tersinir kayıplardan dolayı olması gereken değerden daha düşüktür. Tersinir potansiyel kayıpları; reaksiyon hız kayıpları, direnç kayıpları ve kütle aktarım kayıpları olarak sıralanabilir (Şekil 4.3) [19].



Şekil 4.3. Polarizasyon eğrisi üzerinde kayıpların gösterimi

4.1.2. Reaksiyon hız kayıpları

Reaksiyon hız kayıpları reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa, basınca, derişime ve elektrotun özelliklerine bağlı olan kayıplardır.

Metanolün elektrokimyasal oksidasyonu Şekil 4.1 de belirtildiği gibi bir çok ara basamaklar içerir. Bu proste katalizör olarak genellikle Pt alaşımları

kullanılır (Pt-Ru gibi). Reaksiyon hızını belirleyen basamak ise CO'in oksidasyonunun gerçekleştiği basamaktır. Metanolün yükseltgenmesi sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Eğer yüksek sıcaklıkta bu reaksiyon gerçekleşiyor ise hız oldukça yüksektir [22].

DMYH' de şu an daha iyisi olmadığı için kullanılan polimerik membran, Nafion, metanol geçişini tam olarak önleyememektedir. Dolayısıyla katot tarafına geçen metanol burada bulunan Pt katalizör üzerinde CO oluşmasına neden olmakta; oluşan bu CO, Pt katalizörün yüzeylerinde adsorplanarak katalizörün zehirlenmesi olarak kabul edilen olaya diğer bir deyişle katalitik aktivitesinin azalmasına yol açmaktadır. Buna bağlı olarak da reaksiyon hızında düşüş yaşanmaktadır [22].

4.1.3. Direnç kayıpları

Elektrolitteki iyonik akıma ve elektrotlardaki elektrik akımına karşı olan dirençten kaynaklanan performans kayıplarına direnç kayıpları denir. Bu kayıplar aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir;

$$E_{ohm} = i * R_{ohm} \quad (4.12)$$

i akım (amper), R_{ohm} ise hücrede meydana gelen dirençtir (ohm).

Elektronik kayıpların oluşmasında hücre elektrotları, gaz difüzyon tabakaları ve akım toplayıcıların oluşturduğu dirençler etkili olmaktadır. Ancak elektronik akımdan meydana gelen dirençler elektrolit üzerinde meydana gelen iyon transferine (DMYH'de bu iyon H^+ 'dir) bağlı olan dirençten çok daha küçüktür. Bundan dolayı, eğer katı elektrolit ve elektrotlar arasındaki iyonik iletkenlik arttırılırsa hücredeki direnç kayıpları da azalacaktır [19].

4.1.4. Kütle aktarım kayıpları

Bir yakıt hücresinde kütle aktarımına bağlı kayıplar, özellikle yüksek akım yoğunluklarında sisteme beslenen reaktantın katalitik yüzeye ulaşma hızından daha yüksek bir hızda katalitik yüzeyde tüketilmesiyle açıklanabilir. Bu durumda reaktantın beslendiği uç ile katalitik yüzey arasında reaktant açısından bir konsantrasyon farkı ve buna bağlı olarak da potansiyel kaybı oluşmaktadır. Bu şartlarda reaksiyon hızını belirleyen asıl faktör hücreye beslenen reaktantın katalitik yüzeye ulaşma hızı olmaktadır [19].

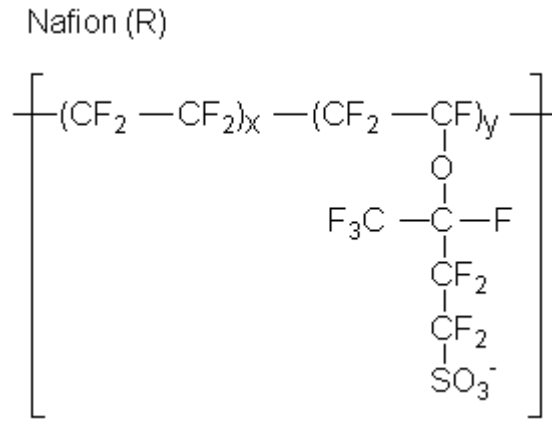
4.2. Polimer Elektrolit Membranın Özellikleri

Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi'nde kullanılan polimerik membranın görevi, hücre içinde iş yapabilecek olan kimyasal potansiyeli oluşturmaktır. Bu potansiyel farkı, iyonların membrandan farklı geçiş hızlarından dolayı meydana gelmektedir. Anotta oluşan protonların polimerik membran boyunca katoda doğru geçişine izin verilirken, metanol moleküllerinin ise karşı tarafa geçişi engellenir. Kullanılan polimerik membranın iyi çalışması durumunda, oluşan potansiyel her türlü güç uygulamasında kullanılabilir [24].

Yakıt hücresi içinde kullanılan polimer membrandan beklenen özellikler; yüksek sıcaklığa karşı tolerans gösterebilmesi, serbest proton transferine uygun olması, metanol molekülleri gibi diğer kimyasal türlerin geçişine izin vermemesi, fiziksel ve kimyasal dayanıklılık ve ucuzluktur. Günümüzde, DMYH ile ilgili araştırmalarda membran seçimini zorlaştıran en önemli problem, metanol moleküllerinin membrandan geçişidir. Metanol geçişinin tanımı, metanol moleküllerinin membrandan difüze olarak, anot tarafından katot tarafına geçişi şeklinde verilebilir [25]. Bunun nedeni, suyu seven bir yapısı olan PEM, aynı zamanda suyu bir taraftan (anot) diğer tarafa (katot) geçirmekte, dolayısıyla bu su geçişi sırasında su molekülleri ile birlikte metanol molekülleri de konsantrasyon farkının da etkisiyle bir taraftan diğer tarafa geçmektedir. Katotta sadece platin katalizörü bulunduğu için yakıtı anotta bulunan Pt / Ru

katalizörü kadar iyi okside edemeyecektir. Anottan katoda metanol geçişi hem yakıt kaybına neden olacak hem de burada oluşan reaksiyondan dolayı hücre voltajını da düşürecektir. Bu olay çoğu zaman karma potansiyel olarak adlandırılır [11].

Polimer elektrolit membran çeşitleri içinden en çok kullanılan ve beklenen özellikleri karşılayan membran çeşidi DuPont tarafından üretilen Nafion'dur (Şekil 4.4) [26].



Şekil 4.4. Nafionun Kimyasal Yapısı

Her ne kadar günümüzde yakıt hücreleri ile ilgili olarak en çok tercih edilen membran Nafion olsa da, metanol geçirmesi ve pahalı olması nedeniyle hem Nafionun özelliklerinin iyileştirilmesi hem de alternatif membranların üretimi üzerine yapılan çalışmalar hızla sürmektedir. Bu malzemenin temel yapısı Teflon olarak bilinen ve hidrofobik bir özelliğe sahip politetrafloroetilendir. Teflonun sülfolanması sonucunda oluşan Nafion, hidrofilik ve asidik özelliğe sahip hale gelmektedir. Oluşan malzeme farklı fazlara sahip olurken, seyreltik asit özelliğine sahip kısımlar kuvvetli hidrofilik özelliğe sahip olmaktadır. Bu özellikler sayesinde H^+ iyonları membran üzerinde hareket edebilmektedirler [11].

4.2.1. Yakıt geçişini azaltmak için kullanılan standart teknikler

Yakıt geçişini azaltmak için DMYH tasarımcıları tarafından kullanılan üç prensip bulunmaktadır. Bu prensiplerin haricindeki diğer fikirler ise hala araştırma aşamasındadır.

1. Anotta kullanılan katalizörün makul fiyatta ve mümkün olduğunca aktif olması gerekmektedir. Bunun sonucunda metanol anotta daha verimli bir şekilde reaksiyona girecek ve katoda olan metanol geçişi azalacaktır.
2. Beslenen yakıt anoda kontrollü verilmelidir. Böylece düşük akımlarda metanol fazlası olmayacaktır. Özetle; anottaki düşük metanol konsantrasyonu, elektrolitte ve dolayısıyla katotta da daha düşük metanol konsantrasyonuna sebep olacaktır. Yapılan çalışmalara göre, metanol konsantrasyonu genellikle 1M civarında olmalıdır. Bu değer ortalama bir değerdir. Daha doğru konsantrasyon değeri, her yakıt hücresi tipi için değişiklik gösterecektir.
3. Yakıt geçişini azaltmak için; DMYH için kullanılan elektrolit kalınlığı, genellikle PEMYH için kullanılan polimer membran elektrolitten daha kalın olacak şekilde seçilir. Bunun sonucunda yakıt geçişi azalacak buna karşın iyon geçişine olan direnç dolayısıyla hücre direnci artacaktır. DMYH için kullanılan membran kalınlıkları genelde; 0.15 ve 0.20 mm arasındaki değerlerdir. Bunun yanında PEMYH için kullanılan membran kalınlığı ise; 0.05 ile 0.10 mm arasındadır [18].

4.3. Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda, Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi'nde anotta metanolün oksidasyon verimini arttırarak, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesini sağlayan katalizör Pt-Ru (atomik oran 1-1) karışımı olmuştur.

Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü ve yüksek verimli olması aynı zamanda maliyetin düşürülebilmesi için optimum miktarda kullanılması gerekmektedir. Katot yüzeyinde performansı arttıran katalizör çeşidi ise Pt katalizör olmuştur. Bu katalizörler genelde, karbon kömürü ile karıştırıldıktan sonra, elektrot yüzeyine püskürtülerek, preslenerek veya yapıştırılarak uygulanmaktadırlar.

Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi yakıt hücresinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir özelliktir.

Günümüzde, çalışmaların büyük bir kısmı anot yüzeyinde kullanılan katalizörleri geliştirmeye ayrılmış durumdadır. Pt-Ru katalizörüne alternatif olarak, bilim adamları diğer Platin alaşımları, porfirin ve metal oksitler gibi değişik katalitik malzemeler üzerinde çalışmalarına devam etmektedir.

Katotta kullanılacak olan katalizörünün yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisi, anot katalizörü ile karşılaştırıldığında daha azdır. Katot katalizöründen beklenen özellikler; metanol geçişi nedeniyle oluşan CO gibi oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi, yüksek performansa ve düşük maliyete sahip olması olarak sıralanmaktadır. Bu istenen özelliklere gelişen teknoloji ile ulaşılabilecektir [27].

5. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ KULLANIM ALANLARI

Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri'nin performansı üzerindeki çalışmalar pek çok alanda devam etmektedir. Düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ve sıvı yakıtın beslemesinin doğrudan uygulanması, DMYH'ni özellikle taşınabilir cihazlarda kullanılabilir hale getirmektedir.

Günümüzde, küçük ölçekli yakıt hücreleri üzerinde gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda, mobil iletişim araçlarında yakıt hücrelerinin kullanımının artacağı görülmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışabilme özelliği, hafif olmaları ve şarj kolaylığı, küçük yakıt hücrelerini geleneksel pillere göre daha avantajlı kılmaktadır.

Dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameralarının çalışma özellikleri göz önüne alındığında; çalışma sıcaklığı, yakıt imkanı ve hızlı cevap verme özellikleri önemli değişkenler olarak gözlenmektedir. Bu kriterleri karşılayabilecek yakıt hücresi tipi olarak DMYH görünmektedir.

Doğrudan sıvı metanol kullanımı, geleneksel pillerde elektrikle şarj zorunluluğuna karşı bir avantajdır. Düşük sıcaklıkta, yüksek güç yoğunluğu elde etmek için kullanılan platin katalizörün maliyeti ise DMYH'nde bir dezavantaj oluşturmaktadır. Maliyette oluşan problemler çözüldüğü zaman, gelecekte DMYH'nin taşınabilir düşük ve orta güç ihtiyacına sahip sistemlerde kullanımının artacağı düşünülmektedir. Günümüzde, cep telefonları üzerinde yapılan çalışmalar Amerika Birleşik Devletleri'nde sürdürülürken, diz üstü bilgisayar uygulamaları Alman bilim adamları tarafından yürütülmektedir.

DMYH teknolojisi oldukça yeni bir yakıt hücresi çeşidi olduğundan; yüksek güç gerektiren taşıt, jeneratör, sabit güç üretimi gibi uygulamalarda henüz istenen seviyelere ulaşamamıştır. Yakıt hücresinin çevre dostu özelliği, metanolün depolanmasının kolaylığı, düşük sıcaklıklarda yüksek verim eldesinin mümkün olması, gelecekte DMYH'nin taşıt uygulamalarında önemli bir yere sahip olmasına neden olacaktır. Ballard Power Systems, Honda, Nissan, Volkswagen, Yamaha, Ford, Daimler Chrysler, Cinergy firmaları DMYH'in taşıt uygulamaları üzerindeki çalışmalarını sürdürmektedir [28].

6. TAGUCHİ YÖNTEMİ

6.1. Taguchi Yönteminin Tarihi

Bir Japon mühendis olan Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ve kendi adı ile anılan Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim/işletim öncesinde veya üretim/işletim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta böylelikle kalite, verimlilik, güvenilirlik ve kâr artmaktadır [23].

Taguchi, 1949 yılında Japon Nippon Telefon ve Telgraf şirketinin iletişim laboratuvarında ulusal iletişim sistemini geliştirmek için bir projeyi üstlenmiştir. Mühendislik becerilerini ve gelişen yöntemleri deney tasarımıyla en verimli şekilde uygulaması nedeni ile Taguchi'ye bu laboratuvarın Araştırma ve Geliştirme bölümünde verimlilik konusunda sorumluluk verilmiştir. Böylece, Taguchi kalite mühendisliğinin temelleri burada atılmıştır. Süreç gelişiminin gerçekleştiği yaklaşık 45 yıllık zaman diliminde de Taguchi yöntemi tüm dünya endüstri topluluklarından ve akademik topluluklardan büyük övgü almış ve saygı görmüştür [29].

