

N. ÇUHADAR, 2021

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NIĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



T.C.
NIĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL
METANOL SENSÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

NURULLAH ÇUHADAR

Haziran 2021

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

DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL
METANOL SENSÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

NURULLAH ÇUHADAR

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

Haziran 2021

Nurullah ÇUHADAR tarafından **Doç. Dr. Selahattin ÇELİK** danışmanlığında hazırlanan “**Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri için Elektrokimyasal Metanol Sensörü Geliştirilmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Cenk Çelik, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

Üye : Doç. Dr. Bora Timurkutluk, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

Üye : Doç. Dr. Selahattin Çelik, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../20... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun .../.../20... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nurullah ÇUHADAR

ÖZET

DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL METANOL SENSÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

ÇUHADAR, Nurullah
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

Haziran 2021, 84 sayfa

Doğrudan metanol yakıt pilleri, yüksek enerji yoğunluğuna sahip metanol yakıtını elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. Metanol, yakıt pili sistemine sulu çözelti halinde verilmek zorundadır. Doğrudan metanol yakıt pili performansının sürekliliği için metanol-su karışımındaki metanol oranının kontrol edilerek ayarlanması kritik öneme sahiptir. Bu tez çalışması kapsamında doğrudan metanol yakıt pili sistemlerinde sulu çözelti içerisindeki metanol miktarını ayarlamak için iki adet yakıt pili temelli elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen sensörler için deney düzeneği hazırlanarak sensöre etki eden sıcaklık, metanol debisi, metanol konsantrasyonu ve oksitleyici etkisi gibi parametreler deneysel olarak araştırılmıştır. Oksitleyici girişinin olmadığı tasarımda elde edilen sonuçların oksitleyici ile çalışan sensöre göre daha kararlı çıktığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla oksitleyici olmayan hücrenin performansı düşerken oksitleyici olan hücrede performans artışı tespit edilmiştir. Metanol konsantrasyonunun artmasıyla oksitleyici olan hücrede performans düşerken oksitleyici olmayanda ise daha kararlı sonuçlar gözlemlenmiştir. Hücrelerin en iyi performans gösterdiği temel ölçütlerin yüksek sıcaklık ve düşük metanol konsantrasyonları olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğrudan metanol yakıt pili, metanol sensörü, metanol konsantrasyonu, elektrokimyasal sensör

SUMMARY

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL METHANOL SENSOR FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS

ÇUHADAR, Nurullah

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Selahattin ÇELİK

June 2021, 84 pages

Direct methanol fuel cells are devices that convert methanol fuel with high energy density into electrical energy by electrochemical reaction. Methanol must be supplied to the fuel cell system as an aqueous solution. Controlling and adjusting of methanol ratio in the methanol-water mixture is critical for the continuity of direct methanol fuel cell performance. Within the scope of this thesis study, two fuel cell based electrochemical sensors have been developed to adjust the amount of methanol in aqueous solution in direct methanol fuel cell. Experimental setup was prepared for the developed sensors and parameters such as temperature, methanol flow rate, oxidizing effect and methanol concentration affecting the sensor were observed experimentally. It has been observed that the results obtained in the design without oxidizer input are more stable than the sensor working with oxidizer. While the performance of the non-oxidizing cell decreased with the increase of the temperature, an increase in the performance of the oxidizing cell was detected. While performance decreased in the oxidizing cell with the increase in methanol concentration, more stable results were observed in the non-oxidizer cell. High temperature and low methanol concentrations were found to be the main criteria for the best performance of cells.

Keywords: Direct methanol fuel cell, methanol sensor, methanol concentration, electrochemical sensor

ÖN SÖZ

Hızla gelişen günümüz teknoloji dünyasında taşınabilir elektronik cihazların önemi gün geçtikçe artmaktadır. Lityum temelli bu elektronik cihazlar batarya gücü olarak ihtiyacı karşılamada istenilen düzeyde değildir. Bu noktada Lityum-İyon bataryalara göre daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip doğrudan metanol yakıt pilleri daha avantajlı konumdadır. Sadece yakıt kartuşu değiştirilerek şarj cihazlarına ihtiyaç bırakmaması taşınabilir mobil cihazlar için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada doğrudan metanol yakıt pillerinde metanolün yakıt piline girmeden önce oranını belirlemek için kullanılacak olan metanol sensör yaklaşımları incelenmiş ve birçok parametre deneysel olarak araştırılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince çalışmalarına yardımcı olan, bilgi, deneyim ve tecrübelerini esirgemeyen, her türlü desteği sağlayan ve çalışma azmi, sorumluluğu, disiplini ile örnek gördüğüm değerli danışman hocam Doç. Dr. Selahattin ÇELİK'e en içten teşekkürlerimi sunar ve başarılarının devamını dilerim. Deneysel düzeneğin kurulmasında ve deney aşamasında emeği geçen Mikail YAĞIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen sevgili aileme, arkadaşlarıma ve değerli Rumeysa BODUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR	xiv
BÖLÜM I	1
GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi	2
1.2 Literatür Taraması	4
BÖLÜM II	18
HİDROJEN VE YAKIT PİLLERİ	18
2.1 Hidrojen ve Kullanım Alanları	18
2.2 Yakıt Pili	19
2.2.1 Yakıt pili çalışma sistemi	20
2.2.2 Yakıt pili türleri	21
2.3 DMYP ve Çalışma Prensibi	22
2.3.1 DMYP’de kullanılan katalizörlerin özellikleri	23
2.3.2 Polimer elektrolit membran (zar) özellikleri	24
2.3.3 Doğrudan metanol yakıt pilinin uygulama alanları	25
BÖLÜM III	27
METANOL SENSÖRÜ	27
3.1 Yakıt Olarak Metanol	27
3.2 Ticari Metanol Sentezi	27
3.3 Metanolün Fiziksel Özellikleri	28
3.4 Metanolün Çevre ve Güvenlik Sorunları	30
3.5 Metanol Üretim Şekilleri	31
3.6 Metanolün Depolanması	32

3.7 Doğrudan Metanol Yakıt Pili Teorik Esaslar	32
3.7.1 Anot&katot reaksiyonu	33
3.7.2 Anot yakıt beslemesi	34
3.7.3 DMYP’de kayıplar	34
3.8 DMYP’de Yakıt Geçişi (Cross-over)	37
3.9 DMYP Stak Geliştirme	37
3.10 Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Sensör	38
3.10.1 Elektrokimyasal sensörler	38
3.10.2 Fiziksel sensörler	39
3.10.3 Nano-malzeme tabanlı elektrotlarda sensör	40
3.10.4 Sensörsüz yaklaşım ile DMYP sistemlerinin çalıştırılması.....	43
BÖLÜM IV	46
DENEYSEL ÇALIŞMA	46
4.1 Elektrokimyasal Sensör (DMYP) Tasarım ve İmalatı	47
4.2 Deneysel Düzenek	50
4.3 Deneyin Yapılışı	53
4.4 Deneysel Sonuçlar	56
4.4.1 Metanol konsantrasyonunun etkisi	56
4.4.2 Sıcaklık etkisi	62
4.4.3 Metanol solüsyonu anlık değişiminin etkisi	66
4.4.4 Direnç değişimi	69
BÖLÜM V	74
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR	77
ÖZ GEÇMİŞ	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	21
Çizelge 3.1. Saf metanolün fiziksel özellikleri	29
Çizelge 3.2. Fiziksel ve kimyasal sensör karşılaştırması	40
Çizelge 3.3. Nano-malzeme tabanlı elektrotlar için farklı malzeme türleri.....	41
Çizelge 3.4. Nanomalzeme tabanlı elektrotların çalışma özellikleri ve dezavantajları ..	42



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yakıtların enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.....	3
Şekil 1.2. Nafion 111, 112, 115 ve 117 membranlarının değişik sıcaklıklardaki metanol geçiş değerleri.....	9
Şekil 1.3. Sensör yapılandırmasını gösteren şematik diyagram	13
Şekil 1.4. Ortam havasını oksijen olarak kullanan asimetrik elektrota sahip sensör.....	14
Şekil 1.5. Minyatürize edilmiş sensörün kesit görünüşü	16
Şekil 2.1. En yaygın kullanılan PEM tipi yakıt pilinin çalışma prensibi.....	20
Şekil 2.2. DMYP çalışma prensibi.....	23
Şekil 3.1. Metanol ağırlık yüzdesinin bir fonksiyonu olarak metanol / su çözeltisi yoğunluğu (20 °C).....	29
Şekil 3.2. Metanolde değişen metanol / su çözeltileri için donma noktası konsantrasyonu.....	30
Şekil 3.3. Metanol ve Hidrojen Enerji Yoğunlukları.....	33
Şekil 3.4. DMYP voltaj-akım grafiği ve kayıplar.....	35
Şekil 3.5. DMYP stak tasarımı	37
Şekil 3.6. DMYP sisteminde metanol sensörünün yeri	39
Şekil 3.7. Sensörsüz bir DMYP sisteminin konfigürasyonu	44
Şekil 3.8. Taşınabilir DMYP sisteminin şematik diyagramı	45
Şekil 4.1. Çift MEG'e sahip metanol sensörü şematik diyagramı.....	47
Şekil 4.2. Çift MEG'e sahip DMYP tasarım aşaması.....	48
Şekil 4.3. Tek MEG'e sahip DMYP tasarımı	49
Şekil 4.4. Deney düzeneğinin genel şematik gösterimi	51
Şekil 4.5. 0,5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP).....	56
Şekil 4.6. 0,5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP).....	57
Şekil 4.7. 1 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)	57

Şekil 4.8. 1 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP).....	58
Şekil 4.9. 2 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP).....	59
Şekil 4.10. 2 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP).....	59
Şekil 4.11. 5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP).....	60
Şekil 4.12. 5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP).....	60
Şekil 4.13. 10 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift Membran DMYP)	61
Şekil 4.14. 10 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)	61
Şekil 4.15. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)	63
Şekil 4.16. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)	63
Şekil 4.17. 40°C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)	64
Şekil 4.18. 40 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)	64
Şekil 4.19. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)	65
Şekil 4.20. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)	65
Şekil 4.21. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Çift MEG'e sahip DMYP)	66
Şekil 4.22. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Tek MEG'e sahip DMYP)	67
Şekil 4.23. 40 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Çift MEG'e sahip DMYP)	67
Şekil 4.24. 40 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Tek MEG'e sahip DMYP)	68

Şekil 4.25. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Çift MEG'e sahip DMYP)	68
Şekil 4.26. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Tek MEG'e sahip DMYP)	69
Şekil 4.27. 0,5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması	70
Şekil 4.28. 1 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması	70
Şekil 4.29. 2 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması	71
Şekil 4.30. 5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması	71
Şekil 4.31. 10 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması	72
Şekil 4.32. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının direnç-frekans karşılaştırması	72
Şekil 4.33. 40 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının direnç-frekans karşılaştırması	73
Şekil 4.34. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının direnç-frekans karşılaştırması	73

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 2.1. Alman SFC firması tarafından geliştirilen 25 watt taşınabilir doğrudan metanol yakıt pili sistemi.....	25
Fotoğraf 4.1. Çift MEG'e sahip DMYP hücresi tasarım ve imalatının montajlı hali.....	48
Fotoğraf 4.2. Tek MEG'e sahip DMYP hücresi tasarım ve imalatının montajlı hali.....	49
Fotoğraf 4.3. Akım toplayıcı elek ve sızdırmazlık bağlantı elemanı.....	50
Fotoğraf 4.4. Deney düzeneğinin görüntüsü.....	51
Fotoğraf 4.5. Yakıt pili test istasyonu cihazı	52
Fotoğraf 4.6. DMYP deney düzeneği genel görünümü	53
Fotoğraf 4.7. Çift MEG'e sahip pilin akış düzeneği.....	55
Fotoğraf 4.8. Direnç ölçümlerinin yapıldığı empedans cihazı.....	55

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
Pt	Platinyum
Rt	Rutenyum
Ti	Titanyum
M	Molarite
C	Karbon
μm	Mikrometre
ρ	Yoğunluk
ΔV_{Ohmik}	Ohmik kayıplardan oluşan voltaj kayıpları
$\Delta V_{Aktivitasyon}$	Aktivitasyon kayıplardan oluşan voltaj kayıpları
$\Delta V_{Konsantrasyon}$	Konsantrasyon kayıplardan oluşan voltaj kayıpları
ΔG	Gibbs Serbest Enerji
mt	Metrik Ton (ton)
mmHg	Milimetre Cıva
Kısaltmalar	Açıklama
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
GDT	Gaz Difüzyon Tabakası
MEG	Membran Elektrot Grubu
PEM	Proton Değişim Membranlı
BDK	Baskılı Devre Kartı
FCTS	Yakıt Pili Test İstasyonu
PBI	Asit Eklentili Polibenzimidazole
POP	Polyoxiphenylenes
OCNF	Oksitlenmiş Karbon Nanofiber
RCNF	İndirgenmiş Karbon Nanofiber
SEBSS	Sülfonatlı Stiren - (etilen-butilen) - Sülfonatlı Stiren

BÖLÜM I

GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, kentleşme oranının yükselmesi, teknolojik gelişmelerin artması, sanayileşme ve otomobil gibi toplu taşıma araçlarının artmasına bağlı olarak yakıt ihtiyacı ile birlikte dünya enerji tüketimi hızla artmaktadır. Enerji tüketiminde meydana gelen hızlı artış küresel düzeyde çeşitli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Su kaynaklarının azalması, küresel ısınmanın artması iklim değişikliklerine neden olmakta ve yaşayan tüm canlıları olumsuz olarak etkileyerek ekolojik dengeyi bozmaktadır.

Günümüzde hızla artan enerji ihtiyacı ve kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil enerji kaynaklarının belirli ülkelerin tekelinde sınırlı olması ve bu kaynakların gelecekte tükenme ihtimaline karşı ülkeler alternatif enerji kaynağı arayışlarını arttırmıştır. Artan rekabet ortamında birçok ülke yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelerek bu konuda araştırma ve geliştirme çalışmalarına ağırlık vermektedir. Rüzgâr, güneş, su, biyokütle, dalga, gelgit gibi yenilenebilir enerji çeşitleri alternatif kaynaklardan bazılarıdır. Ayrıca yenilenebilir enerji kaynaklarından ve geri dönüşümden ikincil enerji kaynağı olarak üretilen hidrojen ve hidrojen türevi (metanol, etanol vb.) yakıtlarda yüksek enerji dönüşümüne sahip yakıt pilleri ile elektrik enerjisi üretimde kullanılmaktadır. Özellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, yenilenebilir enerji santrallerindeki fazla enerjinin depolanmasında önemli bir çözüm yolu sunması ve petrol türevi yakıtlarda dışa bağımlı olan ülkelerin bağımlılığı azaltmada en önemli koz olarak görülmesi nedeniyle hidrojen yakıtı birçok ülkenin gündeminde yer almıştır. Almanya Haziran 2020’de ulusal hidrojen stratejisini meclisten geçirerek hidrojenin ne kadar önemli bir alternatif yakıt olduğunu tüm dünyaya göstermiştir. Almanya’nın ardından birkaç ay sonra Avrupa Birliği tarafından da hidrojen strateji oluşturularak kabul edilmiştir. Uzak doğu ülkelerinden Japonya ve Kore bu alanda daha iyi bir konumdadırlar ve son tüketici ürünleri olan hidrojen yakıt pilli otomobillerini satışa çoktan sunmuşlardır.

Hidrojen ve hidrojen temelli yakıtlar yakılarak ısı enerji mekanik enerjiye dönüştürülebileceği gibi elektrokimyasal olarak dönüştürülerek de enerji üretiminde kullanılması avantajına sahiptir. Yakıt pilleri yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. Yakıt beslemesi

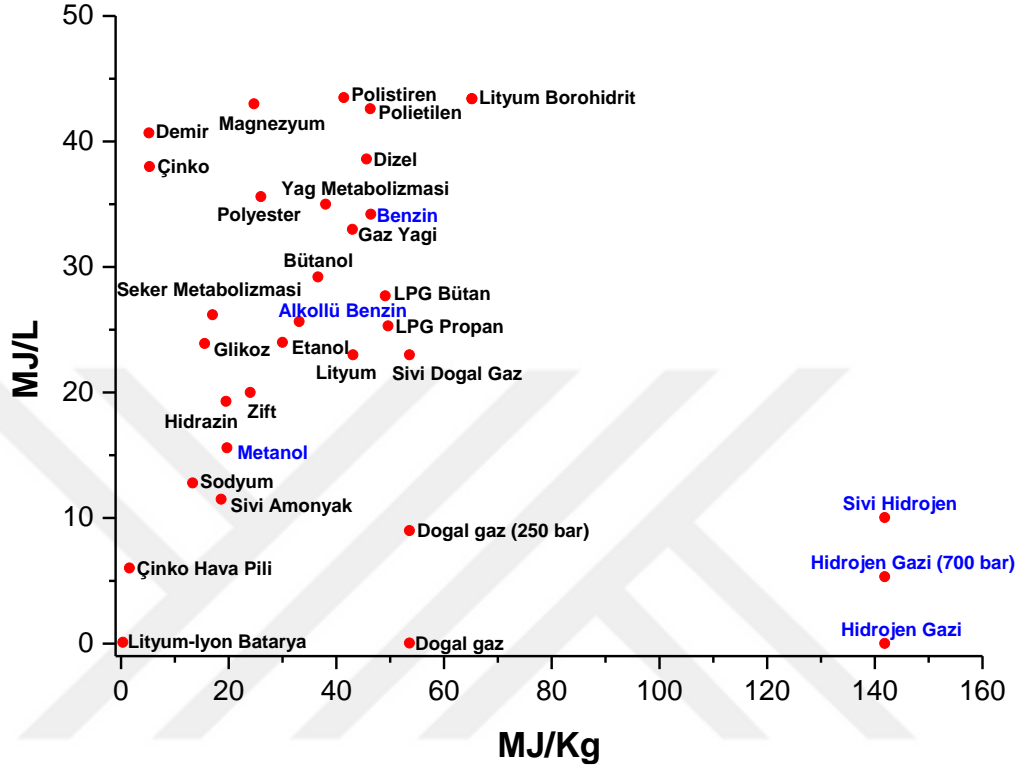
doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Yakıt pillerinin temelini hidrojen oluşturmaktadır. Yakıt pillerinin hızla yaygınlaşmasındaki en büyük engellerden bir tanesi yakıt olarak kullandıkları hidrojenin üretimi, lojistiği ve depolanmasındaki maliyetlerdir. Otomotiv gibi sektörler için bu maliyetlerin 2030 yılında petrol türevi yakıtlar ile eşdeğer olacağını öngörmektedirler. Fakat taşınabilir sistemlerde hidrojenin gaz olarak kullanılması hem güvenlik açısından hem de tedarik açısından bir dizi problemi de beraberinde getirmektedir. Bu noktada metanolü doğrudan elektrokimyasal dönüşümde kullanabilen yakıt pillerinin avantajları ön plana çıkmaktadır. Metanolün kimyasal yapısı gereği yüksek miktarda hidrojeni sıvı formda bir arada tutabilmesi, depolanması ve taşınmasının çok daha kolay olması, çok soğuk şartlarda bile metanolün donmaya karşı yüksek direnci, sessiz bir şekilde elektrik ürettiği olması gibi avantajlarından dolayı doğrudan metanol yakıt pilleri kendi kategorisinde ön plana çıkmaktadır.

Ülkelerin ileri enerji teknolojileri konusunda iddia sahibi olabilmeleri için son yıllarda hidrojen yakıt pilleri konusundaki araştırma ve geliştirmelerde ciddi bir artış meydana gelmiştir. Yakıt pilleri çevre ve gürültü kirliliği oluşturmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlar yaşam kalitesinin artırılmasında önemli rol oynamaktadır. Yakıt pili sistemleri yakıt pili türüne bağlı olarak yaklaşık % 40-60 elektrik enerjisine dönüşüm verimine sahip olmakla beraber açığa çıkan ısı değerlendirildiğinde ise toplam verim %80'e kadar artabilmektedir. Yakıt pili, teorik olarak yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece elektrik enerjisi üretme yeteneğine sahiptir. Yakıt pilleri uzay araçlarında, taşıtlarda, deniz araçlarında, cep telefonu, dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir araçlarda, evlerde, ofislerde, hastanelerde, otellerde ve endüstriyel kuruluşlarda kullanılabilirler.

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Yakıt pilleri yüksek güç yoğunluklarına hidrojeni saf olarak kullandığında ulaşmaktadır. Fakat hidrojen sıvı formda bile depolansa hacimsel enerji yoğunluğu Şekil 1.1'de görüldüğü gibi benzinden 3 kat daha düşüktür. Hidrojeni gaz olarak depolayarak taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılması durumunda lityum bataryalarla aynı süreleri yakalamak için kullanılacak olan depo büyüklüğü hacimli ve ağır olacaktır. Bu sebeple

düşük molekül ağırlıkları ve yüksek enerji yoğunlukları ile öne çıkan metanol gibi alkoller, bu özelliklerinin sonucu olarak taşınabilir cihazlarda diğer yakıtlara göre birçok avantaja sahiptir.



Şekil 1.1. Yakıtların enerji yoğunluklarının karşılaştırılması

Yakıt olarak kullandığı metanolün sıvı formda olmasından dolayı kolay depolanması, bataryalara göre yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve sessiz çalışması gibi özellikleriyle taşınabilir güç uygulamalarında kullanılabilen enerji dönüşüm teknolojilerinden birisi de Doğrudan Metanol Yakıt Pilleridir (DMYP). Aktif (kontrollü yakıt ve hava akımlı) ve pasif (doğal hava akımlı) türleri bulunan DMYP, dizüstü bilgisayar, dijital kamera, televizyon, telekomünikasyon vb. çeşitli cihazlarda kullanılabilir. Metanolün doğrudan kullanımına imkân tanıyan DMYP, çalışma prensibi olarak Proton Geçirgen Membranlı (PEM) Yakıt Pili'ne benzemektedir. DMYP'de anot katalizörü olarak Platinyum+Rutenyum, katot için Platinyum kullanılmaktadır.

DMYP için en önemli problem yüksek metanol konsantrasyonundan dolayı metanolün anottan katoda difüzyon ile geçişidir. Yani yakıt olarak kullanılan metanol aynı zamanda katot tarafına da geçerek orada kısmi reaksiyonlara neden olmakta, oksijenin

indirgenmesi için gerekli katalizör bölgelerini kaplamakta ve bunun sonucunda hücre potansiyeli ve dolayısı ile güç yoğunluğu azalmaktadır. Ayrıca su olmadan reaksiyon sonucu istenmeyen CO gazı oluşmakta ve katalizör üzerinde birikebilen karbon türevleri ile katalizörün işlevsiz hale gelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle DMYP'ye metanol yakıtı su ile karıştırılarak gönderilmektedir. Bu metanol-su karışım oranının DMYP'ye sürekli aynı olacak şekilde gönderilmesi büyük önem arz etmektedir. Bunu sağlamanın iki yolu bulunmaktadır. Birincisi yakıt pilinde üretilen akım ile orantılı bir şekilde tüketilen metanol miktarı hesaplanarak sistemin metanol-su karışım odasına metanol gönderilmesidir. Bu yöntem DMYP'nin katottan buharlaşan su miktarını ve metanolün katoda geçerek buharlaşan kısmını hesaplayamaması nedeniyle zamanla DMYP sisteminin hatalı metanol oranında çalışmasına neden olmaktadır. Diğer yöntem ise tez çalışmasının ana konusunu oluşturan metanol konsantrasyonunun anlık olarak ölçülerek sisteme sağlanması prensibine dayanmaktadır. Bunu sağlamanın en önemli noktası metanolü farklı şartlarda (sıcaklık, debi, molarite) ölçebilen bir sensör geliştirmektir.

Bir metanol sensörü yakıtın (metanol+su) ideal koşullarda yakıt hücresine girmesini sağlayacağı için DMYP'nin performansını artırmada önemli bir yere sahip olacaktır. Ayrıca metanol konsantrasyon değerlerini metanolün elektrokimyasal oksidasyonu aracılığı ile okunabilir elektrik sinyalleri haline dönüştürebilir. Maliyetleri düşüktür ve kolay çalışır. DMYP'de performansı ve verimi artırmada etkisi yüksek olduğu için sensör kullanımı oldukça önemlidir. Tez çalışması kapsamında iki farklı elektrokimyasal metanol sensörü geliştirilmiş ve deneysel düzenek kurularak farklı sıcaklık ve metanol konsantrasyon oranlarında iki farklı hücredeki çalışma sınırları araştırılmıştır.

1.2 Literatür Taraması

Kolay depolanması, yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyeti ve taşınabilir mobil cihazlar için pratik kullanım sağlaması sebebiyle DMYP günümüzde ciddi bir öneme sahiptir. Dolayısıyla DMYP'nin ticarileşmesini sağlamak, performansını artırmak için yakıt pili stak tasarımından kullanılan membran elektrot grubuna (MEG) kadar birçok çalışma alanı mevcuttur. Literatürde DMYP'nin ve bu pillerde kullanılan sensörlerin farklı çalışma koşullarında performansını ölçen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

DMYP ile ilgili Önemli Çalışmalar:

Literatürde DMYP için birçok çalışma bulunmaktadır. Aşağıda verilen literatür örnekleri, elde edilen güç yoğunluklarının hangi seviyelerde olduğu ve hangi tür çalışmaların yapıldığını göstermek için önem arz etmektedir.