Taguchi yönteminin dayandırıldığı kuramsal esaslardan; kayıp fonksiyonu, performans değişkenliği, değişkenlik ve varyans analizi, F testi ve katkı yüzeylelerinin belirlenmesi, tam faktöriyel diziler ve kesirli faktöriyel diziler hakkında daha fazla bilgi ilgili literatürden edinilebilir [23, 29, 30, 31].

6.2. Ortogonal Diziler

Matematikte, aynı düzlemdeki A ve B vektörlerinin ortogonal olması, iki vektörün dik açı ile birleştiğini belirtir. Başka bir ifade ile B vektörünün A vektörüne izdüşümü ya da tam tersi sıfıra eşittir. Bu durumda iki vektör birbirinden bağımsızdır.

Deneysel matris kapsamında ortogonal, istatistiksel açıdan bağımsız olmak demektir. Tipik bir ortogonal dizide bütün kolonlardaki düzeyler eşit sayıda bulunur. İstatistiksel bağımsızlık ile ilişkili olarak bu denge fikri daha da ileri giderek basit olarak her kolonda düzeylerin eşit sayıda olması anlamına gelir [23].

Taguchi yöntemiyle yapılan deney tasarımında temel, ortogonal dizilerdir. Taguchi yönteminde tam faktöriyel ve kesirli faktöriyel gibi klasik tasarım çeşitleri kullanılabilmesine rağmen, ortogonal diziler Taguchi deney tekniği ile gelenekselleşerek birleşmiştir. Ortogonal diziler, elde edilen az miktardaki veri ile anlamlı ve onaylanabilir sonuçlara ulaşmada çok verimlidir. Aynı zamanda, ortogonal dizilerin kullanıldığı deney tasarımları anlaşılır ve izlenecek yolları da kolaydır. Taguchi, ortogonal dizileri sadece bir faktörün çalışmadaki ortalama sonucu ne kadar etkilediğini hesaplamak için değil, aynı zamanda ortalama sonuçtaki değişkenliği yada sapmayı hesaplamak için de kullanmıştır. Ayrıca, ana etkenler denilen kontrol faktörlerini ve onların etkileşimlerini çizimle göstermek için doğrusal grafiği geliştirmiştir. Bunun sonucunda kontrol faktörleri ve onların etkileşimleri ayrıştırılabilmektedir [29].

Ortogonallığın kolonlar arasında ayrılması deneysel sonuçların yeniden yaratılabilmesindedir. Çünkü her kolon birbirine ortogonaldır ve eğer belirli bir faktörün bir düzeyindeki sonuçları ile diğer bir düzeyindeki sonuçları çok farklı ise bu durum, faktörün bir düzeyden diğerine değiştirilmesinin ölçülen performans karakteristiği üzerinde çok fazla etkisi olmasından dolayıdır. Etkili faktörün her bir düzeyi için diğer faktörlerin düzeyleri de eşit sayıda olduğu için, diğer faktörlerin etkisi yok edilmektedir. Böylece, belirli bir faktörün etkisi doğru tahmin edilebilmekte ve tahmin edilen etki, diğer faktörlerin etkisini içermemektedir.

Ortogonal dizilerin diğer bir avantajı da maliyetleridir. Ortogonal dizilerin tasarımı bütün faktör kombinasyonlarının test edilmesine gerek bırakmaz. Onüç tane üç düzeyli faktörün olduğu tam faktöriyel bir çalışmada toplam 1594323 (3^{13}) deney gerekmektedir. Daha fazla faktör ve düzey sayısı deney sayısını daha da arttıracaktır. Halbuki 27 deneyli bir ortogonal dizi ile de

aynı önemli bilgilere sahip olunabilir. Bu nedenle, maliyetten kazancın yanında zamandan da kazanç vardır [30].

Tam faktöriyel ile tüm etkileşimler üzerinde çalışılmasına rağmen bu durum ortogonal diziler için söz konusu değildir. Ortogonal dizilerde tüm etkileşimlerle çalışmak olası olmadığı için potansiyel olarak önemli olan etkileşimler planlama safhasında göz önüne alınarak, ortogonal dizilere katılır.

Genel olarak, ortogonal diziler faktörler arasında en az etkileşimin olduğu durumlarda daha iyi sonuç vermektedir. Taguchi, deneylerin tasarlanmasında faktörlere önem verilmesini önermiştir. Geçmiş teknik tecrübelerden faydalanarak olası en az etkileşime neden olan faktörler kullanılmalıdır. L_{12} , L_{18} , L_{36} ve L_{54} ortogonal dizileri, tüm kolonlara az ya da çok etkileşimleri benzer şekilde dağıtan özel tasarlanmış bir grup diziyeye örnektir [29].

Ortogonal dizilerin anlaşılmasını kolaylaştırmak için, her bir ortogonal diziyi açıklayan standart sembollerin kullanılması önemlidir.

A: Yapılan deney sayısını,

B: Her kolondaki faktörlerin düzey sayısını,

C: Ortogonal dizideki kolon sayısını başka bir ifade ile toplam faktör ve etkileşim sayısını göstermek üzere her bir dizi $L_A (B^C)$ şeklinde gösterilebilir.

Ortogonal dizilerin hepsinde B sembolü tek olmayabilir. Örneğin, L_{54} ($2^1 \cdot 3^{25}$) ortogonal dizisinde 54 deney yapıldığını, 26 ($25+1$) faktör ve etkileşim olduğunu ve bu 26 faktörün 1 tanesinin 2 düzeyli, 25 tanesinin 3 düzeyli olduğunu göstermektedir. Kolonlardaki düzeyler, sayılarına bağlı olarak, 1, 2, 3... gibi gösterilebileceği gibi 0 ve X ya da + ve - ya da L, M, H gibi semboller de kullanılabilir [29].

6.3. İşaret/Gürültü Oranı

İşaret gürültü oranı genel olarak S/N ya da Z (θ) ile gösterilmektedir. Gürültü faktörlerine karşı duyarsızlığı sağlamada ölçüm aracı olarak kullanılan işaret gürültü oranı, parametre tasarımının temel taşlarından biridir. İşaret

gürültü oranı analizi ile bütün sonuçlarda hem ortalama hem de değişkenlik hesaplamalara katılmaktadır. Böylece, bu analiz birçok analizin aksine iki boyutlu olmaktadır [30].

Sürekli, negatif olmayan ve sabit bir hedefi olan performans karakteristiği Y için, Taguchi, kayıp fonksiyonunun aşağıdaki üç durumuna göre üç işaret gürültü oranı tanımlanmıştır: **daha küçük daha iyi, daha büyük daha iyi ve belirli bir hedef değer en iyi** [23].

Daha küçük daha iyi için;

$$S/N = -\log [(1/n) * \Sigma y_i^2] \quad (6.1)$$

Daha büyük daha iyi için;

$$S/N = -\log [(1/n) * \Sigma (1/y_i^2)] \quad (6.2)$$

Belirli bir hedef değer en iyi için;

$$\bar{y} = (1/n) * \Sigma y_i \quad (6.3)$$

ve

$$s^2 = [1/(n-1)] * \Sigma (y_i - \bar{y})^2 \quad (6.4)$$

olmak üzere

$$S/N = 10 \log [\bar{y}^2 / s^2] \quad (6.5)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Performans karakteristiği için ikili ayırım geçerli ise; geçer-geçmez, iyi-kötü gibi, iyi ürünlerin oranı p olmak üzere

$$S/N = 10 \log [p / (1-p)] \quad (6.6)$$

formülü kullanılmaktadır [23].

6.4. Deneylerin Yapılması ve Kontrol Faktörlerinin En İyi Değerlerinin Bulunması

Parametre tasarım deneyleri iki şekilde yapılabilir: Fiziksel deneyler ve bilgisayar ile benzetim [29].

İster fiziksel deneyler, isterse de bilgisayar ile benzetim yolu seçilsin izlenen yol hemen hemen benzerdir. Seçilen kontrol faktörleri ve gürültü faktörleri kombinasyonları tek tek deneye alınarak değerlendirilir ve sonuçları kaydedilir. Etkileşimler kontrol faktörlerinin düzeylerine bağlı oldukları için deneyin yapılması sırasında kontrol edilemezler. Bu nedenle, her deneyin yapılmasında test stratejisini gösteren belgelerde sadece kontrol faktörleri bulunur [31].

Değişik düzeylerde kontrol faktörleri kombinasyonundan oluşan her bir test, deney sırasında değişerek sonuçları etkileyen ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için, rassallaştırılır. Rassallaştırma birçok şekilde yapılabilmesine rağmen en çok şu üç yöntem kullanılmaktadır:

1. Tam rassallaştırma
2. Basit tekrarlama
3. Bloklar içinde tam rassallaştırma

Tüm seçeneklerin eşit seçilme hakkına sahip olmasına tam rassallaştırma denir. Deneylerin yapılma sırası rassal numara tablosu, rassal numara yaratıcısı yada çekilişle belirlenir. Tam rassallaştırmada da çeşitli stratejiler uygulanabilir. Her deneyin birden çok tekrarı varsa, bütün deneyler bir defa yapıldıktan sonra ikinci tekrarlar rassal olarak seçilebilir, ya da tüm deneyler tekrar sıralarına dikkat edilmeden seçilebilir.

Basit tekrarlama da tüm deneyler eşit seçilme hakkına sahip olup seçildikten sonra bu deneyle ilgili tüm tekrarlar yapılmaktadır. Her bir deneyin kurulması ve değiştirilmesi zor ve çok maliyetli ise bu yöntem önerilir [29].

Herhangi bir kontrol faktörünün kurulması ve değiştirilmesi çok zor ya da maliyetli iken diğerininki kolay ve ucuz ise bloklar içinde tam rassallaştırma yapılır. Kurulması ve değiştirilmesi zor kontrol faktörünün düzey sayısına göre deney bloklara ayrılır. Bu faktörün her bir düzeyine bağlı deneyler rassal olarak seçilir. Bu kontrol faktörünün ilk düzeyindeki deneyler tamamlandıktan sonra diğer düzeyindeki deneyler rassal olarak seçilir. Bu şekilde tüm deneyler bloklar halinde tamamlanır [30].

Pratik olarak, deneyin ortogonallığını korumak için her bir deneyin en az bir defa test edilmesi gerekir. Her deneyin birden fazla test edilmesi deneyin duyarlılığını artırarak ana kütle ortalamasındaki küçük değişkenlerin belirlenmesine yardımcı olur. Yapılan deneyler çok maliyetli ve zor ise her bir deneyin tek testi yeterlidir, ancak deneyler kolay ve ucuz ise birden çok test yapılması deneyin güvenilirliğini artırması açısından önemlidir.

Performans istatistiği ve faktör grafikleri en iyi faktör düzeylerinin bulunmasında temel araçlardır. Her bir faktörün düzeyleri için işaret gürültü oranı değerleri hesaplanır ve en yüksek değere sahip düzey seçilir [23]. Bu işlem tüm faktörler için tekrarlanarak en iyi faktör kombinasyonu oluşturulur. Grafikler, faktör etkilerinin ve varsa etkileşimlerinin etkisini görsel olarak belirlemede kullanılabilir. Faktör düzeyleri arasındaki farkların ve etkileşimlerin belirlenmesinde daha kolay olması nedeniyle faktör grafikleri tercih edilir [29].

Performans istatistiğinin özelliğine (belirli bir hedef değer en iyi, daha büyük daha iyi, daha küçük daha iyi) göre kullanılan eniyileme sürecinde farklı olur. Tüm süreçlerin ortak yönü, performans istatistiğini enbüyükleyen kontrol faktör düzeylerinin en iyi ürün ya da üretim süreci faktör düzeyleri olarak belirlenebilmesidir.

En iyi kontrol faktör düzeyleri farklı performans karakteristikleri için farklı sonuçlar vererek çelişkiye neden olabilir. Bu çelişkiyi azaltabilmek için

kontrol faktörlerinin her düzeydeki değerleri, performans istatistikleri, performans karakteristikleri, maliyetler ve işlemin zorluğu gibi ölçüler göz önüne alınarak bir tablo oluşturulur [23].

Kontrol faktörlerinin en iyi değerleri bulunduğundan sonra bu değerler ile tahmini ortalama performans değeri belirlenir. Böylece, gerçek deney yapılmadan önce performansın alabileceği ortalama değer hakkında bilgi elde edilebilir [30].

6.5. Doğrulama Deneyinin Yapılması

Doğrulama deneyi önceki deneylerin sonunda elde edilen sonuçların onaylanmasında son basamaktır. Deneyin tasarlanmasında ve yapılmasında kullanılan analizin ve varsayımların doğruluğunu göstermede doğrulama deneyi önemli bir araçtır. Bu deney, seçilen kontrol faktörleri ve düzeylerinde ürün yada üretim sürecinin belirli bir şekilde hareket etmesini sağlayacağını onaylamak için kullanılır.

Deneylerin yapılmasında ortogonal dizilerin kullanılması nedeni ile en iyi kontrol faktör düzeylerini içeren deney çalışma süresince hiç denenmemiş olabilir. Bu nedenle, belirlenen düzeylerin gerçekten en iyi değerler olup olmadığını kontrol etmek için doğrulama deneyleri yapılır. Doğrulama deneyleri sonunda hesaplanan performans istatistikleri önceden hesaplanan performans istatistikleri ile karşılaştırılarak kontrol edilir.