Scott vd. (1998) Membran olarak Nafion 117 kullanıldığı tek hücreli DMYP performansını etkileyen parametreleri ve bunların pil voltajında ve akım yoğunluğundaki etkilerinin anlaşılması amacıyla sistem temellerini referans alan matematiksel model geliştirmiş ve nümerik olarak çözmüşlerdir. Nümerik sonuçlar sabit akım yoğunluğunda artan çalışma sıcaklığının paralel olarak güç yoğunluğu ve pil potansiyelini artırdığını göstermiştir. DMYP için kabul edilebilir performans sıcaklığı 80 °C'de gaz halindeki metanolla sağlanabileceği ifade edilmiştir.

Baldauf ve Prediel (1999) DMYP'nin performansının artırılması ve ticari olarak kullanımı için çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Yüksek sıcaklık ve oksijen basıncında çalışan ve 200 mW/cm² güç yoğunluğuna sahip bir DMYP geliştirmişlerdir. Atmosferik basınç ve oda sıcaklığında güç yoğunluğunun 50 mW/cm² değerine kadar düştüğü tespit edilmiştir. Geliştirilen sistemde katottaki 4 mg/cm² Pt değeri sabitlenerek anottaki metal yüklemesini 1 mg PtRu/cm²'ye kadar düşürmüşlerdir. Deneyle, sızdırmazlık ve iyi bir kontak sağlanması halinde sistem boyutları büyütüldüğünde dahi küçük test hücresinde elde edilen güç yoğunluklarına çıkılabileceğini göstermiştir. Örnek olarak sistem boyutları 550 cm²'ye kadar çıkarılmış ve performansta bir düşüş görülmediği tespit edilmiştir. Güç yoğunluğunun artırılması amacıyla anot katalizörünün katalitik aktifliğinin artırılmasının ve elektrot yapısının optimize edilmesinin gerekliliğini ifade etmişlerdir.

Shimizu vd. (2004) 36 cm² aktif alana sahip oda sıcaklığında çalışan bir pasif DMYP tasarlayarak performansını ölçmüşlerdir. Bu tasarımda oksijen havadan doğal taşınım ile alınmakta, metanol ise yakıt deposundan tedarik edilmektedir. Sistem 0,5 - 4 M metanol konsantrasyon aralığında çalıştırılarak 4 M metanol konsantrasyonunda 11 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Sonuç olarak 36 cm² aktif alana sahip prototipin taşınabilir mobil cihazlarda kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Oedegaard (2006) atmosferik basınçta çalışma sıcaklığını oda sıcaklığından 80 °C'ye kadar yükselterek DMYP'nin performansını test etmiştir. Artan sıcaklık değeriyle birlikte anot ve katot kinetikleri artmış fakat katot bölgesine su ve metanol geçişi hızlanmıştır. Katot bölgesine geçen metanolün tamamına yakınının su ve CO₂'e dönüştüğü tespit edilmiştir. Bir miktar CO₂ gazının difüzyonla katot bölgesine geçtiği gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta metanol geçişinin hücre performansını ciddi miktarda azalttığı gözlenmiştir. Çok hücreli pillerde yapılan çalışmalarda da katot yüzeyinde su oluşumu ve metanol geçişi gibi sebeplerden dolayı performansın sınırlandığı gözlenmiştir.

Shao vd. (2006) düşük güçlerde çalışan elektronik cihazlar için silindirik DMYP geliştirmişlerdir. Silindirik DMYP akım toplama ve yakıt dağıtımı için kullanılan titanyum ızgara, Nafion membran, katot difüzyon tabakası ve PtRu/Ti anot katalizöründen meydana gelmektedir. DMYP testinde Nafion oranı ve elektrolit içerisindeki metanol konsantrasyonunun silindirik pil performansı üzerinde ciddi bir etkisi olmuştur. 40 mg cm⁻² Nafion içeren pilin açık devre potansiyelinin, 10 mg cm⁻² Nafion içeren pilden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 50 °C olarak belirlendiği çalışma şartlarında metanolün optimum konsantrasyonu 0,5 M olarak belirlenmiştir. Daha yüksek metanol konsantrasyonunun ciddi bir metanol geçişine neden olacağı saptanmıştır. 72 saatlik bir çalışmanın ardından pil performansının yüksek akım yoğunluklarında biraz düştüğü, düşük akım yoğunluklarında ise sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Schröder vd. (2010) Gaz Difüzyon Tabakası (GDT) ıslanabilirliğinin DMYP performansı üzerindeki etkisini araştırmak için yeni bir karbon kumaş üretmişlerdir. Bu imalat aşamasında akım ve sıcaklık ölçüm sistemi oluşturmak için anot tarafına bir baskılı devre kartı (BDK) yerleştirilmiştir. Anot karbon bezinin hidrofobikliğinin, DMYP anotundaki sıvı taşınması ve MEG'in performansı üzerinde pratik olarak hiçbir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Buna karşılık, katot karbon bezinin hidrofobikliğinin, su damlacıklarının hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağladığı ve katot akış alanı kanallarındaki oksijen taşınmasını kolaylaştırdığı için performansı artırdığı gözlemlenmiştir. Bu parametrelerin yüksek akım yoğunluklarında daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Gaz difüzyon elektrotlarının gözenekli katmanlarındaki sıvı dağılımının hücre performansı için çok önemli olduğu vurgulanmıştır.

Sun vd. (2019) DMYP’de kullanılan katalizörlerin genellikle belirli bir süre çalıştıktan sonra difüzyon katmanına batması ve buna bağlı hücre performansının düşmesine karşılık katalizör tabakası ile PTFE (politetrafloroetilen)’li mikro gözenekli tabaka arasına Nafion polimeri içeren mikro gözenekli bir tabakanın eklendiği yeni bir anot elektrot yapısı geliştirmişlerdir. Yeni ve geleneksel MEG’in anot elektrokimyasal aktif yüzey alanı değerleri sırasıyla $52.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $44.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. 0,5 M ve 2 M metanol çözeltileri ile beslenen yeni MEG’in tepe güç yoğunluklarının sırasıyla $38,35 \text{ mW/cm}^2$ ve $101,82 \text{ mW/cm}^2$ ’ye ulaştığı tespit edilmiştir. Deney sonuçlarında yeni mikro gözenekli MEG’in performansının geleneksel olandan daha yüksek olduğunu gözlemlenmiştir.

Daha küçük güç değerlerinde (20 W ve altı) DMYP’ye katot havası fanlar yardımıyla veya katot tarafı havaya açılarak doğal akış ile sağlanabilir. Doğal akışlı hava sağlama yöntemi “pasif DMYP sistemi” olarak isimlendirilmektedir. Pasif DMYP pompa veya fanlar aracılığıyla hava sağlanmadığı için daha düşük reaksiyon sonucu daha düşük güç yoğunluklarına sahiptirler. Bu sebeple düşük güç ihtiyacı gereken cep telefonu, laptop vb. uygulamalarda pompa veya fan için ek bir güç gerektirmemesi ve basit yapılı olması nedeniyle tercih edilebilmektedir. Literatürde pasif DMYP sistemleri üzerine birçok çalışma mevcuttur.

Chen ve Zhao (2005) pasif bir DMYP için çalışma şartlarının güç yoğunluğuna etkisini araştırmışlardır. Metanol ve oksijen konsantrasyonlarının performansa etkisi araştırılmış ve sıcaklık dağılımları elde edilmiştir. Metanol konsantrasyon aralığı 1-4 M olarak ayarlanmıştır. Düşük akım yoğunluklarında anot üzerindeki sıcaklığın katoda göre daha düşük olduğu ve akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte anot tarafındaki sıcaklığın katoda göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yapılan araştırmada daha yüksek metanol konsantrasyonu ile çalışan pasif DMYP’lerinin daha iyi performans gösterdiği ifade edilmiştir. Çalışmalarda pasif DMYP’leri için ısı yönetiminin hücre performansını iyileştirmede önemli bir parametre olduğu vurgulanmıştır.

Bae vd. (2006) yakıt ve hava sağlama formlarının pasif DMYP performansı üzerine etkilerini incelemişler ve DMYP’nin performansının zamanla değişimi araştırmışlardır. Pasif pilde, aktif pile oranla daha yüksek metanol konsantrasyonu ve katalizör yükü tercih etmişlerdir. Ortam basıncında tek hücreli DMYP ile 5 M metanol karışımı ve her iki elektrotta 8 mg/cm^2 katalizör yükü kullanılarak 45 mW/cm^2 güç yoğunluğuna

ulaşmıştır. Uzun süreli çalışma koşullarında sisteme kompresör yerine pompa ile hava besleme yapılmasının performans üzerinde daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

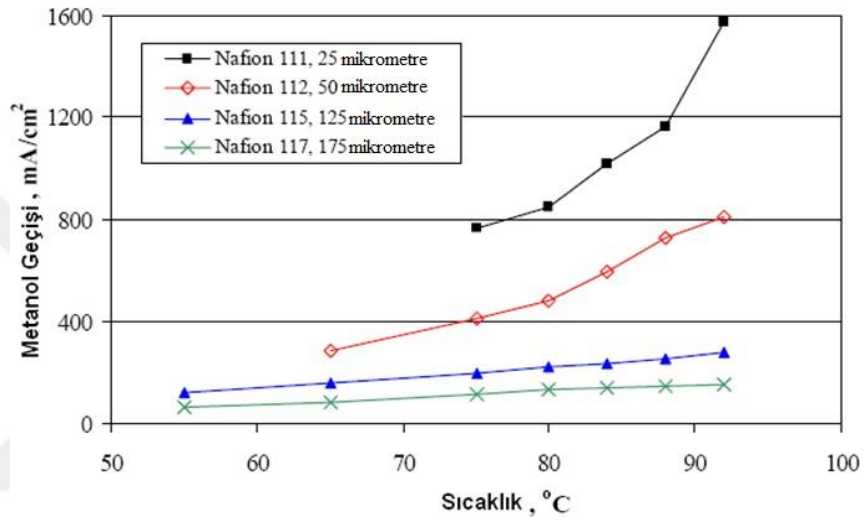
Kim vd. (2006) tarafından tek hücreli pasif bir DMYP geliştirip test edilmiştir. 60 °C'de gerçekleştirilen deneyde 1 ve 2 M metanol konsantrasyonları kullanılmıştır. Empedans analizi ve pil performansının gözlemlendiği deneylerde 2 M daha yüksek direnç değerleri oluştururken 1 M'a göre daha düşük pil performansı gösterdiği ifade edilmiştir. Ayrıca 70 °C'de yapılan deneylerde hücre performansının 60 °C'ye göre daha yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Güç yoğunluğunu 83 mW.cm⁻² bulmuşlardır.

Mallick ve Thombre (2017) tek hücreli pasif bir DMYP'de akım toplayıcı olarak genişletilmiş metal bir ağı uygulananabilirliğini test etmişlerdir. Pasif DMYP'nin performansı, destek plakalarının ve genişletilmiş metal örgü akım toplayıcı (EMCC) 'lerin farklı kombinasyonları ile gerçekleştirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Destek levhasının konfigürasyonlarının hücrenin performansını etkilediği gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarında EMCC'li pasif DMYP'nin dairesel delikli akım toplayıcıya sahip klasik pasif DMYP'ye kıyasla daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Lu vd. (2020) tarafından katı metanol yakıtlarına dayalı tamamen katı hal pasif DMYP'ler geliştirilmiştir. Pasif DMYP'nin anot tarafında yakıt olarak sıvı yakıtlar ve gaz yakıtlardan farklı olarak metanol çözeltisi ve emici malzemenin birleştirilmesiyle hazırlanan katı metanol yakıtlar kullanılmıştır. Tamamen katı hal pasif DMYP'nin klasik sıvı beslemeli pasif DMYP'den %30,8 daha yüksek olan 20,5 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğuna ulaştığı tespit edilmiştir. Aynı ağırlıkta yakıt kullanıldığında, tamamen katı hal pasif DMYP'nin deşarj enerjisinin sıvı beslemeli pasif DMYP'den %88 daha yüksek olduğu saptanmıştır. Katı metanolün akışkan olmaması sebebiyle, tamamen katı haldeki pasif DMYP'lerin hücrelerde sıvı sızıntısını önlediği, daha güvenli ve daha taşınabilir olduğu vurgulanmıştır.