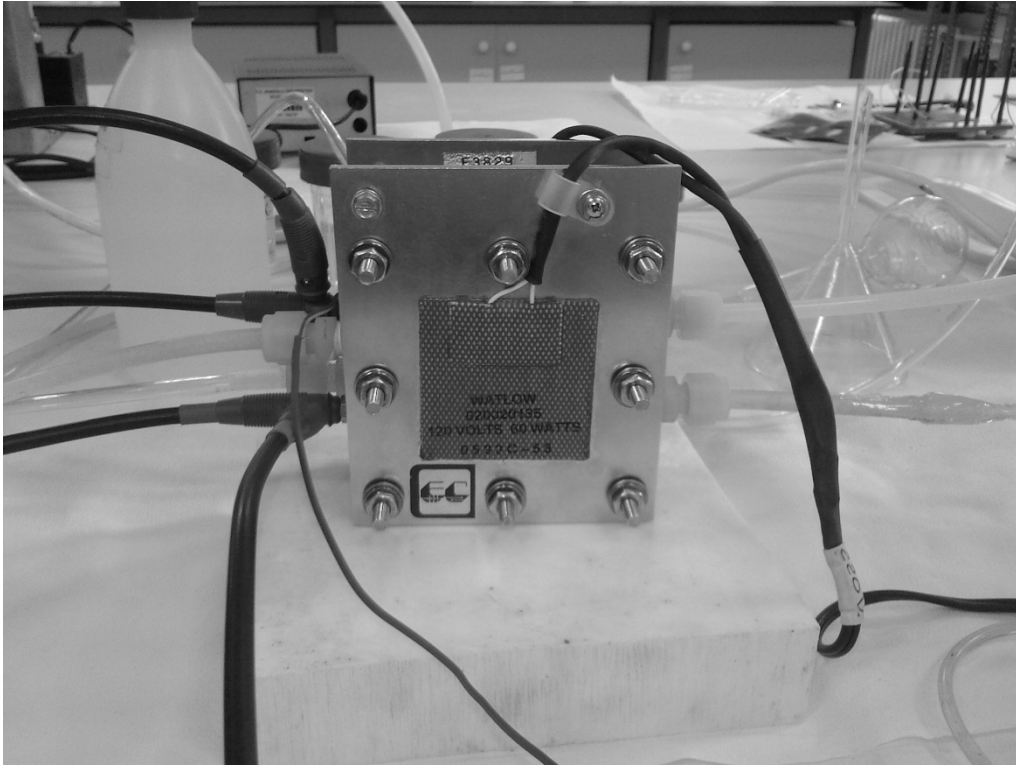
Doğrulama deneyleri ortalaması tahmini performans ortalaması ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırmalarda doğrulama deneyleri ortalamasının belirli anlam düzeyinde belirli bir güven aralığına düşmesi beklenir [31].

Doğrulama deneyleri sonuçları belirlenen performans ortalamaları güven aralığı sınırları içine düşerse, belirlenen kontrol faktörleri ve düzeyleri doğru seçildiği ve deneylerin başından itibaren yapılan tüm varsayımların doğru olduğu kararına varılır. Aksi durumda, nedenlerini araştırarak gerekli önlemleri almak için, performans karakteristiklerinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi ve performans karakteristiklerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi ve

sınıflandırılması bölümleri yeniden gözden geçirilir. Bu durumun nedenleri arasında ölçüm ya da hesaplama hataları, önemli kontrol faktörlerinin deney dışında tutulması ya da yanlış performans karakteristikleri seçimi olabilir. Seçilen kontrol faktörleri arasında etkileşimin olmadığı varsayımı da yanlış olabilir. Kontrol faktörleri arasında etkileşimin varlığı yeniden araştırılmalıdır. Tüm bu nedenlerin araştırılması sonucunda hata ya da hatalar bulunarak gerekli düzenlemeler yapılır [29].

7. MATERYAL VE YÖNTEM

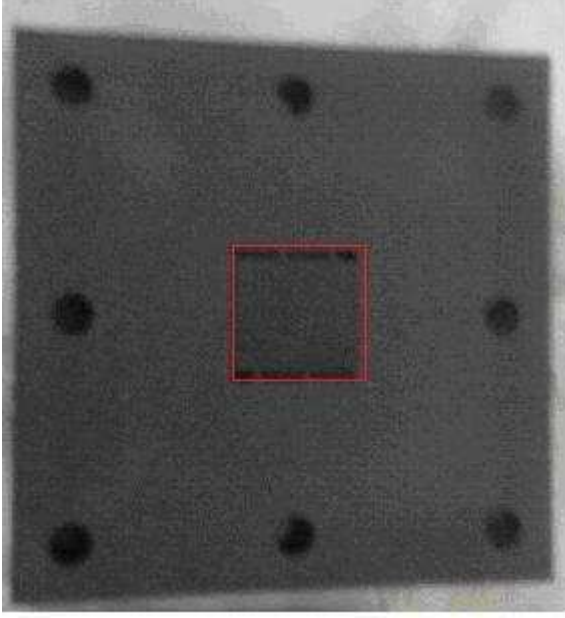
Bir DMYH'nin performansını etkileyen membran elektrot bileşkesinin yapısal optimizasyonu ve ilgili verilerin toplanması özellikle yakıt hücresi üreticileri için prototiplerinin ve modellerinin gelişimi aşamasında son derece önemlidir. MEB optimizasyonunu gerçekleştirmek için Şekil 7.1.' de gösterilen standart yakıt hücresi kullanılmıştır.



Şekil 7.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

Bu yakıt hücresini istenilen değere ısıtmak için Omega'dan alınan ve yakıt hücresinin her iki yüzeyine yapıştırılan 60 Wattlık ısıtıcılar kullanılmıştır. Bu yakıt hücresinin aktif alanı $2,2 \times 2,2 \text{ cm} = 4,84 \text{ cm}^2$ 'dir (Şekil 7.2.). Metanol, bir bilgisayar programı yardımıyla kontrol edilen MasterFlex 7518 marka peristaltik pompa kullanılarak yakıt hücresine beslenmiştir. Hava akış hızı ise MKS marka gaz hazırlama sistemi aracılığıyla kontrol edilmiştir. Yakıt hücresinin sıcaklığı, her iki yüzeyine yapıştırılan Omega marka ısıtıcıların güçlerinin PID kontrolörü ile ayarlanarak kontrol edilmiştir (Şekil 7.3).

Veri almak amacıyla Solartron 1287 ve Solartron 1260 elektrik yük kombinasyonu sistemi kullanılmıştır (Şekil 7.4).



Şekil 7.2. Aktif alan



Şekil 7.3. Gaz Akış Hızı Ölçüm Birimi, Peristaltik Pompa, PID Kontrolör ve Bilgisayar



Şekil 7.4. Veri Almada kullanılan Solartron Elektronik Yük

7.1. MEB Üretimi

7.1.1. Gaz difüzyon tabakasının üretimi

Deneyle sırasında gaz difüzyon tabakası destek malzemesi olarak karbon kumaş ve karbon kağıt kullanılmıştır. Gaz difüzyon tabakasının DMYH'nde birden fazla görevi vardır. Bunlar; reaksiyona girecek yakıtı düzgün bir biçimde dağıtmak, metanolün iyonlaşarak bıraktığı elektronları toplayarak anottan katoda bir dış devre yardımıyla akmasını sağlamak ve katotta oluşacak suyun fazlasını ortamdan uzaklaştırmaktır.

Karbon kağıt olarak ION POWER INC. firmasından alınan ve üzerinde önceden hidrofobik tabaka oluşturulmuş karbon kağıt kullanılmıştır.

Karbon kumaş gaz difüzyon tabakası hazırlamak için istenilen ölçülerde kesilmiş ve tartılmıştır. Hidrofobik tabakası oluşturmak için %60'lık PTFE süspansiyonundan uygun miktarda alınarak hava fırçası yardımı ile kesilen kumaş üzerine püskürtülmüştür. Kumaş 80°C'de 30 dakika etüvde kurutulmuş ve fırında 350°C'de 30 dakika sinterlenmiştir. Vulcan XC72R aktif karbon, izopropil alkol, deiyonize su ve %60'lık PTFE çözeltisi kullanılarak çamur hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur mekanik ve ultrasonik karıştırıcılarda karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve çamur karbon kumaş üzerine boşaltılarak kumaşa homojen bir şekilde yedirilmiştir. Oda şartlarında 24 saat kurutulduktan sonra kuruyan kumaş fırında 350°C'de 30 dakika sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra kumaş tartılmış ve aradaki farktan kumaş üzerinde kalan PTFE ve karbon miktarı bulunmuştur.

7.1.2. Aktif tabakanın üretimi

Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinde kullanılan aktif tabaka; Anot için, Pt(%40)-Ru(%20)/C katalizör, deiyonize su, Nafion (%5), 1-propanol, izopropil alkol kullanılarak hazırlanmıştır. Katot için ise; %60'lık Pt/C katalizörü kullanılmıştır. Hazırlanan karbon kumaş ve kağıt 2,2 x 2,2 cm ölçüsünde kesilmiştir. Anot 1 mg/cm², 2 mg/cm², 3 mg/cm² (%40 Pt+%20 Ru)/C, katot için 1 mg/cm², 2 mg/cm², 3 mg/cm² %60 Pt/C yüklemeleri yapılmıştır. Anotta ve katotta Nafion oranı ağırlıkça %20, %30, %40 olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan karışım, ultrasonik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak membran elektrot bileşkesinde kullanıma hazır hale gelmiştir ve gaz difüzyon tabakası üzerine hava fırçası yardımıyla püskürtülmüştür. Aktif tabakalar; çözücülerin tabakalar üzerinden uzaklaşması için oda şartlarında 1 – 1,5 saat kurumaya bırakılmış, ardından 1gün 40°C'lik etüvde bekletilmiştir.

7.1.3 Membran hazırlanması

Deneyleerde kullanılmak üzere Nafion 117 polimer membranlar DMYH'nin aktif alanına ($4 \times 4 = 16 \text{ cm}^2$) uygun olarak kesilmiştir. Kesilen membranlar şu sıra takip edilerek hazırlanmıştır. Öncelikle membranlar 90°C 'deki deiyonize suda 15 dakika boyunca yıkanmıştır. Daha sonra %5'lik H_2O_2 çözeltisinde 90°C 'de 30 dakika bekletilmiş ve böylece organik safsızlıklardan arındırılmıştır. İlk işlem tekrarlandıktan sonra 0,05 M'lık H_2SO_4 çözeltisinde 90°C 'de 30 dakika bekletilerek inorganik safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmış, ardından taze H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak işlemin tekrarı yapılmıştır. Son olarak membranlar deiyonize suda 90°C 'de 15 dakika yıkanmış ve taze deiyonize suyla bu işlem 3 defa daha tekrar edilmiştir. Hazırlanan membranlar, deiyonize su ile dolu kapalı bir kap içerisinde karanlık bir ortamda kullanıma hazır şekilde saklanmıştır.

7.1.4. Sputter yöntemi

Sputter yöntemi ile Pt, Agar Sputter Coater (Şekil 7.5) ve Pt disk kullanılarak GDT üzerine Argon gazı atmosferinde 55s. ($0,05 \text{ mg Pt/cm}^2$) ve 105 s. ($0,10 \text{ mg Pt/cm}^2$) sürelerinde biriktirilmiştir. Sputter yöntemiyle biriktirilen Pt miktarı Akyalçın'ın çalışmasında yer alan yöntem yardımıyla belirlenmiştir [23].



Şekil 7.5. Platin yüklemesi için kullanılan Agar Sputter Coater cihazı

7.2. MEB'in Oluşturulması

Bipolar plakaların oluşan elektrik akımını iletmesini engellemek için, uygun ölçülerde teflon izolatörler kesilmiştir. Bu izolatörlerin üzerinde aktif alan ölçüsünde pencereler açılmıştır. Bipolar tabakanın üzerine yerleştirilen izolatörün ortasındaki pencereye gaz difüzyon tabakası yerleştirilmiş, daha sonrada membran konulmuştur. Aynı işlem diğer taraf içinde yapılmış ve son tabakalar yardımıyla hücreyi oluşturan bileşenler mekanik olarak torkmetre ile 3,5 Nm kuvvetle sıkılmıştır.

7.3. Yakıt Hücresinin Yapısal Optimizasyonu

Bu çalışmada, MEB'in yapısal optimizasyonu Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak yapılmıştır. MEB'in temel yapısını oluşturan GDT destek malzemesi, anot ve katottaki katalizör miktarları, anotta ve katotta sputter yöntemiyle ilave katalizör yüklemesi, katalizör çamuru hazırlanırken kullanılan Nafion çözeltisi miktarı deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Deneysel parametreler ve seviyeleri daha önceki testlerin işığında kararlaştırılmıştır.

Deneysel planı oluşturabilmek için en uygun plan olarak L18 ($2^1 \times 3^4$) ortogonal dizin (OD) deneysel tasarımı seçilmiştir. GDT destek malzemesi olarak karbon kumaş (CC) ve karbon kağıt (CP) seçilmiştir. Anot 1 mg/cm², 2 mg/cm², 3 mg/cm² (%40 Pt+%20 Ru)/C, katot için 1 mg/cm², 2 mg/cm², 3 mg/cm² %60 Pt/C yüklemeleri yapılmıştır. Sputter yöntemi ile yapılan ek katalizör yüklemeleri 0,00 mgPt/cm², 0,05 mgPt/cm², 0,10 mgPt/cm² olarak seçilmiştir. Katalizör çamuru hazırlanırken kullanılan %5'lik nafion çözeltisi miktarı aktif tabakada ağırlıkça %20, %30, %40 olacak şekilde belirlenmiştir. Bu faktörler ve bunlara ait seviyeler MINITAB[®] Release 14.1 istatistik programı kullanarak Çizelge 7.1'de belirtilen şekilde atanmıştır.