Membran

Anot tarafından katoda geçen metanol burada platin katalizörle elektrokimyasal reaksiyona girmekte ve açığa çıkan elektronlar kısa devreye neden olarak yakıt pilinin performansını düşürmektedir. Şekil 1.2’de Nafion 111, 112, 115, 117 membranların farklı sıcaklıklardaki metanol geçiş performansları görülmektedir. Anottan katoda geçerken istenmeyen metanol geçişini azaltmak amacıyla literatürde Nafion membranın iyileştirilmesi ve alternatif membranların geliştirilmesi üzerine birçok çalışma mevcuttur.



Şekil 1.2. Nafion 111, 112, 115 ve 117 membranlarının değişik sıcaklıklardaki metanol geçiş değerleri (Zhang vd., 2004)

Heinzel ve Barragan (1999) metanol geçişini etkileyen faktörler üzerine çalışma yapmışlardır. PBI (asit eklentili polibenzimidazole), POP (polyoxiphenylenes) ve 25 µm Pt/Pd/Pt içeren Nafion/Pt/Pd/Pt/Nafion membranlar hakkında araştırma yapmışlardır. Üçüncü tip membranın son yıllarda kullanılan Nafion 117’ye göre daha az metanol geçişine müsaade ettiğini tespit etmişlerdir.

Jung vd. (2001) Nafion’dan daha ucuz ve daha iyi proton iletkenliği özelliğine sahip SEBSS (Sülfonatlı stiren- (etilen-butilen) -sülfonatlı stiren) ’yi incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, çalışma sıcaklığı ve elektrot basıncını artırmak ve membran içi metanol geçişini düşürmek amacıyla silika kullanmışlardır. Gaz kromatografi cihazı kullanılarak silika ekli membranın egzoz gazları ölçülmüştür. Ölçümler SEBSS-silika elektrolitinin metanol geçişini azaltma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte aşırı silika

eklenmesinin, metanol geçişini büyük ölçüde azalttığı ve proton iletkenliğini düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Cheng vd. (2003) metanol geçişini yavaşlatmak amacıyla Nafion membran üzerine Pt/PdAg/Pt tabakası uygulamışlardır. Modifiye edilen membran 5 cm²'lik tek hücreli DMYP'de kullanılmış ve metanol geçişinin azaldığı ve hücre performansının arttığı gözlemlenmiştir. Performans artışının iki kat daha fazla katalizör kullanılan Nafion membrandan daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bu sebeple DMYP performansını artırmak için Nafion modifiyesinin tercih edilmesinin, katalizör oranlarında değişiklik yapılmasından daha avantajlı olduğu ifade edilmiştir.

Xu vd. (2005) Nafion/silika /fosfotungstik asit (PWA) membranlarını düşük sıcaklıktaki DMYP için araştırmışlardır. Üretilen kompozit membranlardaki silika ve PWA içeriğinin, membranların ısıl kararlılığını etkilemeyerek daha yüksek proton iletkenliği ve daha düşük metanol geçirgenliği sağladığı tespit edilmiştir. Tek hücreli yakıt pili performans çalışması sonucunda geliştirdikleri membranlarının saf Nafion'a göre daha iyi performans verdiğini gözlemlemişlerdir.

Wei vd. (2012) farklı çalışma sıcaklıkları ve metanol konsantrasyonlarına sahip DMYP için yeni bir sodyum titanat (Na₂Ti₃O₇) nanotüp/Nafion kompozit membran geliştirerek membranın performansını incelemek için deneyler yapmışlardır. Deneysel sonuçlarda kompozit membranın, tüm çalışma koşulları altında aynı kalınlıkta Nafion 112'ye sahip saf Nafion membranlardan daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir. Bazı çalışma koşulları altında (2 M ve 4 M, 80 °C), yeni kompozit membranların çok daha kalın bir membran olan Nafion 117'den daha iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlarda yeni kompozit membranın DMYP'lerde saf Nafion membrandan daha üstün olduğu ve Nafion'a Na₂Ti₃O₇ nanotüplerin eklenmesinin membran performanslarını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin Na₂Ti₃O₇ nanotüplerin metanol geçirgenliğini engelleme etkisi olduğu vurgulanmıştır.

Ercelik vd. (2017) tarafından kompozit membranlara (Nafion/SiO₂ ve Nafion/TiO₂) dayalı DMYP'ler üretilmiş ve performansları Nafion 115 membran bazlı DMYP ile karşılaştırılmıştır. MEG imalatında ultrasonik kaplama tekniği kullanılmıştır. Yapılan deneylerde farklı metanol konsantrasyonlarının (0.75, 1 ve 1.5 M) Nafion 115'e sahip

membranın performansı üzerindeki etkisi 80 °C'de incelenmiştir. En yüksek performansın 1 M'de olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra Nafion 115 membranın performansı 60 °C, 80 °C ve 95 °C'lerde Nafion/SiO₂ ve Nafion/TiO₂ membranların performanslarıyla karşılaştırılmıştır. Deney sonuçlarında Nafion/TiO₂ membranın 60 °C, 80 °C ve 95 °C'lerde sırasıyla 422.04 W/m², 641.16 W/m² ve 710.88 W/m² güç yoğunluğu değerleri ile diğerlerine göre çok daha iyi performans sağladığı tespit edilmiştir.

Katalizör

DMYP'de pil performansı üzerinde etkili bir diğer faktör ise doğru katalizör seçimidir. Pratikte en çok kullanılan alaşımlar platin ve rutenyumdur. Platinin tek başına hem oksijenin hem de metanolun iyonizasyonu için kullanılabilmesi mümkündür. Fakat metanol oksidasyonu için platine rutenyum elementinin de ilave edilmesi katalitik etkiyi ve kararlılığı arttırmakta ve bu sebeple anot tarafında genellikle Pt-Ru alaşımı tercih edilmektedir. Fakat her iki element de çok pahalı olduğundan dolayı çalışmalar minimum Pt-Ru kullanılarak veya alternatif malzemelere yönelerek gerçekleştirilmektedir. Literatürde farklı metaller kullanılarak DMYP uygulamaları için uygun katalizörlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar mevcuttur.

Carmo vd. (2005) düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri için toz metal katalizörler, karbon nano tüp (MWNT ve SWNT) ve yüksek yüzey alanlı karbon tozları (Vulcan XC-72) destekli katalizörleri DMYP için incelemişlerdir. DMYP'de özellikle PtRu/MWNT için 90 °C ve 0,3 MPa'da 100 mW/cm²'yi aşan güç yoğunluklarına ulaşılmıştır. Karbon nano tüp teknolojisinin ilerlemesiyle beraber karbon destekli malzemelerin yapımının daha ekonomik olacağı düşünülmektedir.

Xiong ve Manthiram (2005) mikro-emülsiyon tekniği kullanarak Pt-Ru/C katalizörü geliştirmişlerdir. Bu metot ile elde edilen Pt-Ru/C katalizörleri piyasadaki mevcut bazı Pt-Ru/C katalizörlerden daha iyi katalitik performans özelliği göstermişlerdir. Bu çalışma ile Pt-Ru/C katalizörlerinin katalitik aktivitesinin çeşitli çalışma şartlarını iyileştirerek artabileceğini göstermişlerdir.

Guo vd. (2006) DMYP için oksitlenmiş ve indirgenmiş karbon nano-fiberleri (OCNF ve RCNF) Pt-Ru katalizörlerine destek olarak kullanmışlardır. PtRu/OCNF ve

PtRu/RCNF'nin yapı, yüzey ve elektro katalitik özellikleri incelenerek düşük ve orta akım yoğunluklarındaki doğrudan metanol yakıt pilleri için PtRu/OCNF, PtRu/RCNF'e göre daha yüksek performans gösterdiği, yüksek akım yoğunluklarında ise bu durumun tam tersi olduğu tespit edilmiştir. PtRu/OCNF anoduna sahip DMYP'nin mevcut katalizörlerin kullanıldığı DMYP'lere göre daha iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir.

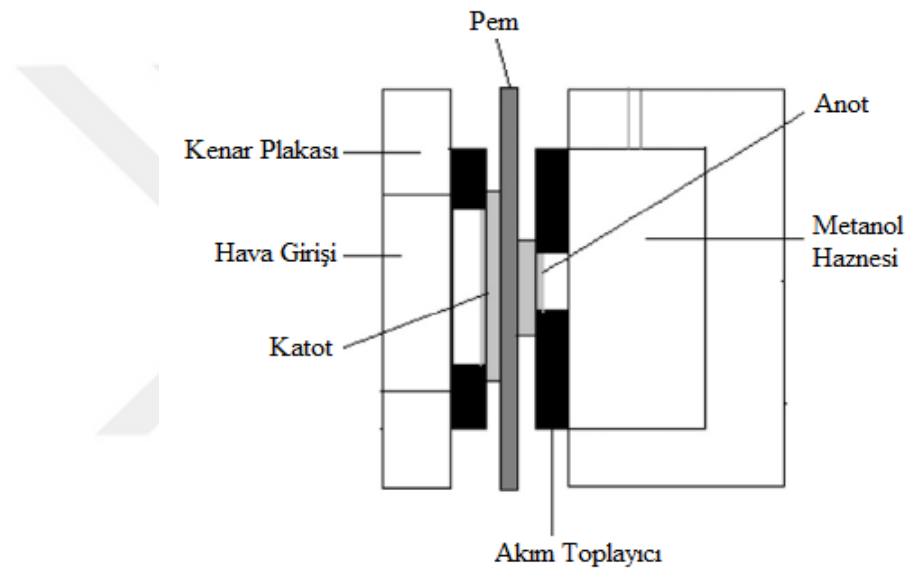
Sunitha vd. (2018) metanol oksidasyonu için kullanılan geleneksel platin katalizörü, nikel ağ üzerinde desteklenen nikel katalizörü ile değiştirmişlerdir. Nikelin metanol oksidasyonu için elektro katalitik davranışı, döngüsel voltametri tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. DMYP hem asidik hem de alkali elektrolitlerle uyumlu olduğundan, nikel ağ elektrotunun çalışması her iki ortamda da analiz edilmiştir. Metanol konsantrasyonunun değiştirilmesi, elektrolit ortamı, tarama hızı ve katalitik tabakanın kalınlığı gibi diğer parametreler analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarında 0,4 ve 0,2 V civarında daha az potansiyel ile alkali ve asidik ortamlarda sırasıyla 0,025 ve 0,030 A/cm² maksimum akım yoğunluğuna ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Martinaiou vd. (2020) tarafından asidik ortamda Fe-N-C tipi bir metal katalizörün aktivitesi ve stabilitesi üzerine çalışma yapılmıştır. Katalizörün aktivasyon enerjisini belirlemek için sıcaklığa bağlı dönen disk elektrot deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fe-N-C tipi katalizörün DMYP'lerde kullanılan klasik katalizörlere kıyasla benzer şekilde performans gösterdiği tespit edilmiştir. 0.25 V, 60 °C'de ve 1 M metanol ile bir stabilite protokolü uygulanmış ve Fe-N-C katalizörünün DMYP'de uygulama için umut verici bir performans gösterdiği, stabilitenin iyileştirilmesi ve bozunmaya katkıda bulunan faktörlerin daha ayrıntılı olarak araştırılması gerektiği vurgulanmıştır.

Sensör

Günümüz teknolojisi ile çalışan DMYP'lerde genellikle 1 - 5 molar arasında değişen metanol konsantrasyonları kullanılmaktadır. Yüksek metanol konsantrasyonları aynı zamanda yüksek enerji yoğunluğuna karşılık gelmesine rağmen aynı zamanda metanolün katoda geçişini de artırır. Metanol geçişi üzerine yapılan araştırmalar metanol bariyer tabakasının kalınlığının artırılmasının geçişi azalttığını göstermektedir. Düşük metanol konsantrasyonlarında düşük bir akım yoğunluğu elde edilir. Bu nedenle metanolün

Jeng vd. (2007) tarafından Şekil 1.4'te gösterildiği gibi simetrik olmayan bir anot ve katot setine sahip bir yakıt pili benzeri metanol sensörü geliştirilmiştir. Geliştirilen yakıt sensöründe, DMYP'deki gibi uygulanan bir voltaj olmadan pasif çalışma moduyla yakıt yakmak veya depolarize bir elektrolizördeki gibi küçük bir harici voltaj uygulayarak sensör sinyalini iyileştirmek için atmosferik havadan istifade edilmiştir. Akan veya durgun bir yakıt çözeltisi kullanılarak çalıştırılan yakıt sensörüne 20-80 °C sıcaklık ve 0-4 M konsantrasyon aralığındaki değerlerde deney yapılmıştır. Geliştirilen elektrokimyasal yakıt sensörünün DMYP dahil olmak üzere çeşitli doğrudan membranlı yakıt hücresi sistemleri için de uygulanabileceği vurgulanmıştır.