Değişik seviyelerdeki faktörlerin kombinasyonundan oluşan her bir deney sırası, deney sırasında değişerek sonuçları olumsuz şekilde etkileyebilecek ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi

için basit tekrarlama yönetimi kullanılarak rassallaştırılmıştır. Rassallaştırılmış deney sıraları ve kontrol faktörleri kombinasyonu Çizelge 7.2' de verilmektedir.

Çizelge 7.1. L18 ($2^1 \times 3^4$) ortogonal dizininde deney parametreleri ve seviyelerinin yerleşimi

Deney No.	MEB	A	B	C	D	E
1	MEB1	CC	1	1	0,00	%20
2	MEB2	CC	1	2	0,05	%30
3	MEB3	CC	1	3	0,10	%40
4	MEB4	CC	2	1	0,00	%30
5	MEB5	CC	2	2	0,05	%40
6	MEB6	CC	2	3	0,10	%20
7	MEB7	CC	3	1	0,05	%20
8	MEB8	CC	3	2	0,10	%30
9	MEB9	CC	3	3	0,00	%40
10	MEB10	CP	1	1	0,10	%40
11	MEB11	CP	1	2	0,00	%20
12	MEB12	CP	1	3	0,05	%30
13	MEB13	CP	2	1	0,05	%40
14	MEB14	CP	2	2	0,10	%20
15	MEB15	CP	2	3	0,00	%30
16	MEB16	CP	3	1	0,10	%30
17	MEB17	CP	3	2	0,00	%40
18	MEB18	CP	3	3	0,05	%20

A: GDT,

B: Anottaki katalizör miktarı, mgPt-Ru/cm²

C: Katottaki katalizör miktarı, mgPt/cm²

D: Sputter yöntemiyle yüklenen katalizör miktarı, mgPt/cm²

E: Nafion miktarı, ağırlıkça

CC: Karbon kumaş

CP: Karbon kağıt

Çizelge 7.2. L18 ($2^1 \times 3^4$) ortogonal dizininde rassallaştırılmış deney sırası

1.Deneme	2.Deneme
12	9
4	11
17	18
1	3
13	5
11	7
2	12
7	14
18	1
14	4
8	8
3	2
10	16
6	10
5	6
15	13
9	15
16	17

Her deney Çizelge 7.2 de belirtilen sırada iki set halinde yapılmıştır. Her set hücreye takılan MEB'ler ilk önce 0 amperden başlanarak 1,80 ampere kadar 0,1 amperlik artışla taranmış sonra 1,80 amperden 0 ampere olacak şekilde geriye ve en son tekrardan 0 amperden 1,80 ampere taranarak deneyler üç kez tekrarlanmış ve elde edilen verilerin ortalamaları alınmıştır.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

MEB yapısal optimizasyonu ile ilgili olarak yapılan bu çalışmada, metanol ve hava akış hızlarının belirlenmesi aşağıda belirtilen şekilde yapılmıştır.

Metanol akış hızı için,

1 mol CH₃OH Denklem (4.1)'e göre yükseltgendiğinde toplam 6 mol elektron elde edilir. Yani aşağıda belirtilen miktarda yük geçer.

$$Q_{\text{MeOH}} = 96494 * 6 = 578964 \text{ C} * \text{mol}^{-1} \quad (8.1)$$

Eğer 1 dakikada geçen yük miktarı hesaplanmak istenirse;

$$Q_{\text{MeOH}, 60s} = I (A * \text{cm}^{-2}) * A (\text{cm}^2) * 60s \quad (8.2)$$

eşitliği ortaya çıkar. Burada I, akım yoğunluğu ($A * \text{cm}^{-2}$), A, elektrot yüzey alanı (cm^2) dır.

1 M CH₃OH çözeltisi durumunda $\lambda=1$ için akış hızı hesaplanırsa;

$$\text{CH}_3\text{OH akış hızı (ml*dk}^{-1}) = (1000 \text{ ml} * Q_{\text{MeOH}, 60s}) / 578964 \quad (8.3)$$

olarak bulunur. Diğer λ değerleri için metanol akış hızı λ ile çarpılarak bulunur.

Oksijen akış hızı hesaplanmak istenilirse, stokiyometrik miktardaki 3/2 mol O₂' in indirgenmesi için 6 mol elektron gereklidir. Bu durumda;

$$Q_{\text{O}_2} = 96494 * 6 = 578964 \text{ C} * \text{mol}^{-1} \quad (8.4)$$

yazılabilir.

Metanol akış hızı hesaplanmasında olduğu gibi 1 dakikada geçen yük hesaplanırsa;

$$Q_{O_2, 60s} = I (A * cm^{-2}) * A (cm^2) * 60s \quad (8.5)$$

olarak bulunur.

1 mol O₂ normal koşullarda (0 °C, 1 atm) 22,4 L hacim kaplar. Bu durumda 3/2 mol O₂ 33,6 L hacim kaplar ve λ=1 için,

$$O_2 \text{ akış hızı (ml*dk}^{-1}) = (33600 \text{ ml} * Q_{O_2, 60s}) / 578964 \quad (8.6)$$

olarak hesaplanır. Diğer λ değerleri için metanol akış hızını da belirtildiği gibi hesaplanır.

Eğer O₂ yerine hava kullanılırsa; havada %21 oranında oksijen olduğundan oksijene bağlı olarak hava miktarı için aşağıdaki faktör kadar artırılır.

$$f = 100 / 21 = 4,76 \quad (8.7)$$

Hava miktarı = 4,76 * oksijen akış hızı (8.8)
şeklinde hesaplanabilir.

Bu çalışmada daha önceki çalışmalar ışığında λ=4 olarak seçilmiştir. Buna göre hesaplanan metanol ve hava akış hızları Çizelge 8.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1. Metanol ve hava akış hızları ($\lambda=4$)

Akım (A)	Metanol Akış Hızı (mL/min)	Hava Akış Hızı (mL/min)
0,00	0,00	0,0
0,10	0,18	29,2
0,20	0,37	58,5
0,30	0,55	87,7
0,40	0,73	117,0
0,45	0,82	131,6
0,50	0,91	146,2
0,55	1,01	160,8
0,60	1,10	175,4
0,65	1,19	190,0
0,70	1,28	204,7
0,75	1,37	219,3
0,80	1,46	233,9
0,85	1,55	248,5
0,90	1,65	263,1
0,95	1,74	277,8
1,00	1,83	292,4
1,05	1,92	307,0
1,10	2,01	321,6
1,15	2,10	336,2
1,20	2,19	350,9
1,25	2,29	365,5
1,30	2,38	380,1
1,35	2,47	394,7
1,40	2,56	409,3
1,45	2,65	423,9
1,50	2,74	438,6
1,55	2,83	453,2
1,60	2,92	467,8
1,65	3,02	482,4
1,70	3,11	497,0
1,75	3,20	511,7
1,80	3,29	526,3

Çalışmalarda hücre sıcaklığı 80 °C ve metanol derişimi 1M olarak seçilmiştir. Yakıt hücresi performansının değerlendirilmesindeki en önemli kriter polarizasyon (akım yoğunluğu – potansiyel) eğrisidir. Bu eğri akım yoğunluğunun sıfır olduğu durumdaki potansiyel olan açık devre voltajı ile başlar, potansiyelin sıfır olduğu akım yoğunluğu değeri ile biter.

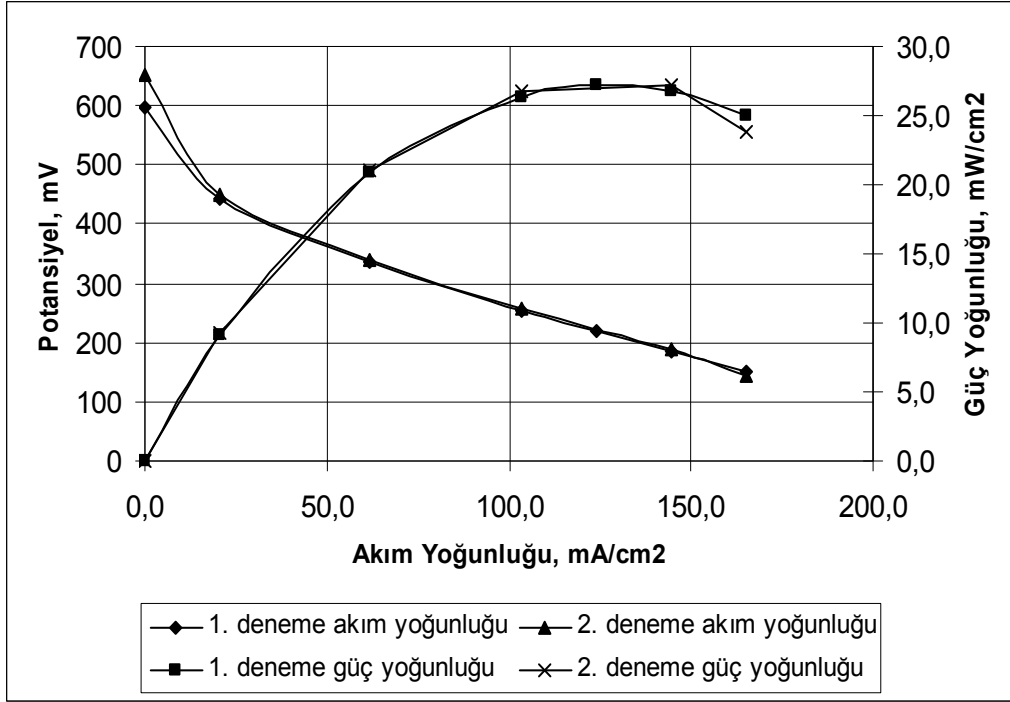
Polarizasyon (akım yoğunluğu – potansiyel) eğrileri devredeki değişken direnç yardımı ile hücreden akım çekilmesi ve yatışkın haldeki akım değerine karşı potansiyel değerlerinin ölçülmesi ile elde edilir. Açık devre voltajı, yakıt hücresinin artı ve eksi bağlantı uçları arasında sonsuz direnç olduğu durumdaki potansiyel değeridir.

Polarizasyon eğrileri açık devre voltajından başlayarak direncin giderek azaltılması ve bu azalma ile elde edilen akım yoğunluğu ve potansiyel değerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir.

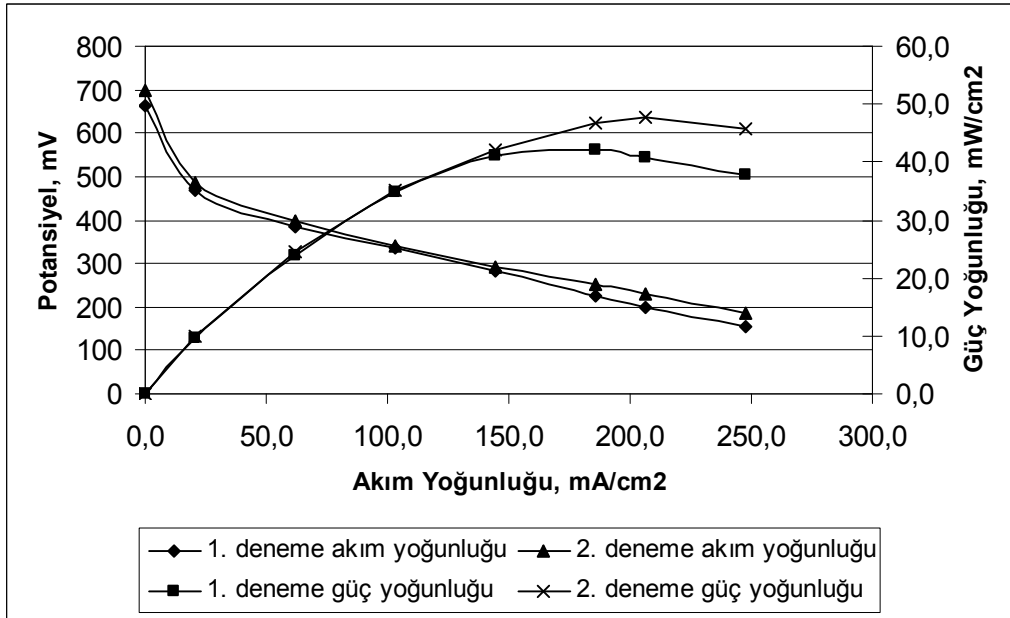
Güç yoğunluğu, akım yoğunluğu ve voltaj değerlerinin bir ürünüdür ve aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$P = I \cdot E_{\text{hücre}} \quad (8.2)$$

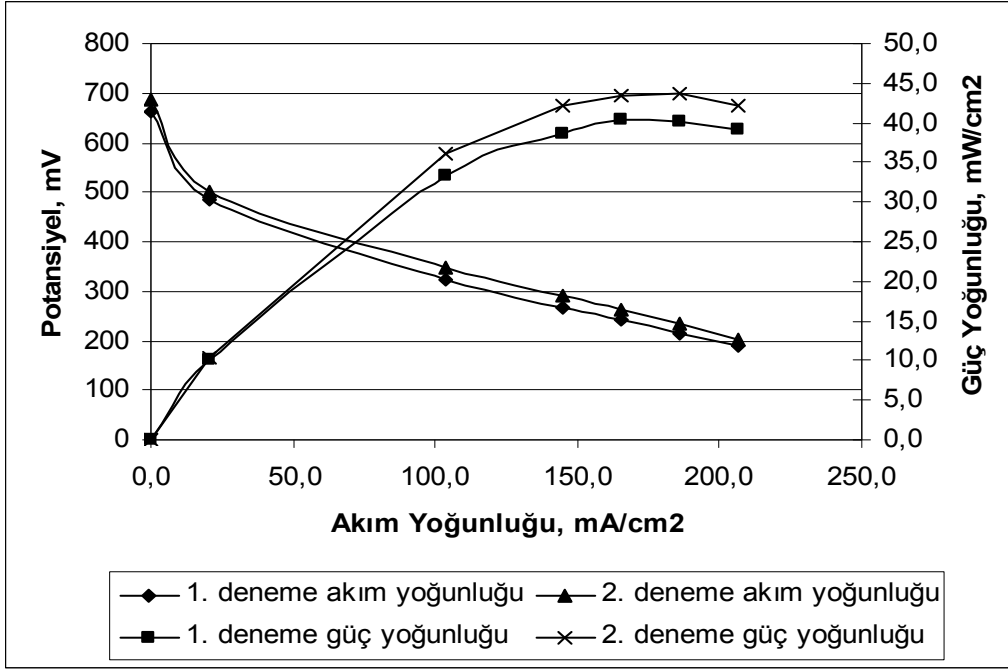
Yapılan deney sonuçları yukarıda bahsedilen güç yoğunluğu, akım ve voltaj değerleri kullanılarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.1 – Şekil 8.18).