Şekil 1.4. Ortam havasını oksijen olarak kullanan asimetrik elektrota sahip sensör

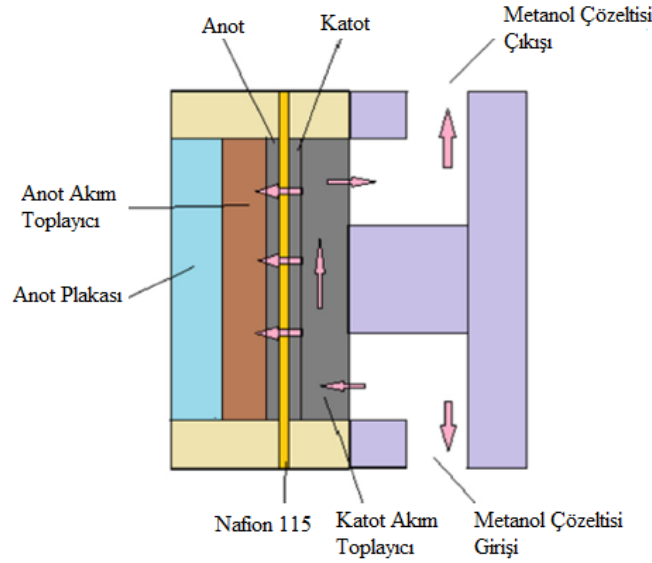
Lee vd. (2007) tarafından DMYP'de yakıt olarak kullanılan metanol konsantrasyonunu izlemek için minyatürleştirilmiş elektrokimyasal bir sensör imal edilmiştir. Sensör ünitesinin boyutu gaz difüzyon destekleri ortadan kaldırılarak büyük ölçüde küçültülmüştür. Metalik bir madeni paradan daha küçük olarak tasarlanan sensör, yakıtla doğrudan temas ettiği sürece DMYP'deki yakıt solüsyonunun herhangi bir yerine yerleştirilebilecek şekilde ayarlanmıştır. Bu tür bir temas katalizör kaplı zara bağlanmış bir akım toplayıcıyla elde edilmiştir. 0,25 cm² aktif yüzey alanına sahip sistemin 0,5-3 M konsantrasyon aralığı ve ortam sıcaklığından 80 °C'ye kadar yakıtı izleyebildiği gözlemlenmiştir. Algılama için gerekli toplam güç tüketiminin 1 mW kadar düşük olabileceği saptanmıştır. Konsantrasyon değişikliklerine birkaç saniye içinde cevap veren

sensörün birkaç hafta çalışmama döneminden sonra bile canlılığını koruduğu tespit edilmiştir.

Kondoh vd. (2008) DMYP'nin metanol sensörü olarak kullanımı için elektriksel özelliği belirlemeye yönelik yatay kayma yüzey akustik dalgası (SH-SAW) sensörü tanımlamışlardır. Sayısal hesaplama sonuçlarının, dielektrik sabitinin belirlenmesinde bu sensörün çok uygun olduğu ve hassasiyetinin sıcaklıkla paralel olarak arttığı görülmüştür. Formik asidin etkisinde incelenerek metanol ve formik asit çözeltisindeki metanol konsantrasyonunu tahmin eden bir yöntem belirlenmiştir. SH-SAW sensörünün DMYP için bir metanol sensörü olarak kullanımının uygun olduğu ve geliştirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Geng vd. (2010) tarafından alternatif bir nabız sinyali üreten elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Sistem anot ve katot için aynı anda bir metanol çözeltisi ile beslenmiş ve metanol konsantrasyonu, potansiyostat değerlerinden belirlenmiştir. Her iki elektrotta dönüşümlü olarak hidrojen üretilmiş ve bu da elektrot yüzeyinin kendi kendisini temizlemesini ve katalitik olarak aktif bir yüzeyin korunmasını sağlamıştır. Sensörün 0-2 M konsantrasyon aralığında iyi bir doğrusallık ile metanole karşı yüksek bir hassasiyet gösterdiği tespit edilmiştir. Sensörün kararlılık testinde, akım yoğunluğunun ortalama bozulma oranının yaklaşık $1.16 \text{ mA.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ olduğu gözlemlenmiştir.

Sung vd. (2010) tarafından metanol konsantrasyonunu izlemek ve kontrol etmek için ultrasonik bir sensör geliştirilmiştir. Metanol konsantrasyonun ölçütü olarak metanol içindeki ses yayılma hızı kullanılmıştır. Yaklaşık $63 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklıkta hassasiyet sıfıra yakın bulunarak bu değer dışında kalan sıcaklık aralığı kör bölge olarak adlandırılmıştır. Çalışmada sıcaklığın bir fonksiyonu olan bir doğrusal regresyon model geliştirilmiştir. Geliştirilen model aracılığıyla ses hızı ölçülerek gerçek zamanlı metanol konsantrasyonu belirlenebileceği ifade edilmiştir.



Şekil 1.5. Minyatürize edilmiş sensörün kesit görünüşü

Yan vd. (2013) tarafından Şekil 1.5'te verilen şemaya göre Nafion 115 membran kullanılarak metanol difüzyonu ile sınırlı akım çıkışını temel alan minyatür bir elektrokimyasal metanol sensörü üretilmiştir. Sensörün kullanılan metanol konsantrasyonuna ve çalışma sıcaklığına karşı yüksek hassasiyet gösterdiği görülmüştür. Konsantrasyon değişikliklerine kısa bir zamanda (birkaç saniye) yanıt veren sensörün stabilite testinde akım yoğunluğunun ortalama bozulma oranının literatürde bildirilen değere ($1.16 \text{ mA mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) yakın bir şekilde yaklaşık olarak $1.22 \text{ mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ olduğu gözlemlenmiştir. Sensör türünün DMYP sistemlerinde metanol konsantrasyonunu belirlemek için ümit verici olduğu vurgulanmıştır.

Gwak vd. (2015) tarafından DMYP sistemlerinde kaçınılmaz bir sorun olan metanol besleme konsantrasyonunun zamana bağlı dalgalanmasını çözmek için anot/katot stokiyometrisi, hücre sıcaklığı ve giriş nemlendirilmesi gibi önemli işletim parametrelerinin etkileri sayısal olarak analiz etmişlerdir. Metanol konsantrasyonunun $0,6 \text{ M}$ 'den $0,7 \text{ M}$ 'e yükseldiğinde hücre performansının genellikle azaldığı gözlemlenmiştir. Anot stokiyometrisi veya katot giriş nemi azaldığında ya da katot stokiyometrisi arttığında DMYP performansının arttığı görülmüştür. Çalışma parametreleri arasında anot stokiyometrisi ve hücre sıcaklığının metanol geçiş derecesini önemli ölçüde etkilediği, katot stokiyometrisi ve katot nemlendirmesinin ise geçiş üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu tespit edilmiştir. En yüksek hücre verimliliğinin $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir çalışma sıcaklığında gerçekleştiği görülmüştür. Simülasyon

sonuçlarında dalgalı bir metanol besleme konsantrasyonu mevcut olduğunda, katot stokiyometrisinin 3.0 ile 4.0 arasında iken yaklaşık olarak 340 mV'lik bir sabit hücre voltajının başarıyla korunduğunu gözlemlenmiştir.



BÖLÜM II

HİDROJEN VE YAKIT PİLLERİ

2.1 Hidrojen ve Kullanım Alanları

Hidrojen, atom sayısı 1, kimyasal sembolü 'H' olan bir ametaldir. Sabit sıcaklık ve basınç değerlerinde renksiz, kokusuz, tatsız, yanıcı bir diatomik (iki atomlu molekül) gazdır. Evrenin temel enerji kaynağı olarak bilinen hidrojen elementler içerisinde 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile en hafif elementtir. Normal şartlarda gaz halinde bulunan hidrojen güneş ve yıldızların termonükleer tepkiye göstermiş olduğu ısının yakıtı olarak bilinmektedir. En hafif element olmasına karşılık bütün yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji hidrojene aittir. Bir atmosfer basınçta -252.77 °C'de sıvı hale getirilebilen hidrojen, helyum elementinden sonra sıvılaşması en zor olan gazdır. Hidrojenin gaz ve sıvı fazlarında sahip olduğu hacim oranı oldukça farklıdır. Aynı basınçta gaz fazında bulunan hidrojenin hacmi sıvı hacminin yaklaşık 700 katıdır. Yoğunluğu 0,09 kg/m³ olan hidrojen en düşük yoğunluğa sahip gazdır. Hidrojen atomu elektrik yüklü bir proton barındıran bir çekirdek ile bu çekirdeğin etrafında dolanan eksi elektrik yüklü bir elektrondan oluşur. Doğada serbest halde bulunmayan hidrojen birleşikler halinde bulunur ve hidrojen atomları çiftler halinde birleşip hidrojen moleküllerini oluştururlar.

Elektrik ve güneş enerjisi ile üretilen hidrojen taşıma, depolama ve son kullanımda çevreye zararlı hiçbir etkisi yoktur. Bu hidrojenin en önemli özelliği olup, hidrojenin yanması veya yakıt pillerinde kullanılması sonucu sadece saf su açığa çıkar. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen yanma olaylarında havadaki azot ve oksijenden azot oksitler oluşabilir. Fakat yakıt pili çalışma sıcaklıkları bu oluşumun altındaki sıcaklıklarda çalışmaktadır.

Hidrojenin yüksek enerji yoğunluğu, yüksek enerji dönüşüm verimi ve çevreci bir yakıt olması önemli artılarından. Fakat doğada saf olarak bulunmaması en önemli dezavantajıdır. Bu demektir ki hidrojenin elde edilmesi için de enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Peki, ülkeler niçin hidrojeni önemsemektedirler? Hidrojene geçişi avantajlı hale getirecek bazı itici etkilerin olması gerekmektedir. Bu itici kuvvetlerden en

önemlisi ülkelerin enerjide dışa bağımlılığını azaltma stratejileridir. Hidrojen yakıt olarak otomotiv, sanayi ve evlerde kullanılabilir bir enerji kaynağıdır. Petrole en büyük alternatif hidrojen yakıtı olarak görülmektedir. Hidrojenin en önemli kilit noktası petrole karşı üretimi için gereken enerji miktarı ve maliyetidir. Bu üretim maliyeti dezavantajı uzun vadeli yatırımlarla çözmek mümkündür. Özellikle güneş ve rüzgâr enerjisi ile tamamen yeşil hidrojen elde edilmesinin yanı sıra ülkelerin diğer enerji kaynakları ile ürettikleri fazla enerjiyi hidrojen enerjisi olarak depolama stratejileri de bulunmaktadır. Özetle hidrojen iyi bir enerji depolama alternatifidir. Petrol ve doğalgaz kaynakları yönü ile fakir olan ülkelerin enerjide dışa olan bağımlılıklarını dönüştürmek için iyi bir çözüm yoludur.

2.2 Yakıt Pili

Hidrojen yakıtı sadece yakılarak enerji üretilmesi ile değil aynı zamanda elektrokimyasal olarak da yüksek enerji dönüşümü ile doğrudan elektrik üretimi imkanı sunar. Hidrojen yakıtını kullanarak kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlara yakıt pili (hücresi) denir. Yakıt beslemesi doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Yakıt pillerinin temelini hidrojen oluşturmaktadır. Genellikle yakıt olarak doğrudan saf hidrojen kullanılmakla beraber doğal gaz, metan, metanol ve etanol yakıtları ayrıştırılarak hidrojen zengin gaz karışımı olarak da kullanılabilir. Bu yakıtların içinde metanol yakıtı su ile seyreltilmek sureti ile doğrudan yakıt pillerinde kullanım imkanı sunmaktadır.

Yakıt pillerine duyulan ilgi çevre ve gürültü kirliliği oluşturmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm sağlamaları gibi avantajlardan dolayı gün geçtikçe artmaktadır. Yakıt pili sistemleri yakıt pili türüne bağlı olarak yaklaşık % 40-60 elektrik dönüşüm verimine sahip olmakla beraber açığa çıkan ısı değerlendirildiğinde ise toplam ısı ve güç verimi %85'in üzerine kadar çıkabilmektedir. Bir yakıt piline yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece elektrik enerjisi üretebilmektedir. Dolayısı ile normal bataryalar ile Watt.Saat/kg ve/veya Watt.Saat/Litre cinsinden karşılaştırabilmek için yakıt tankı kütle ve hacminin de hesaplanması gerekmektedir. Yakıt pilleri cep telefonu, dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir mobil cihazlardan otomobil, kamyon, ev, ofis, hastane, endüstriyel kuruluş, deniz ve uzay araçlarına kadar enerji ihtiyacının olduğu birçok alanda kullanılabilir.

paralel bağlanması veya reaksiyon katalizör alanının büyütülmesi ile sağlanır. Yakıt pili grubunun sıcaklığını dengelenmek için hava veya su soğutma kullanılmaktadır.