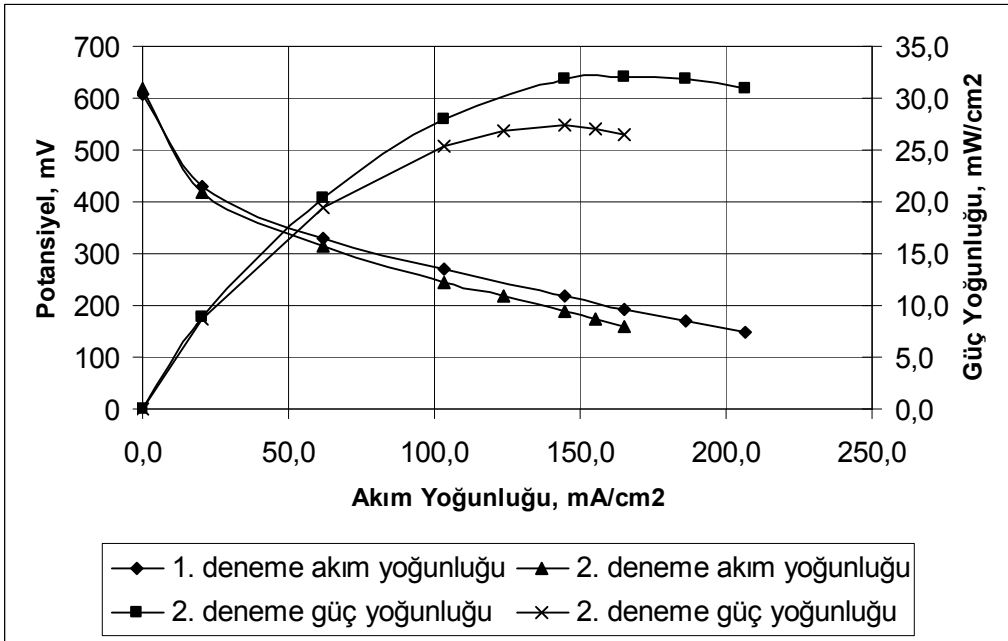
Şekil 8.1. MEB1'in 1. ve 2. deneme sonuçları



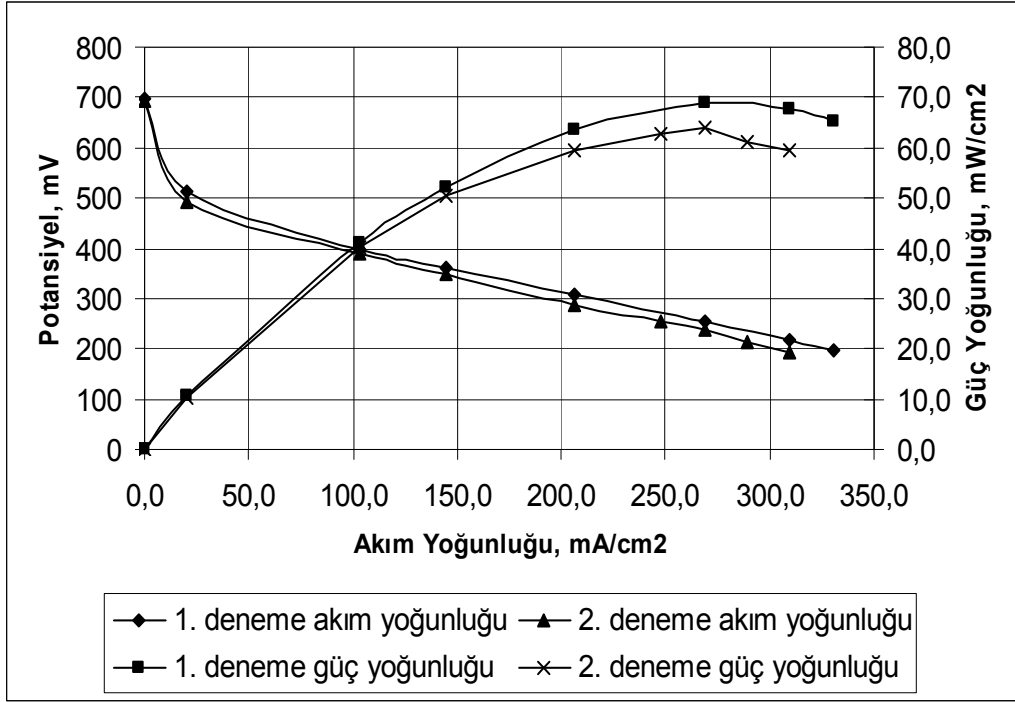
Şekil 8.2. MEB2'in 1. ve 2. deneme sonuçları



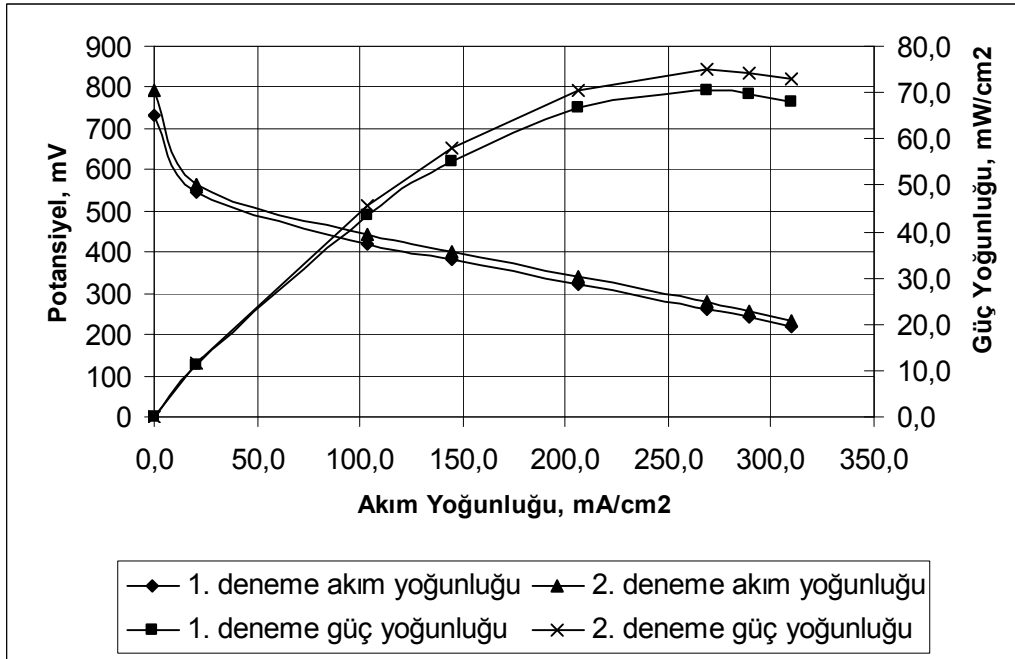
Şekil 8.3. MEB3'in 1. ve 2. deneme sonuçları



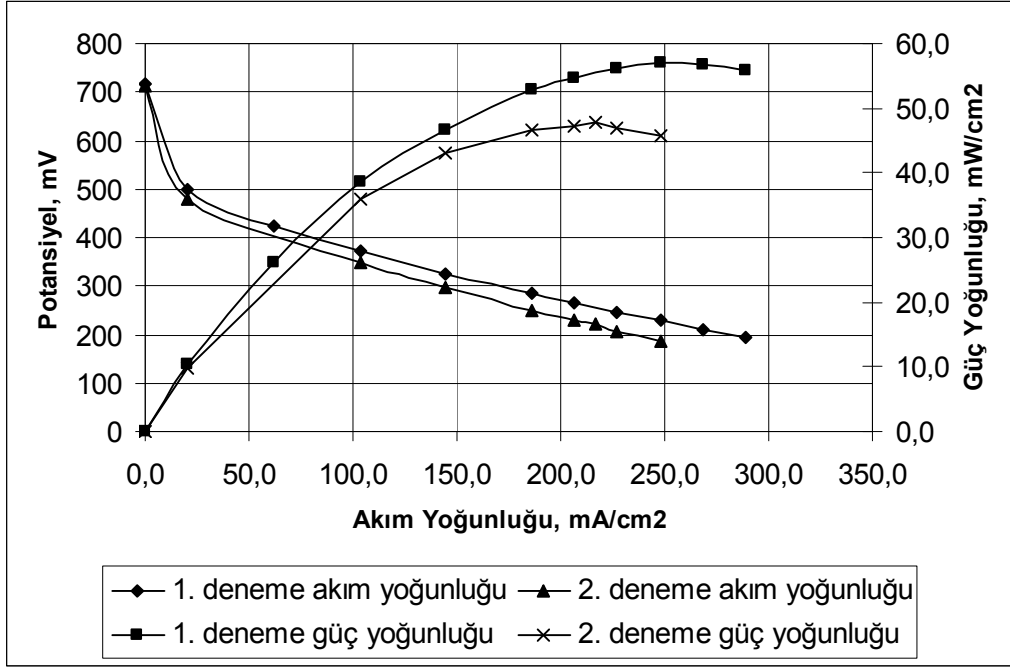
Şekil 8.4. MEB4'in 1. ve 2. deneme sonuçları



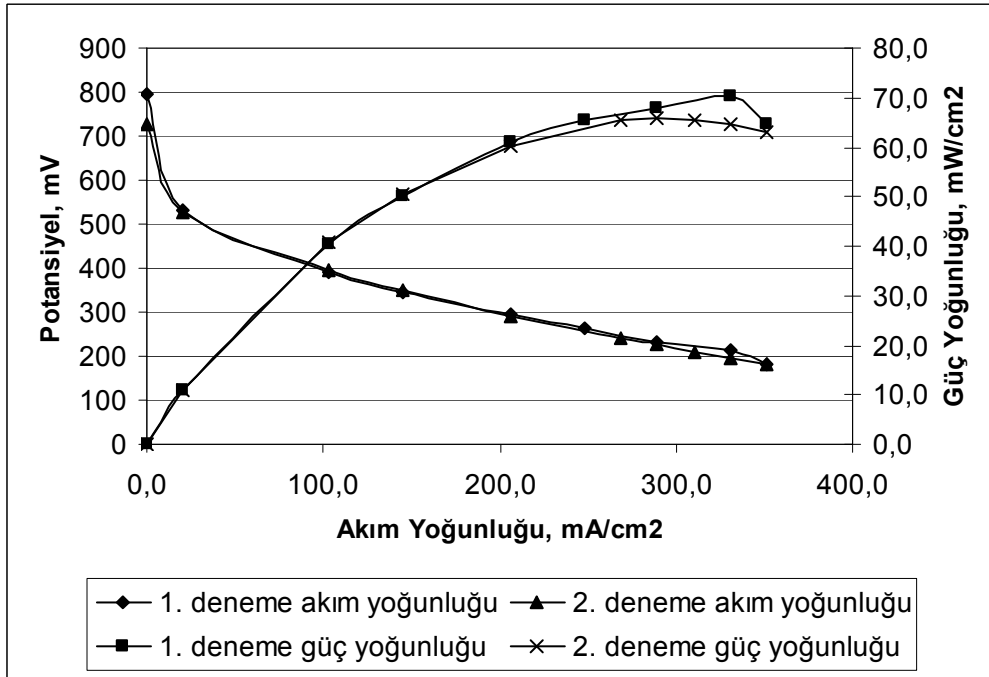
Şekil 8.5. MEB5'in 1. ve 2. deneme sonuçları



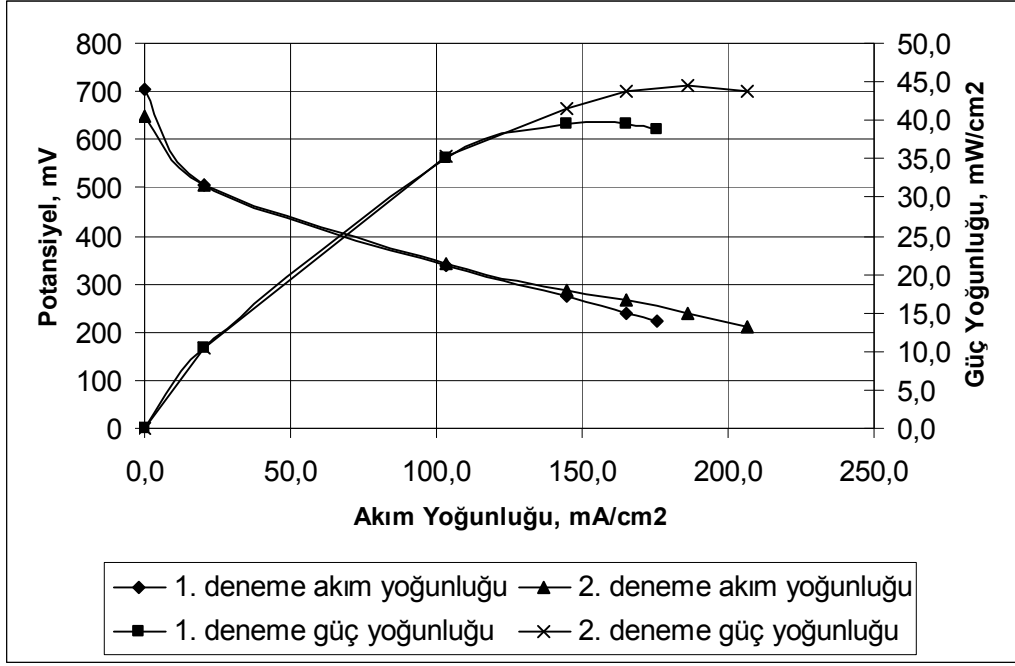
Şekil 8.6. MEB6'in 1. ve 2. deneme sonuçları



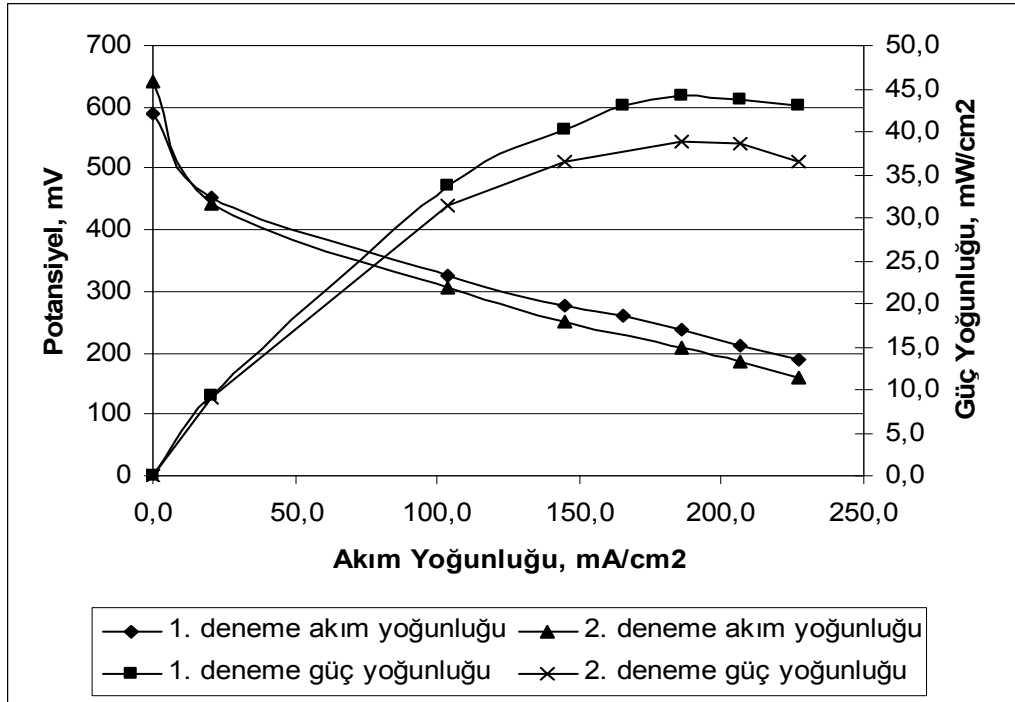
Şekil 8.7. MEB7'in 1. ve 2. deneme sonuçları



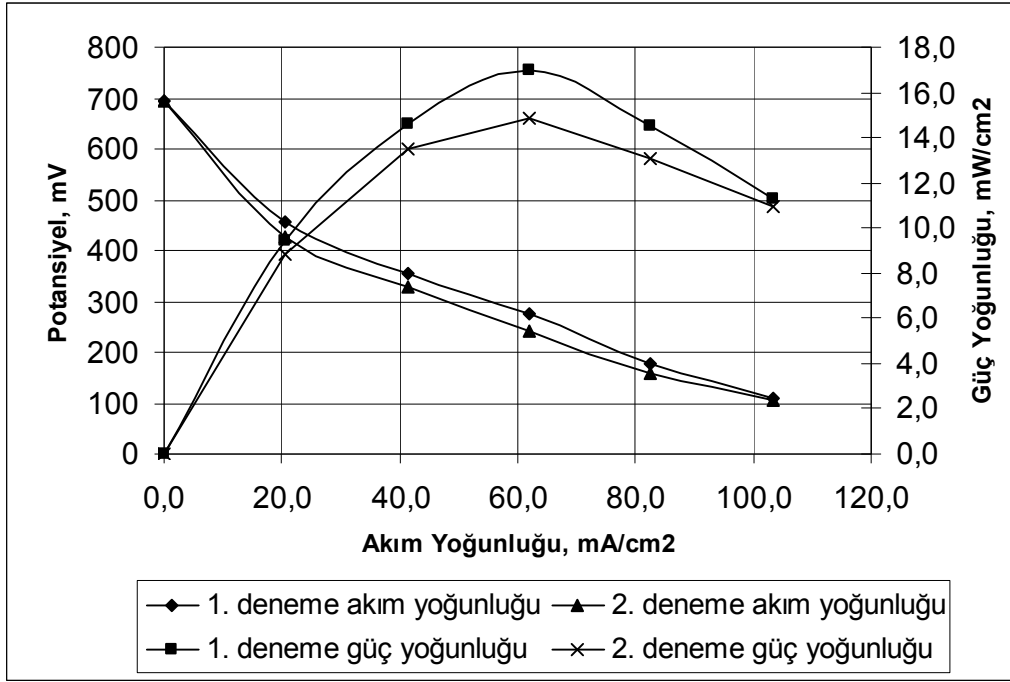
Şekil 8.8. MEB8'in 1. ve 2. deneme sonuçları



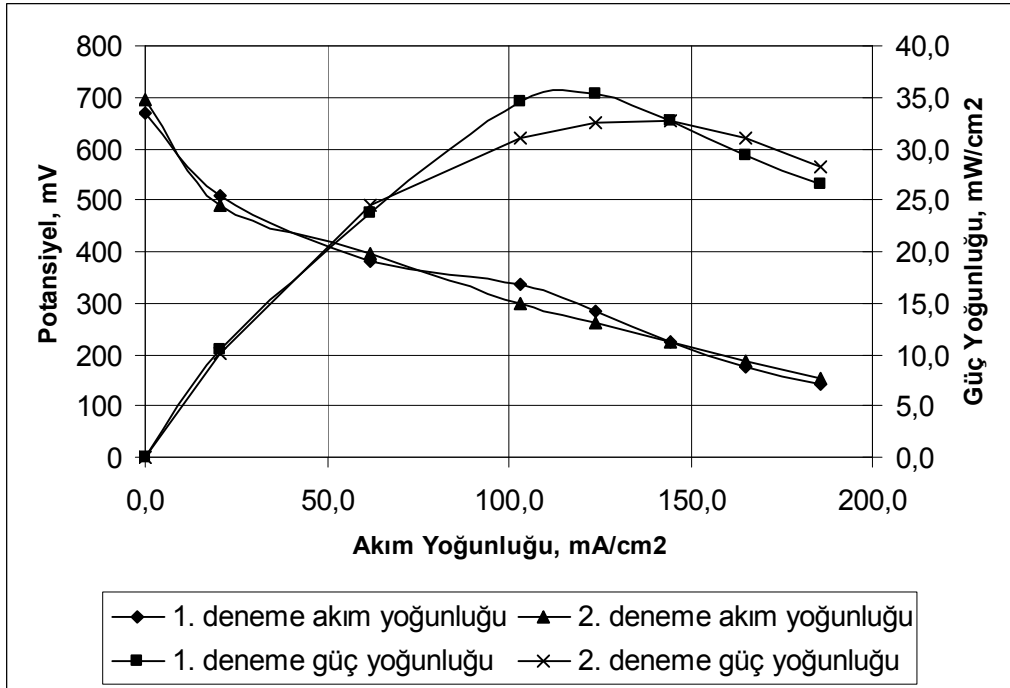
Şekil 8.9. MEB9'in 1. ve 2. deneme sonuçları



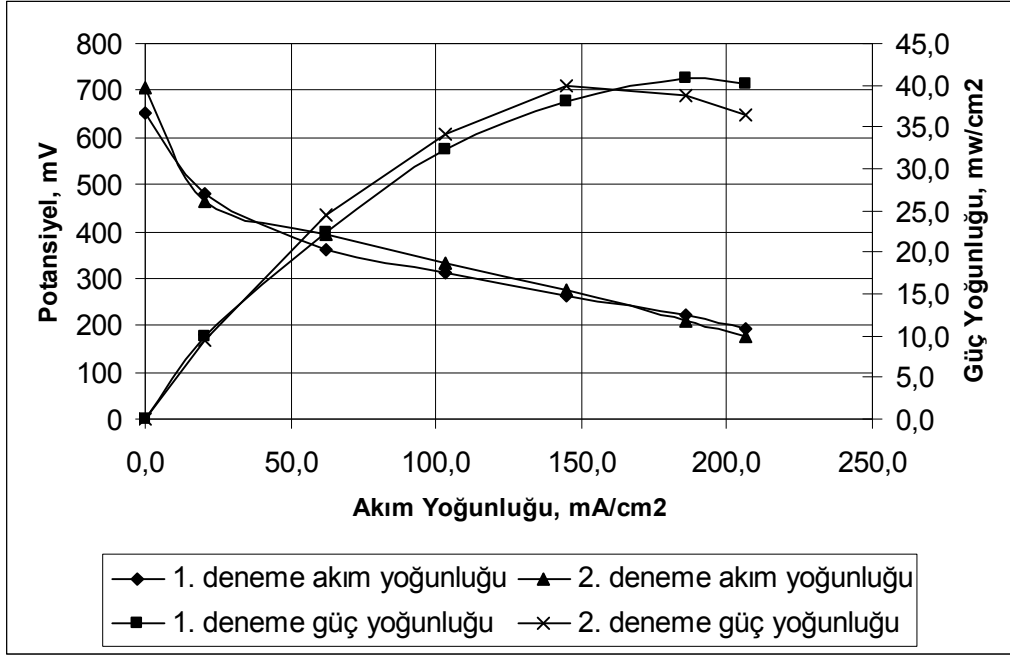
Şekil 8.10. MEB10'in 1. ve 2. deneme sonuçları



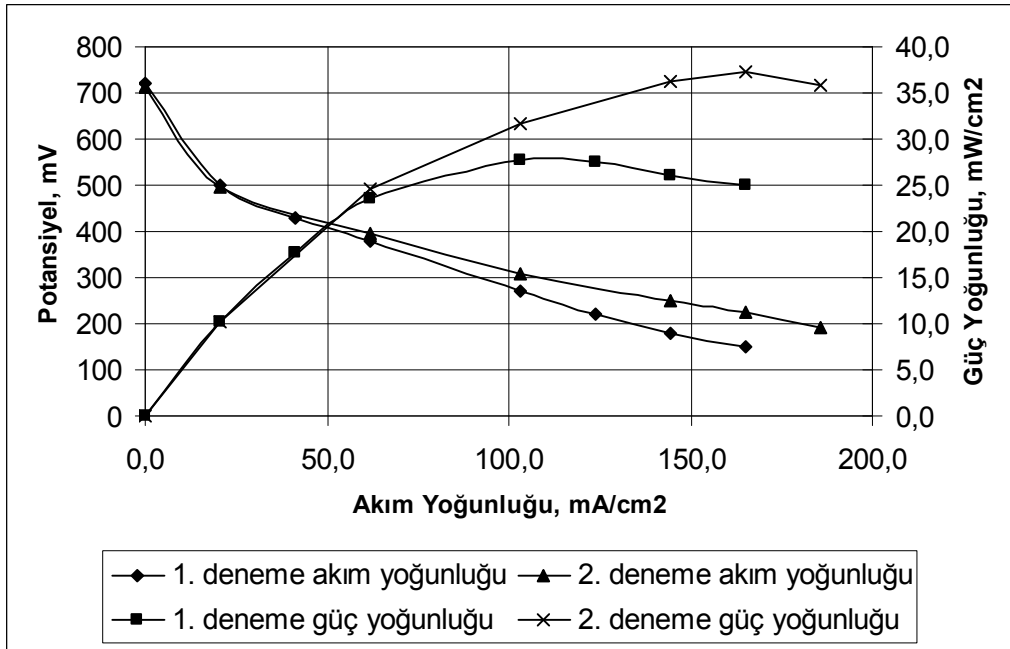
Şekil 8.11. MEB11'in 1. ve 2. deneme sonuçları