2.2.2 Yakıt pili türleri

Yakıt pilleri çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, kullanılan yakıt ve oksidant türü, elektrolit türü ve yakıtın verilmiş biçimine (doğrudan veya dolaylı) bağlı olarak farklı türde sınıflara ayrılmaktadır. Yakıt pillerinin çalışma prensipleri temel olarak benzer olsa da değişen çalışma parametrelerine ve uygulanacak alanın cinsine göre farklılıklar göstermektedir. Çizelge 2.1’de kullandığı elektrolite göre isimlendirilerek sınıflandırılmış yakıt pili türleri ve bunlara ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri (Yıldızbilir, 2006)

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik Asit	YSZ, ScSZ	Karbonat	Polimer İyon Değişim Filmi	Potasyum Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Crofer, Seramik vb.	Ni, Paslanmaz Çelik, vb.	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	700-1000 °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 vs.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

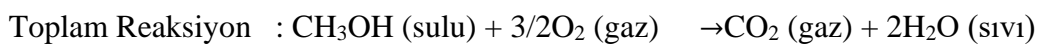
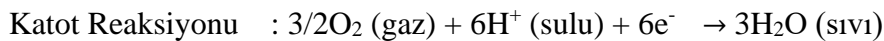
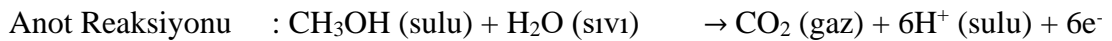
2.3 DMYP ve Çalışma Prensibi

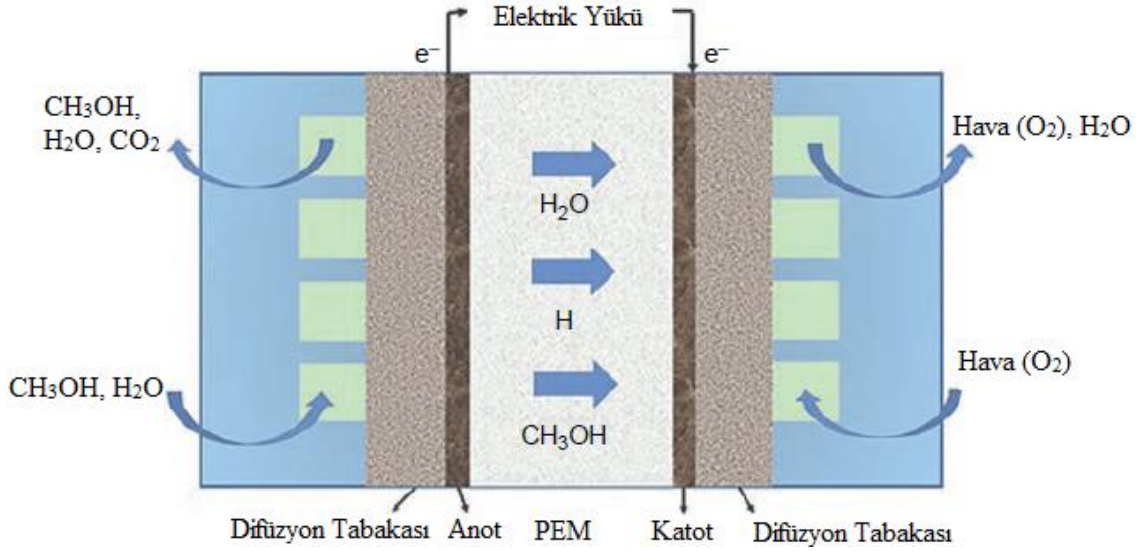
DMYP taşınabilir mobil güç uygulamalarında kolayca depolanan sıvı metanol kullandığı için tercih edilme nedenidir. Bir diğer tercih edilme sebebi ise birçok şarj edilebilir mobil cihazlara göre yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır.

DMYP anot ve katot taraflarında ki bağlantı elemanları, akım dağıtıcılar ve MEG'den meydana gelmektedir. DMYP için en önemli bileşen MEG'dir. MEG ise anot ve katot katalizör tabakası ve proton değişimli membrandan meydana gelmektedir.

DMYP'ler aslında PEM Yakıt Pili ile benzer çalışma düzenine sahiptir. Yakıt olarak hidrojen yerine metanol-su solüsyonu kullanılmaktadır. Herhangi bir ayrıştırıcıya gerek kalmadan, DMYP'de anot tarafından gönderilen metanol-su karışımı ve katot tarafından gönderilen oksijen elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve metanol parçalanarak proton, elektron ve karbondioksit oluşturmaktadır. Meydana gelen protonlar polimer elektrolit zardan geçerek katot tarafına geçerek katot üzerinde beslenen oksijen ile reaksiyona girmekte ve su meydana getirmektedir. Bütün bu reaksiyonlar sonucu olarak elektronlar iletken bir malzemeyle dış devre gerilimi oluşturur ve elektrik akımını sağlar. DMYP'de çalışma aralığı 40–60 °C arasında değişmektedir (Çelik, 2009).

Tüm bu reaksiyonlar sonucu dış devrede gerilim oluşmakta ve elektrik üretimi gerçekleşmektedir. Şekil 2.2'de DMYP çalışma prensibi ve gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir. Meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir;





Şekil 2.2. DMYP çalışma prensibi (Kamaruddin vd., 2013)

2.3.1 DMYP’de kullanılan katalizörlerin özellikleri

Yapılan pek çok çalışma neticesinde, DMYP’de anot tarafında oksidasyon verimini arttıran ve yüksek akım yoğunluğu elde edilirken verimi yükselten katalizör çeşidinin %50-50 (ağırlıkça) Platin-Rutenyum karışımı olduğu belirlenmiştir (Lamy ve Leger, 1999). Ayrıca, katalizörlerin uzun ömürlü, yüksek verimli ve düşük maliyetli olması için az miktarda kullanılabilir olması düşünülmektedir. Katot yüzeyinde yüksek performans elde edilen katalizör çeşidi ise platin katalizör olarak belirlenmiştir. Platin katalizörler genellikle, karbon kömürü ile karıştırılıp daha sonra elektrot yüzeyine püskürtülerek veya sıcak preste preslenerek ya da yapıştırılarak uygulanabilmektedir. Anot tarafında kullanılan katalizörler oldukça önemlidir. Kullanılacak olan katalizörün metanolü hidrojene dönüştürebilme yeteneği yakıt pilinin performans ve verimini direkt olarak etkileyen bir özelliktir (Çelik, 2009). Platin- Rutenyum katalizörüne alternatif olarak başka Platin alaşımları ve metal oksitler gibi farklı malzemeler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Anot ve katot taraflarında kullanılan katalizörlerin yakıt pili performansı üzerine etkileri karşılaştırıldığında anot katalizörünün verimi daha yüksektir. Katot katalizöründen metanol geçişi sebebiyle meydana gelen oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi ve proton oksidasyonunu artırması gibi özellikler beklenmektedir.

2.3.2 Polimer elektrolit membran (zar) özellikleri

DMYP' de kullanılan zarın esas görevi hücre içerisinde iş yapabilecek olan kimyasal potansiyeli meydana getirmektir. Hücre kutupları arasındaki potansiyel farkı, iyonların zardan geçerken oluşturdukları farklı geçiş hızları meydana getirmektedir. Anot tarafında meydana gelen protonların zardan katoda aktarılmasına müsaade edilirken, metanol molekülleri engellenerek hücrede termodinamik bir değişken oluşmaktadır (Çelik, 2009).

Bir yakıt pilinde bulunan zardan şu özellikler beklenmektedir; yüksek sıcaklık karşısında toleranslı olmaları, serbest proton geçişine dayanıklı olmaları, metanol molekülleriyle beraber başka kimyasal türlerin geçişine izin vermemesi ve düşük maliyettir. Zar seçiminde karşılaşılan en önemli problem, metanol geçişidir (cross-over). Metanol geçişi, metanol moleküllerinin zardan difüzyon ile anot tarafından katot tarafına geçme eylemi şeklinde isimlendirilebilir. Metanol geçişi DMYP'de üç şekilde verimi azaltmaktadır. Öncelikle katot tarafına geçen moleküller iş potansiyelinde olan enerjiyi kullanıp okside olarak, enerji kaybı meydana getirmektedir. İkinci durum, anot tarafında reaksiyona girecek olan yakıtın miktarının azalmasıdır. Sonuncu durum ise, katoda geçiş yapan metanol nedeniyle katot katalizörünü zehirlemesi ve bunun sonucu katalizörün inaktif hale gelmesidir.

Polimer elektrolit membranlar arasında en çok tercih edilen ve özellikleriyle beklentileri karşılayan zar Nafion (®DuPont)'dur (Appleby, 1987). Kullanım alanı en geniş olan malzeme olmakla beraber metanol geçişinin olması ve maliyetinin yüksek olması dezavantajlarındandır. Teflon olarak bildiğimiz polytetrafloroetilen bu malzemenin referans noktasıdır. Teflon, hidrofobik (su tutmayan) bir özelliكتedir. Teflonun sülfolanması neticesinde meydana gelen Nafion, hidrofilik (su tutan) ve asidik özelliكتedir. Çeşitli fazlara sahip olan Nafion'da seyreltik asit özelliği gösteren kısımlar güçlü hidrofobik özelliكتedir. H⁺ iyonlarının zar üzerinde hareket edebilmeleri bu özelliklerine bağlıdır (Dicks ve Larminie, 2000).

2.3.3 Doğrudan metanol yakıt pilinin uygulama alanları

DMYP'nin performansı yapılan son çalışmalarla birlikte 60-260 mW/cm² gibi bir güç aralığına ulaşmıştır (Kamarudin vd., 2009; Wang vd., 2014). Sıvı yakıt beslemesinin direkt olarak uygulanması, çalışma sıcaklığının düşük olması, metanol erişiminin rahatlığı, depolanmasının kolaylığı ve çevreye zarar vermemesi gibi avantajlar DMYP'nin günümüz taşınabilir elektronik mobil cihazlarda ve orta dereceli güç uygulamalarında kullanılmasını cazip hale getirmektedir.

Çeşitli firmalar tarafından geliştirilen doğrudan metanol yakıt pillerinin kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir;

- Sensör ve uzaktan izleme ekipmanları
- Gemi taşımacılığı
- Trafik işletmeleri
- Cep telefonları
- Dizüstü bilgisayarlar
- Askeriye ve savunma sanayi
- El kameraları
- Taşıt uygulamaları
- Ölçüm istasyonları



Fotoğraf 2.1. Alman SFC firması tarafından geliştirilen 25 watt taşınabilir doğrudan metanol yakıt pili sistemi (Jenny 600s)

Günümüz teknolojisinin ilerlemesiyle DMYP'ler geniş bir uygulama alanına sahiptir. Fotoğraf 2.1'de Alman firması olan SFC Enerji asker üzerinde taşınabilir enerji kaynağı olarak piyasaya sürdüğü Jenny 600s model DMYP sistemi gösterilmiştir (www.scf.com).



BÖLÜM III

METANOL SENSÖRÜ

3.1 Yakıt Olarak Metanol

Metanol (metil alkol), CH_3OH formülü ile ifade edilir ve alkollerin en basitidir. Hidroksil (OH^-) grubu kimyasal olarak karbon atomuna bağlı olduğundan hidrokarbon değildir. Metanolde bir karbon-oksijen bağının varlığı, metanolün özelliklerini hidrokarbon yapısı olan metana (CH_4) göre önemli ölçüde değiştirir. Hidrokarbon CH_4 ile alkol CH_3OH arasındaki en belirgin fark, metanın normal koşullar altında bir gaz, metanol ise sıvı olmasıdır. Çok açık olmayan şey, metanolün metana göre oldukça polar ve reaktif olmasıdır. Metanol, metanın tamamen inert olduğu koşullar altında reaktif metal yüzeylere kolayca adsorbe olur. C – H bağları bile metanolden metana göre biraz daha zayıftır; C – H ayrışma enerjisi metanol için yaklaşık 95 kcal / mol iken metan için 105 kcal / mol'dür (Endlund, 2011).

Metanolün geliştirilmiş kimyasal reaktivitesi, onu orta sıcaklık aralıklarında hidrojen vermek üzere (buhar reformu yoluyla) tasarlanabilen reformerler için sıvı bir besleme stoğu olarak benzersiz bir şekilde çekici kılar; yaklaşık 250 °C ile 400 °C. Buna karşılık, metan buharı reformu, makul derecede hızlı kinetik elde etmek için 650 °C ve daha yüksek sıcaklıklar gerektirir (Endlund, 2011).