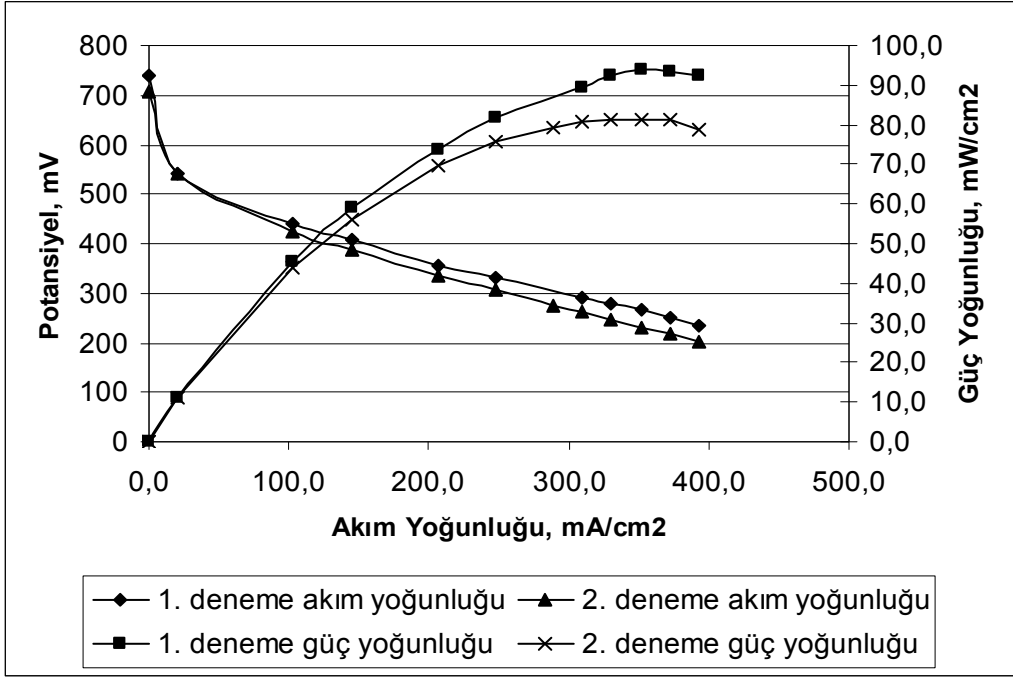
Şekil 8.12. MEB12'in 1. ve 2. deneme sonuçları



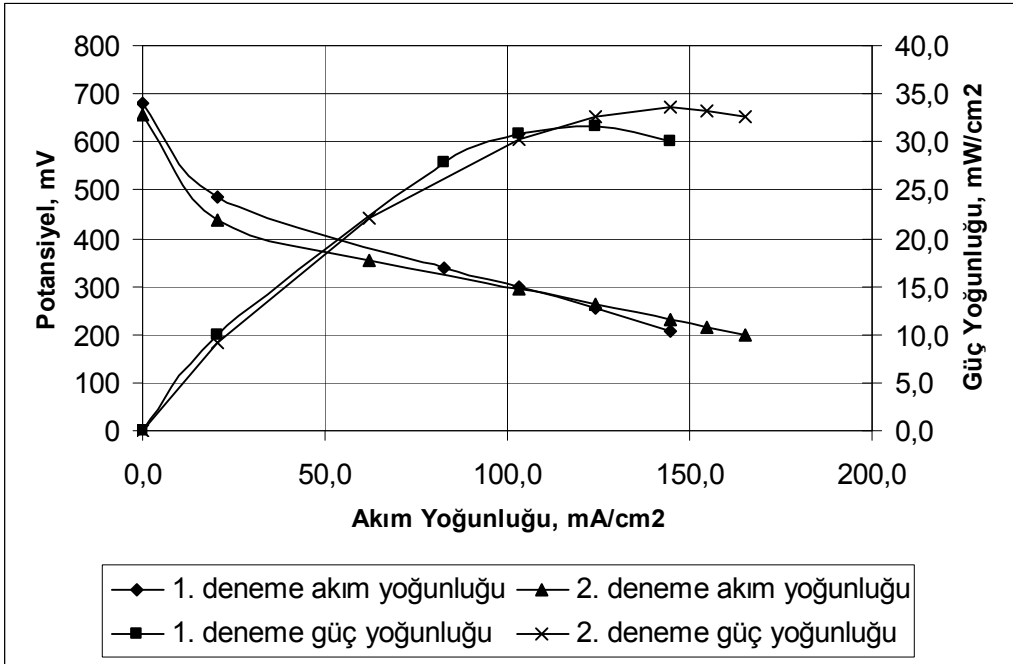
Şekil 8.13. MEB13'in 1. ve 2. deneme sonuçları



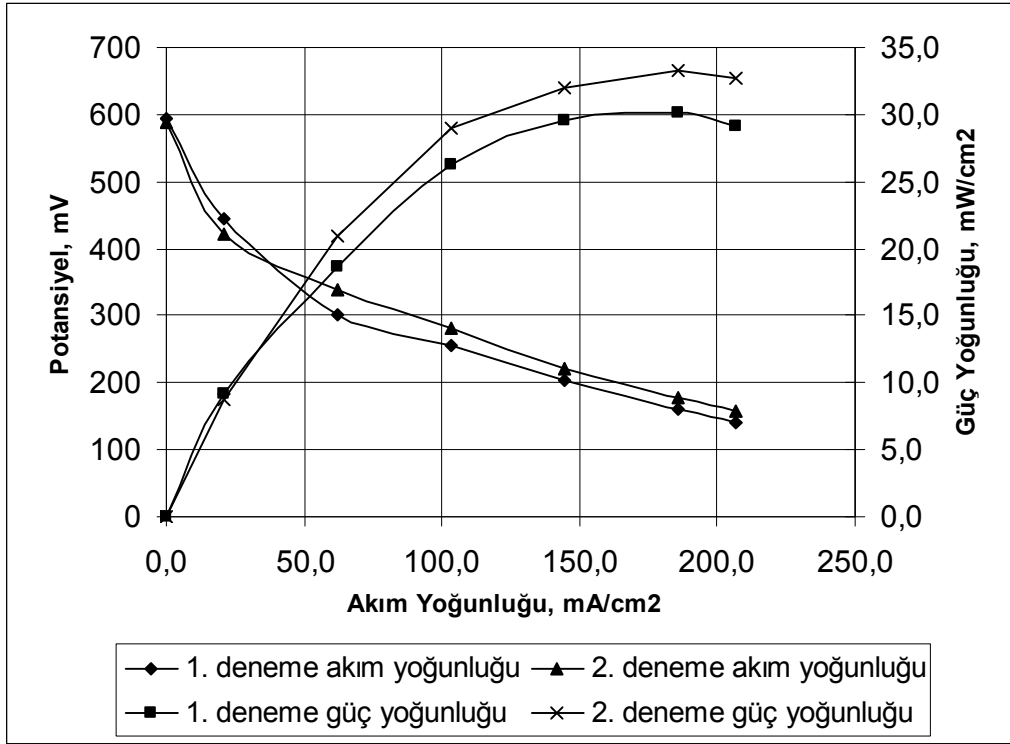
Şekil 8.14. MEB14'in 1. ve 2. deneme sonuçları



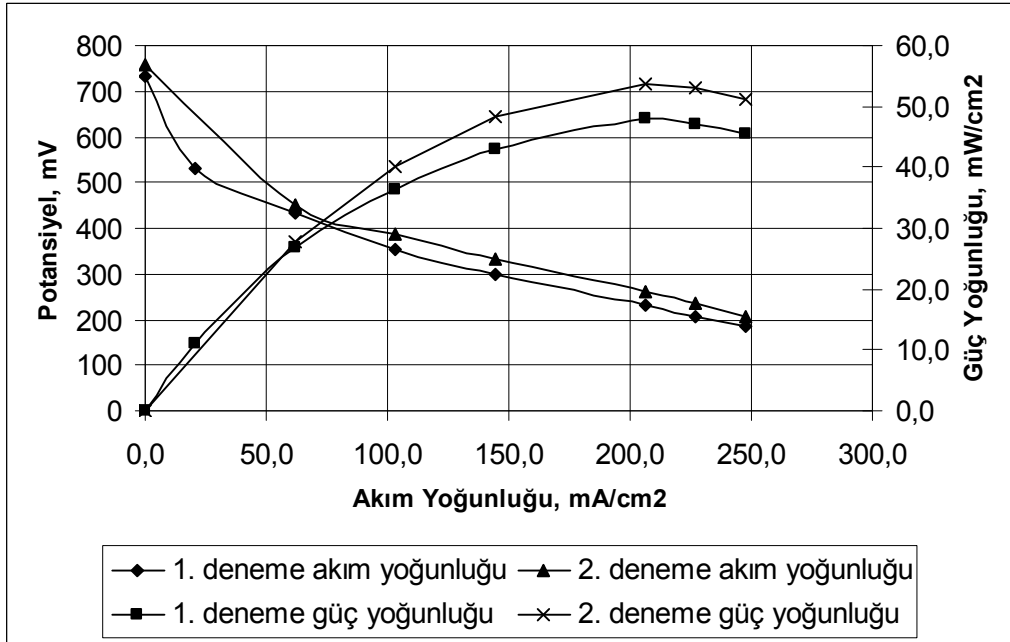
Şekil 8.15. MEB15'in 1. ve 2. deneme sonuçları



Şekil 8.16. MEB16'in 1. ve 2. deneme sonuçları



Şekil 8.17. MEB17'in 1. ve 2. deneme sonuçları

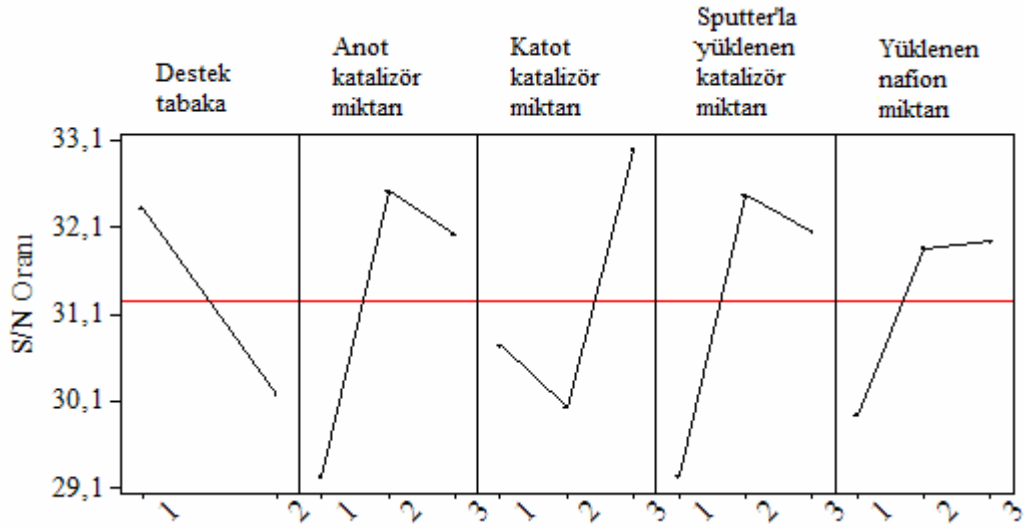


Şekil 8.18. MEB18'in 1. ve 2. deneme sonuçları

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yakıt hücresi, belirli bir elektrot – elektrolit sistemi içerisinde yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çeviren, sessiz çalışan, hafif ve çevre dostu olan elektrokimyasal cihazdır. Yakıt hücreleri, geleneksel güç üretim sistemlerine göre, katı atık ve gürültü sorunu olmayışı, çevresel kirlilik oranının düşük oluşu, enerji üretim veriminin ve güç yoğunluğunun yüksek oluşu, farklı yakıtlar ile çalışabilmesi, düşük sıcaklık ve düşük basınçta çalışabilmesi ve bunun gibi birçok konuda üstünlük sahibidir. Gelişmekte olan yakıt hücresi teknolojisinin polimer elektrolit membranla çalışan en yeni elemanı olan DMYH'nin gelecekte bir çok alanda kullanım imkanı bulacağı beklenmektedir. Özellikle sıvı metanol kullanımının, depolama, taşıma, maliyet gibi sorunları azaltması, yakıt beslemede kolaylık sağlaması, uygun çalışma sıcaklığı ile yakıttan kaynaklanan güvenlik sorunlarının aşılması DMYH'ne olan ilgiyi ve taşınabilir cihazlarda kullanımına yönelik çalışmaları arttırmıştır.

Bu çalışmada DMYH'nin performansını en çok etkileyen ve yakıt hücresinin kalbini oluşturan MEB'in yapısal optimizasyonu Taguchi deney tasarımı yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla hazırlanan değişik özellikteki MEB'ler DMYH deneme istasyonunda denenmiş ve buradan elde edilen sonuçlar akım yoğunluğu – potansiyel – güç yoğunluğu şeklinde grafiğe geçirilmiştir. Bu sonuçlarda 0,7 amper akım çekildiğinde okunan güç yoğunlukları Minitab® programı kullanılarak daha büyük daha iyi kriteri temel alınarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalarda maksimum güç elde etmek için parametrelerin S/N oranları bulunmuş, Şekil 9.1.de bu sonuçların grafiği gösterilmiştir. Çizelge 9.1 de S/N oran grafiğindeki seviyeler açıklanmıştır. Ayrıca bu verilerin Varyans Analizi (ANOVA) %95 güven aralığı seçilerek yapılmış ve Çizelge 9.2 de verilmiştir.



Şekil 9.1. Maksimum güç elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği

Çizelge 9.1. S/N oranı grafiğindeki seviyeler

	Destek tabaka	Anottaki katalizör miktarı (mgPt-Ru/cm ²)	Katottaki katalizör miktarı (mgPt/cm ²)	Sputter'la yüklenen katalizör miktarı (mgPt/cm ²)	Yüklenen nafion miktarı (ağırlıkça)
1	CC	1	1	0,00	%20
2	CP	2	2	0,05	%30
3		3	3	0,10	%40

En iyi faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardan biri de her parametre için elde edilen S/N (İşaret/Gürültü) oranı grafiğidir. Bu grafikte her bir parametrenin maksimum güç elde etmedeki etkisi görülmektedir. Şekil 9.1.deki grafik incelendiğinde maksimum güç elde etmek için en iyi faktör seviyelerinin kombinasyonu destek malzeme için: karbon kumaş, anottaki katalizör miktarı için: 2 mg/cm², katottaki katalizör miktarı için: 3 mg/cm², sputterla yüklenen katalizör miktarı için: 0,05 mg/cm² ve yüklenen nafion miktarı için: %40 (ağırlıkça) olarak belirlenmiştir.

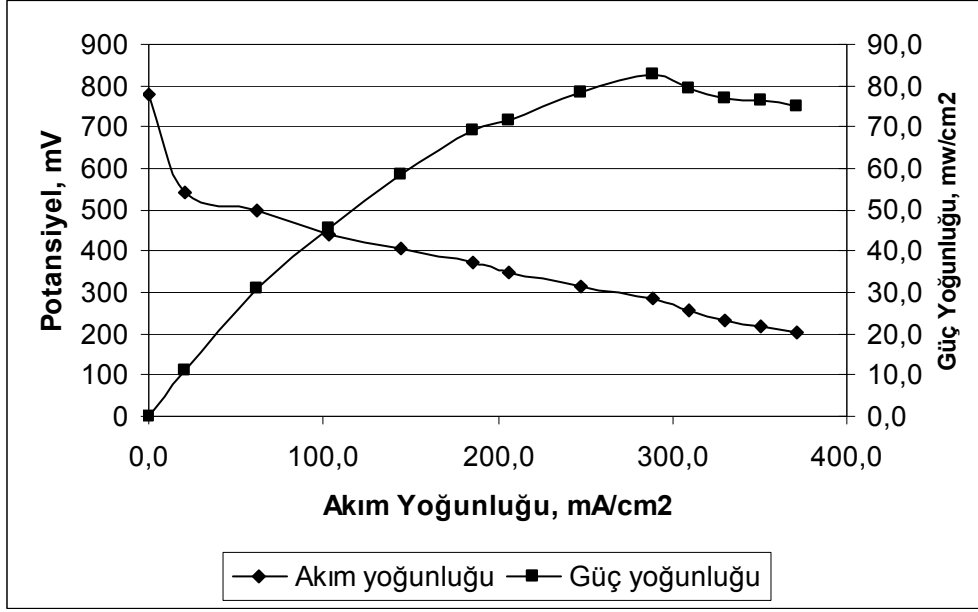
Çizelge 9.2'den maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizindeki F (Fisher İstatistiği) değerlerine bakıldığında anottaki katalizör miktarı değerinin diğerlerinden daha büyük olması nedeniyle bu faktörün en etkin olduğu ve diğer en etkin faktörlerin sırasıyla kullanılan destek malzemesi, katottaki katalizör miktarı, sputterla yüklenen katalizör miktarı ve yüklenen Nafion miktarı olduğu görülmüştür. p değerleri ise faktörler arasındaki tutarlılığı gösteren bir parametredir. Bu değer bire yaklaştıkça faktörlerin sonuca olan etkisinin azaldığını ve faktörler arasındaki etkileşimin fazla olduğunu gösterir. Çizelge 9.2 incelendiğinde yüklenen nafion miktarı için hesaplanan p değerinin diğerleri ile karşılaştırıldığında yüksek olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla bu faktörün maksimum güç elde etmek seçilen faktörlerin içinde en düşük tutarlılığa sahip parametredir. Bir diğer deyişle, bu değer büyük olması bu faktörün rastgele ortaya çıktığını da gösterir.

Çizelge 9.2. Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri

Faktörler	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	p
Destek	1	467,67	467,67	7,76	0,01
Anot Katalizör Miktarı	2	985,18	492,59	8,18	0,002
Katot Katalizör Miktarı	2	817,29	408,64	6,78	0,004
Sputterla yüklenen Katalizör Miktarı	2	701,77	350,88	5,83	0,008
Yüklenen Nafion Miktarı	2	156,12	78,06	1,3	0,291
Hata	26	1566,07	60,23		
Toplam	35	4694,1			

Maksimum güç elde etmek için en iyi faktörlere karşılık gelen deney, rassallaştırılmış deney planında yer almayabilir. Bu durumda faktörlerin optimum seviyeleri için ortogonal dizinin dengelenmemiş karakteristiği

kullanılarak performans değerleri tahmin edilebilir. Minitab® programı kullanılarak elde edilebilecek maksimum güç yoğunluğu değeri 59,336 mW/cm² tahmin edilmiştir. Doğrulama deneyi yapıldığında elde edilen akım yoğunluğu – potansiyel – güç yoğunluğu grafiği Şekil 9.2 de belirtilmiştir.



Şekil 9.2. Doğrulama deneyi sonucu

Şekilden de görüleceği üzere 0,7 amper (144,6281 mA/cm²) akım çekildiğinde ölçülen güç yoğunluğu 58,767 mW/cm² olarak belirlenmiştir. Bu sonuç tahmin edilen değere çok yakın olup bu sonuç % 95 güven aralığında hesaplanan alt ve üst limitler arasında yer almaktadır. Bu değerler:

Alt limit: 36,24

Üst limit: 82,48

olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, bulunan bu sonuç, DMYH'den maksimum performans elde edilmesine yönelik olarak yapılan MEB'in yapısal optimizasyonunda seçilen faktörlerin uygun olduğunu göstermiştir.

Destek tabaka olarak karbon kumaş kullanmanın daha iyi olduğu görülmüştür. Çünkü karbon kumaş daha sağlam yapısı ve büyük gözenekli yapısı nedeniyle daha iyi sonuç vermiştir. Karbon kağıdın yapısındaki

gözeneklerin boyutu kumaşa göre daha küçük olması nedeniyle kütle aktarım hızı daha düşüktür. Ayrıca karbon kağıt olarak kullanılan destek tabakanın suyun etkisiyle şişmesiyle zamanla bozunmasıdır.

Anottaki katalizör miktarında 2 mg Pt-Ru/cm² kullanıldığında daha yüksek sonuç elde edilmiştir. Kullanılan katalizör miktarı arttıkça performansta artış gözlenmesi beklenmektedir. Ancak katalizör miktarı arttıkça destek tabakanın üzerindeki gözenekler katalizör tarafından kapandığı için kütle transferi azalmaktadır. Ayrıca, katalizör tabaka kalınlaştıkça aktif olan katalizör miktarı membrandan uzaklaşmaktadır [32]. Bu sebeplerden dolayı, 3mg Pt-Ru/cm² yerine 2mg Pt-Ru/cm² daha iyi sonuç vermiştir.

Katotta ise 3mg Pt/cm² katalizör yüklemesinde daha yüksek sonuç elde edilmiştir. Katotta Ru kullanılmadığı için katot tarafına geçen metanolün parçalanmasıyla oluşan CO burada bulunan Pt katalizörü zehirleyerek aktifliğini azaltmaktadır. Dolayısıyla yüklenen katalizör miktarı arttıkça söz konusu katalizör zehirlenmesi kısmen telafi edilecek ve sonuç olarak performansta artış gözlenecektir.

Sputterla yüklenen katalizör miktarında ise 0,05mg Pt/cm² daha iyi performans göstermiştir. Sputterla yüklenen katalizör performansta bir artış göstermiş, fakat miktardaki artış fazlaştıkça kütle transferindeki problemler ve aktif olarak kullanılan katalizör miktarında düşüş yaşanmıştır. Akyalçın [23] yaptığı çalışmada sputterla yüklenen katalizör miktarının arttığı durumda aktif tabakanın üzerinde ince film oluştuğunu ve bu tabakanın Nafion içermediği için proton transferindeki meydana getirdiği düşüş nedeniyle performansta azalma görüldüğünü belirtmiştir.

Katalizör çamuru hazırlanırken kullanılan Nafion miktarında en iyi sonuç ağırlıkça %40 olduğu belirlenmiştir. Aktif tabakadaki nafion, proton transferini sağlamaktadır. Nafion miktarındaki artış bu transferi kolaylaştırdığı için performans artmaktadır. Şekil 9.1 de nafion miktarı ağırlıkça %30 ve %40 kullanıldığında elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise bu miktarların literatürde belirtilen sınır değerlere ulaşılmış olmasıdır [33,34].

Bu alışmada DMYH'nin performansında en önemli role sahip olan bileşeni olan MEB'in yapısal olarak en iyi çalışma koşulları bulunmuştur. Bundan sonra yürütülecek çalışmalarda maksimum güç elde etmek amacıyla bu koşullarda MEB'ler retilbilir.

KAYNAKLAR

- [1] Şahin, A., *Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [2] Çıracı, S., Özensoy, E., ve Durgun, E., “Hidrojenli Gelecek”, *Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklar*, TÜBİTAK, 8-14, Ekim 2006.
- [3] Akyalçın, L. ve Kaytakoğlu, S., “Yakıt Hücreleri ve Uygulama Alanları”, *Endüstri & Otomasyon*, 82-84, 2002.
- [4] Boyle, G., *Renewable Energy-Power for Sustainable Future*, The Open University, İngiltere, 1996.
- [5] Larminie, J., ve Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, A:B:D., 2002.
- [6] Linden, D., *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, Mc – Graw Hill Publishing Company, New York, 1984.
- [7] Çelik, V., ve Oral, E., “Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi”, *Tütev Dergisi*, 540, Şubat 2006.
- [8] Sandstede, G., Cairns, E.J., Bagotsky, V.S. ve Wiesener, K., “History of low temperature fuel cells”, *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich W., Lamm, A., Gasteiger, H.A.), Wiley, A.B.D., 145-218, 2003.
- [9] Mançuhan, C., “Hidrojen ve Yakıt Pilleri Tarihçesi”, *Termodinamik Dergisi*, Kasım 2006.
- [10] Anonim, *The Fuel Cell Review*, 2005.
http://www.ballard.com/About_Ballard/Resources/Faqs/About_Fuel_Cells.htm
- [11] Larminie, J., ve Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, West Sussex, İngiltere, 2000.
- [12] Çetinkaya, M., ve Karaosmanoğlu, F., “Yakıt Pilleri ve Uygulamaları”, *3e Electrotech- Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi*, Ağustos 2002.
- [13] Technologic – Transfer – Büro, “4th Point Presentation of Hydrogen Technologies and Fuel Cell Applications”, Hannover, 1998.

- [14] Anonim, *Yakıt Pilleri*, 2008.
http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit_pilleri.html
- [15] Barton, S. A. C., Murach, B. L., Fuller, T.F., ve West, A.C., “A methanol sensor for portable direct methanol fuel cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 3783, 1998.
- [16] Narayanan, S. R., Valdez, T. I., ve Chun, W., “Design and Operation of an Electrochemical Methanol Concentration Sensor for Direct Methanol Fuel Cell Systems”, *Electrochemical and Solid State Letters*, **3**, 117, 2000.
- [17] Çetinkaya, M., ve Karaosmanoğlu, F., “Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı”, *1.Ulusal Hidrojen Kongresi*, Ankara, 2002.
- [18] Hoogers, G., *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, A.B.D., 181-195, 2003.
- [19] Cooper, K.R., Ramani, V., Fenton J.M., ve Kunz, H.R., “Electrochemical Thermodynamics,” *Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrode Fuel Cells*, Scribner Associates Inc., North Carolina, A.B.D., 10-11, 2005.
- [20] Vielstich, W., “Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparisons to carnot cycles,” *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich, W., Lamm A., Gasteiger, H. A.), Wiley, A.B.D., **1**, 26-30, 2003.
- [21] Iwasita, T., “Methanol and CO electrooxidation,” *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich, W., Lamm A., Gasteiger, H. A.), Wiley, A.B.D., **2**, 603-604, 2003.
- [22] Müller, J., Frank, G., ve Colbow, K., Wilkinson, D., “Transport/kinetic limitations and efficiency losses,” *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich, W., Lamm A., Gasteiger, H. A.), Wiley, A.B.D., **4**, 848-852, 2003.
- [23] Akyalçın, L., *Polimer elektrolit membran yakıt hücreesindeki membran elektrolit bileşkesinin platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi*, Doktora tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 2007.
- [24] Appleby, A. J., “Fuel Cells: Trends in Research and Applications”, Hemisphere Publishing Corporation, A.B.D., 85, 1987.

- [25] Heinzl, A., ve Barragan, V.M., “A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells,” *J. Power Sources*, **84**, 70, 1999.
- [26] Kocha, S. S., “Principles of MEA preparation,” *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich, W., Lamm A., Gasteiger, H. A.), Wiley, A.B.D., **3**, 539-565, 2003.
- [27] Debasish, C., Chorkendorff, I., Johannessen, T., “Electrochemical impedance spectroscopy study of methanol oxidation on nanoparticulate PtRu direct methanol fuel cell anodes: Kinetics and performance evaluation,” *J.Power Sources*, **162**, 1010-1012, 2006.
- [28] Smith, J., ve Angel, B., “New Application for DMFC,” *Journal of the Fuel Cell*, **44 (1)**, 22-29, 2003.
- [29] Kağrıoğlu, C.H., *Üretim Öncesi Kalite Kontrolünde Taguchi Yöntemi ve Kükürtdioksit Giderici Sitrat Yöntemine Uygulanması*, Doktora tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 1998.
- [30] Roy, R. K., *Design of experiments using the Taguchi approach*, Wiley, A.B.D., 2001.
- [31] Logothetis, N. ve Wynn, H. P., *Quality Through Design*, Oxford, ClarendonPress, İngiltere, 1989.
- [32] Kenjo T., Nakajima N., “The Polarization Characteristics and the Thickness of the Catalyst Layers in Fuel Cell Electrodes,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1-5, 1983.
- [33] Passalacqua E.; Lufrano F.; Squadrito G.; Patti A.; ve Giorgi L., “Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance,” *Electrochimica Acta*, **46**, 799-805, 2001.
- [34] Sasikumar, G., Ihm J. W. ve Ryu H., “Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading,” *Journal of Power Sources*, **132**, 11-17, 2004.