Tarihsel olarak odun alkolü olarak bilinen metanol, ahşabın pirolizi sırasında oluşmaktadır. Modern kimya endüstrileri formaldehit, asetik asit ve çok çeşitli ürünleri sentezlemek için metanol kullanmaktadır. Ayrıca metanol biyodizel yapımında da kullanılmaktadır (Endlund, 2011).

3.2 Ticari Metanol Sentezi

Dünya çapında metanol sentez kapasitesi yaklaşık 60.8 milyon mt (2008) iken, fiili üretim yaklaşık 47.6 milyon mt'dir. Şüphesiz en önemli temel kimyasal ürünlerden biridir. Metanolün büyük ölçekli ticari sentezi, 1923'te çinko oksit ve krom oksit kombinasyonuna dayanan bir katalizör kullanan yüksek basınçlı bir işlemin

başlatılmasıyla başlamıştır. 1960'larda alümina üzerinde bakır ve çinko oksitten oluşan daha aktif bir katalizör piyasaya sürülmüş ve bu durum sonucunda çalışma sıcaklığında ve basıncında bir azalma sağlanmıştır. Metanol sentezi için tipik reaksiyon koşulları, yaklaşık 250 °C ve 30-50 atm'dir (Endlund, 2011) .

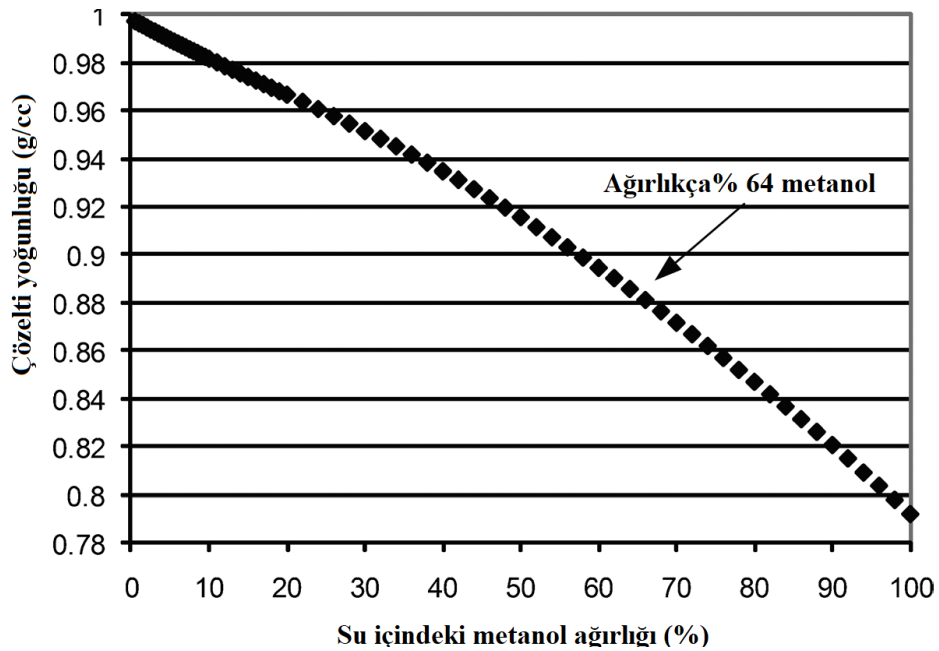
Metanolün çoğu doğal gazdan üretilir. Sonuç olarak, dünya ölçeğindeki birçok fabrika, özellikle gaz boru hatlarına göre uzak olan sahalar olmak üzere çok büyük gaz alanlarının yakınında bulunmaktadır. Örnekler arasında Trinidad ve Tobago'daki Karayip ada ülkeleri, Güney Şili, Batı Avustralya, Yeni Zelanda, Endonezya, Malezya ve Orta Doğu yer alır. Punta Arenas'ta (Şili'nin güney ucu) Methanex, yıllık toplam 3.84 milyon ton kapasiteye sahip dört tesis işletmektedir. Trinidad'daki toplam yıllık üretim kapasitesi ise 6.58 milyon tondur. Kanada'da bulunan Methanex Corporation şirketinin dünyanın en büyük metanol üreticisi, pazarlamacısı ve distribütörü olduğu iddia edilmiştir (Endlund, 2011). Methanex şirketi tarafından 2020 yılında yaklaşık olarak 10 milyon metrik ton metanol satılmıştır (Campbell, 2020).

3.3 Metanolün Fiziksel Özellikleri

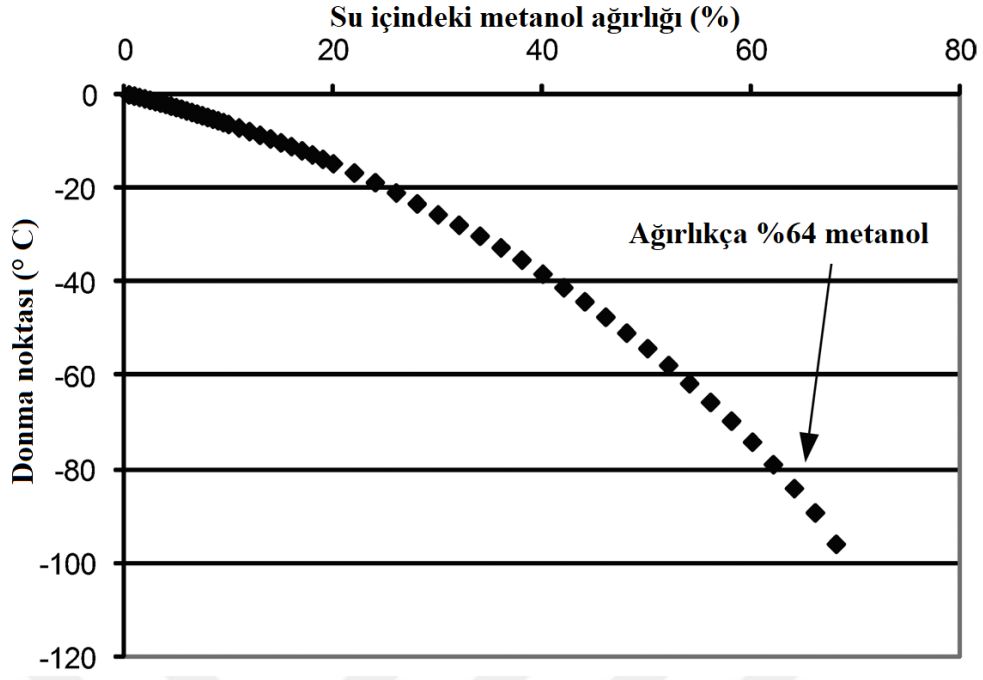
Hafif bir alkol kokusuna sahip olan metanol renksiz, yanıcı bir sıvıdır. Her oranda su ile karışabilen oldukça polar bir organik çözücüdür. Etanolden farklı olarak su ile bir azeotrop (iki veya daha fazla kimyasalın karışımı) oluşturmaz. Çabuk alevlenebilen ve zehirleyici bir bileşik olan metanol su, eter gibi birçok çözücü ile her oranda karışabilmektedir. 455 °C'de dışarıdan bir müdahaleye gerek kalmaksızın kendi kendine yanabilen metanolün alevli aydınlık ortamlarda görünmez. Saf metanolün fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de ise sırasıyla 20 °C'de metanol ağırlık yüzdesinin fonksiyonu olarak metanol / su çözeltisi yoğunluğu ve metanolde değişen metanol / su çözeltileri için donma noktası konsantrasyonları görülmektedir.

Çizelge 3.1. Saf metanolün fiziksel özellikleri (Endlund, 2011)

Moleküler ağırlık	32.04
Özgül ağırlık, 20 ° C	0.7925 g/cc
Kaynama noktası	64.6 °C
Donma noktası	-97.8 °C
Buhar basıncı, 20 ° C	97 mmHg
Parlama noktası	12.2°C
Kırılma indisi, 20 ° C	1.3284 ± 0.0004
Yoğunluk	658.8 kg / m ³ @ 20 °C 654.9 kg / m ³ @ 25 °C
Buhar yoğunluğu (hava = 1.0)	1.11
Alt patlama limitleri (%hacim/hava)	6
Üst patlama sınırı (%hacim/hava)	36.5
Tutuşma sıcaklığı	470 °C
Eşik sınır değeri	200 ppm (260 mg/m ³)
Tehlike sınıfı	Yanıcı sıvı



Şekil 3.1. Metanol ağırlık yüzdesinin bir fonksiyonu olarak metanol / su çözeltisi yoğunluğu (20 °C) (Endlund, 2011)



Şekil 3.2. Metanolde değişen metanol / su çözeltileri için donma noktası konsantrasyonu (Endlund, 2011)

3.4 Metanolün Çevre ve Güvenlik Sorunları

Metanolün su ile her oranda karışabildiği ve biyolojik olarak mikroorganizmalar tarafından karbon ve oksijen kaynağı olarak kullanılmak üzere çok çabuk indirgenebilen bir yapıda olması sebebiyle çevre kirliliğine neden olacak seviyelerde birikemeyeceği ifade edilmiştir (Altınay, 2008).

Toksik ve narkotik etkiye sahip metanolün etil alkol ile birlikte tüketilmesiyle ortaya çıkan zehirlenme birçok parametreye bağlı olarak farklılık gösterdiğinden, metanolün öldürücü dozu için sabit bir değerden bahsedilemez. Öldürücü doz yaklaşık olarak 11,5-160 gram arasında farklılık göstermektedir (Altınay, 2008).

Bir insanın metanole maruz kalması, öncelikle yiyecek ve içecek tüketiminin yanı sıra atmosferik metanol buharının (çözücüler ve yakıtlar gibi insan yapımı kaynaklardan veya doğal olarak oluşan kaynaklardan) solunmasından kaynaklanır. Metanol, damıtılmış alkollü içkilerde, birada ve şarapta eser miktarda bulunur ve tahıl ve meyvelerin fermantasyonu sırasında oluşur. Ayrıca konserve meyvelerde bulunur ve yapay

tatlandırıcı aspartam ve maya inhibitörü dimetil dikarbonatın metabolik bir yan ürünüdür (Endlund, 2011).

Metanol zehirlenmesinin sonucu olarak beyin fonksiyonları etkilenebilir, ani körlük, karaciğer yetmezliği ve ölüm gibi durumlar ortaya çıkabilir (Altınay, 2008).

3.5 Metanol Üretim Şekilleri

Metil alkol olarak da isimlendirilen metanol yüksek polariteye sahip bir çözücüdür. Formülü CH_3OH olan metanol akışkan bir sıvı olmakla beraber parlak olmayan mavimsi bir alevle yanabilir. 1 atm basınç 64,6 °C'de kaynayan saf metanol tüm organik çözücülerde her oranda çözünebilir.

Sanayide çok fazla miktarda metanol kullanıldığından dolayı metanol üretimi için birçok çalışma yapılmaktadır. Bir kg metanol üretmek için yaklaşık olarak 26 kj yakıt kullanılmaktadır. Alt ısı değeri 19,93 kj/kg olan metanolün günümüzde düşük basınçta çalışabilen katalizörler vasıtasıyla üretiminin verimi yaklaşık olarak % 70'e denk gelmektedir (Kurtcephe, 2006).

Kömür, doğalgaz vb. atıkların hammadde olarak kullanıldığı prosesler sayesinde üretilen metanol doğadaki pektinin pektolitik enzimler vasıtasıyla parçalanarak meydana gelmektedir. Metanol büyük oranda fosil yakıtlardan üretildiği gibi yenilenebilir biyolojik kütleden de elde edilebilir. Metanol üretim tekniği olarak metana benzer bir yapıya sahiptir. Metanol benzinle kıyaslandığında daha yüksek kendiliğinden tutuşma sıcaklığı ve düşük yanma sınırına sahip olması metanolün güvenilirliğine bir örnektir. Tüm bu sebepler göz önünde bulundurulduğunda metanol, küçük ve basit yapılu yakıt pillerinde kullanılmak için oldukça düşük maliyetli ve kolay elde edilebilirdir. Örneğin etanolün fiyatı ortalama olarak 2.48 \$/ lt (markets.ft.com) iken metanolün ortalama fiyatı 0,54 \$/ lt'dır (www.methanex.com).

3.6 Metanolün Depolanması

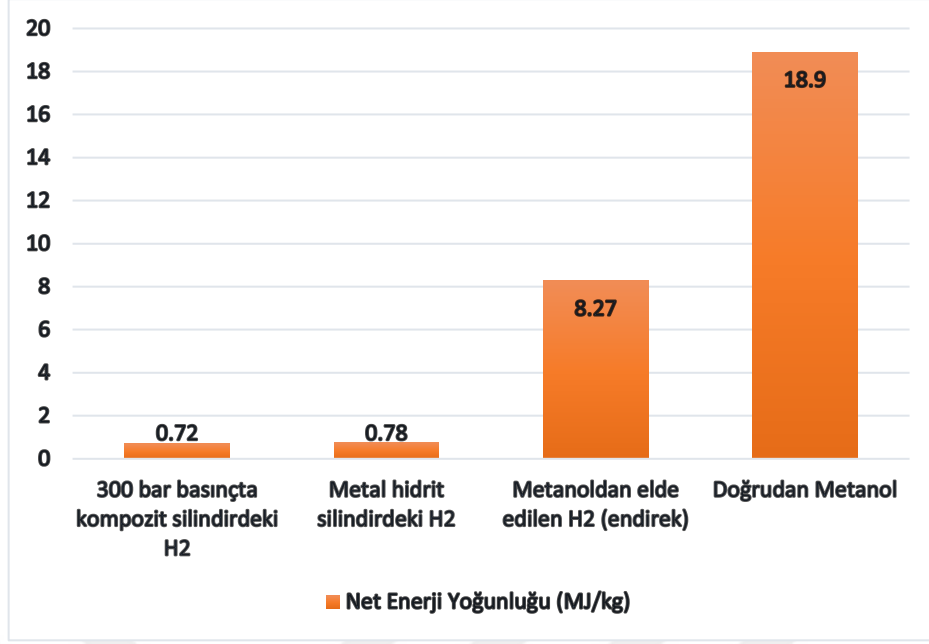
Metanolde karşılaşılan en önemli problem suyla çözelti oluşturduktan sonra fark edilmeyerek içilmesidir. Oluşan bu çözelti korozif olması sebebiyle metanol depolanırken paslanmaz çelik tanklar kullanılır. İyi bir çözücü olan metanol bu özelliği sebebiyle sızdırmazlık malzemeleri seçilirken özen gösterilmeli ve plastik kauçuk gibi malzemelerin kullanılmamasına özen gösterilmelidir.

3.7 Doğrudan Metanol Yakıt Pili Teorik Esaslar

Hidrojen ve metanol kullanımlı yakıt pilleri karşılaştırıldığında hidrojen kullanımlı yakıt pillerinden daha yüksek verim elde edilmektedir. Fakat hidrojen gazının sahip olduğu düşük hacimsel enerji yoğunluğu bu gazın taşınabilir mobil ve elektronik cihazlarda kullanımının önüne geçmektedir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidrojen depolanma ve kontrol etme gibi güçlükleri vardır.

Metanolün sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu ve atmosferik ortamda sıvı fazda bulunması depolanma sıkıntısı ortadan kaldırmakta ve taşınabilir mobil cihazlar için cazip hale getirmektedir. Düşük maliyet ve erişim kolaylığı bulunan metanolün enerji yoğunluğu benzine çok yakındır.

Metanol kullanımında önümüze çıkan en önemli sorun güvenilirliğidir. Yüksek konsantrasyona sahip bir metanol tüm canlılarda zehirleyici bir etki gösterebilir. Buna rağmen doğrudan metanol yakıt pillerinde metanol çevreden ayrılarak sisteme aktarıldığı için bu etki önemli oranda azalmaktadır. Doğrudan metanol yakıt pillerinde karşılaşılan bir diğer problem ise yakıtın anot reaksiyonlarında hidrojene oranla daha yavaş gerçekleşmektedir. Bunun nedeni ise metanol oksidasyonunun hidrojen oksidasyonuna göre daha karmaşık bir reaksiyon olmasıdır. Bu nedenle doğrudan metanol yakıt pillerinden daha düşük bir güç yoğunluğu elde edilmektedir. Şekil 3.3'te metanol ve hidrojenin enerji yoğunlukları karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.3. Metanol ve hidrojen enerji yoğunlukları (Kurtcephe, 2006)

3.7.1 Anot&katot reaksiyonu

DMYP'ler temel olarak aşağıda verilen reaksiyonla gerçekleşmektedir.



Yukarıda verilen reaksiyonun Gibbs enerjisindeki değişim karşılığı 698,2 kJ/mol' dür. Her bir metanol için 6e⁻ transferi gerçekleştiğinden dolayı tersinir kayıpsız pil voltajı ;

$$E = \frac{-\Delta gf}{2F} = \frac{6,982}{6} = 1,21 \text{ V} \text{ şeklinde ifade edilir.} \quad (3.2)$$

Gibbs serbest enerji, reaksiyon için gerekli enerji olarak tanımlanmaktadır. DMYP'de görülen en ciddi problemlerden biri de katot kayıplarına ek olarak anot tarafında gerçekleşen büyük voltaj kayıplarıdır.

DMYP'nin katot tarafında meydana gelen reaksiyon PEM yakıt pilleriyle aynıdır.



3.7.2 Anot yakıt beslemesi

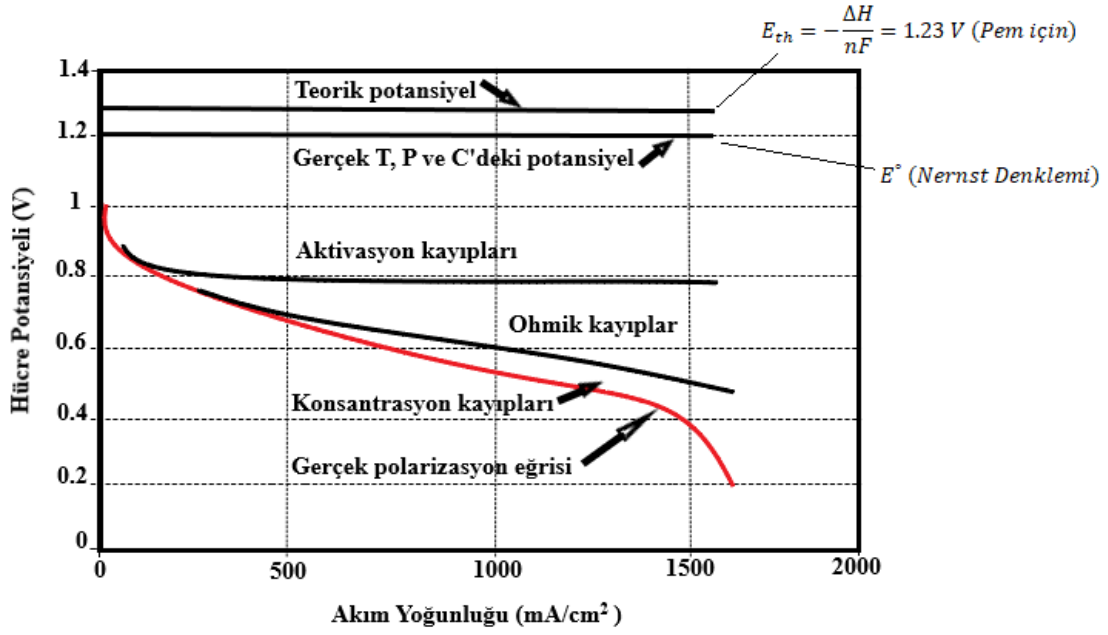
Metanol oksidasyonu için su oldukça önemlidir. Devamlı bir yakıt beslemesi yapılabilmesi amacıyla yakıt olarak kullanılan saf metanolün haricinde yakıt pili sistemi içerisinde su bulunması gereklidir. Sistemin metanol konsantrasyonunun artmasıyla beraber anottan katoda metanol geçişi arttığı için metanolü seyreltmek amacıyla anot tarafında sürekli su bulunması şarttır.

Metanolün su katılarak seyreltilmesi sistem için karışık gibi görünse de anot kısmında meydana gelen problemleri azaltmaktadır. Metanol konsantrasyonu azalacağından dolayı metanol geçişi probleminde iyileştirme meydana gelmektedir. Bir diğer avantaj ise suyun bulunduğu ortamda membranların iyonik iletkenlikleri artmaktadır. Ayrıca suyun varlığı ortamda CO₂ oluşmasına yol açmaktadır. Bu sebeple solüsyon hazırlanırken eklenecek olan suyun miktarı önem taşımaktadır.

Doğrudan metanol yakıt pilleri için aktivasyon kayıpları katotta olduğu gibi anot tarafında da meydana gelmektedir. Bu durum metanol oksidasyon reaksiyonlarını azaltmakta ve düşük performansa sebep olmaktadır.

3.7.3 DMYP’de kayıplar

DMYP’ye harici bir yük bağlandığı zaman buradan geçen akım yoğunluğu elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan orantılıdır. DMYP’de sağlıklı bir voltaj-akım yoğunluğu hesabı yapılabilmesi için kayıpları göz önünde bulundurmamak gerekmektedir. Şekil 3.4’te DMYP’de standart bir voltaj-akım grafiği ve meydana gelen kayıplar verilmiştir.



Şekil 3.4. DMYP voltaj-akım grafiği ve kayıplar

DMYP'de çalışma performansını etkileyen temel kayıplar aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıpları olarak bilinmektedir. Bunlara ek olarak teorik olarak hedeflenen voltajı elde etmeye engel olan parazitik kayıplar meydana gelmektedir. Sabit bir akım yoğunluğunda hücrenin çalışma voltajı hesaplanırken teorik voltajdan kayıplar çıkarılarak hesaplanır.

$$V_{Hücre} = V_{Teorik} - (\Delta V_{Ohmik} + \Delta V_{Aktivasyon} + \Delta V_{Konsantrasyon}) \quad (3.4)$$

Parazitik kayıp; yakıt pili hücrelerinde akım çekilmediği koşullarda dahi tersinmezliklerden meydana gelen voltaj kaybıdır. Parazitik kayıplarda görülen voltaj kaybının sebepleri şu şekilde sıralanabilir; katalizör ve elektrotun oksidasyonu, anot kısmından katot kısmına geçen yakıt, membran elektronik iletkenliği, proton geçişi. İdeal çalışma koşullarında elektrolitler sadece proton, elektron gibi iyonların transferine olanak sağlar. Gerçek çalışma şartlarında ise yakıtın (metanol) anot tarafından katot tarafına difüzyon yoluyla geçmesi membranda oksidasyon oluşmasına ve zamanla bozulmasına sebep olmaktadır. Membrandan geçen elektronların doğrudan geçişi ile bazı zamanlarda kısa devre meydana gelmektedir. Anottan katoda doğru gerçekleşen bu yakıt transferinde oluşabilen kısa devreden dolayı meydana gelen akım ve voltaj kaybı genellikle düşük değerdedir. Parazitik kayıplar ciddi bir akım kaybı oluşturmasa da önemli miktarda açık

devre voltajının düşmesine sebep olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda doğrudan metanol yakıt pillerindeki aktivasyon kaybı için bu durum önem taşımaktadır. Yakıt anot tarafından katoda geçerken katot katalizörü vasıtasıyla havayla reaksiyona girerek oksidasyon oluşturarak pil potansiyelinin önemli miktarda azalmasına sebep olmaktadır (Öztorul, 2009).

Aktivasyon kaybı; Şekil 3.4'te voltaj-akım grafiğinde gösterilen eğride parazitik voltaj kayıplarından sonra meydana gelen ilk kayıptır. Yakıt pillerinde ortaya çıkan elektrokimyasal reaksiyonlar teorikte düşünülen voltajda çok gerçekleşmemekte ve buna bağlı olarak pilde elektrik akımı oluşmamaktadır. İstenilen reaksiyonların gerçekleşmesi için voltaj farkı oluşması gerekmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesi için gerekli olan bu voltaj farkına aktivasyon kaybı denmektedir. Yakıt pilinden çekilen akımın artışına bağlı olarak reaksiyon oluşması için gerekli olan voltaj farkı da paralel olarak artmaktadır. 50-80 °C gibi yüksek sıcaklık aralıklarında ve yüksek akım yoğunluğunda işlem yapılan yakıt pillerinde aktivasyon kayıplarının düştüğü gözlemlenmiştir (Öztorul, 2009).

Ohmik kayıp; yakıt hücresi plakalarında elektron akışı sebebiyle gerçekleşen küçük kayıplardır. Elektrik akımına sahip tüm sistemlerde meydana gelen ohmik kayıplar bipolar plakalarla beraber akım toplama plakalarında da ekstra olarak bir direnç meydana getirmektedir. Ohmik direnci azaltmak için kullanılan malzemeler çok iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. Bunun yanı sıra yakıt pilinin enerji etkileşiminde bulunduğu cihazla olan uzaklığı azaltılmalıdır. Çünkü iletkenlik ve direnç uzunluğu birbiriyle ters orantılıdır. Bir diğer yöntem, ince elektrot kullanılarak proton geçişi hızlandırıldığında daha çok reaksiyon meydana gelmekte ve bu durum sonucunda ohmik direnç azalarak performans iyileşmektedir (Öztorul, 2009).

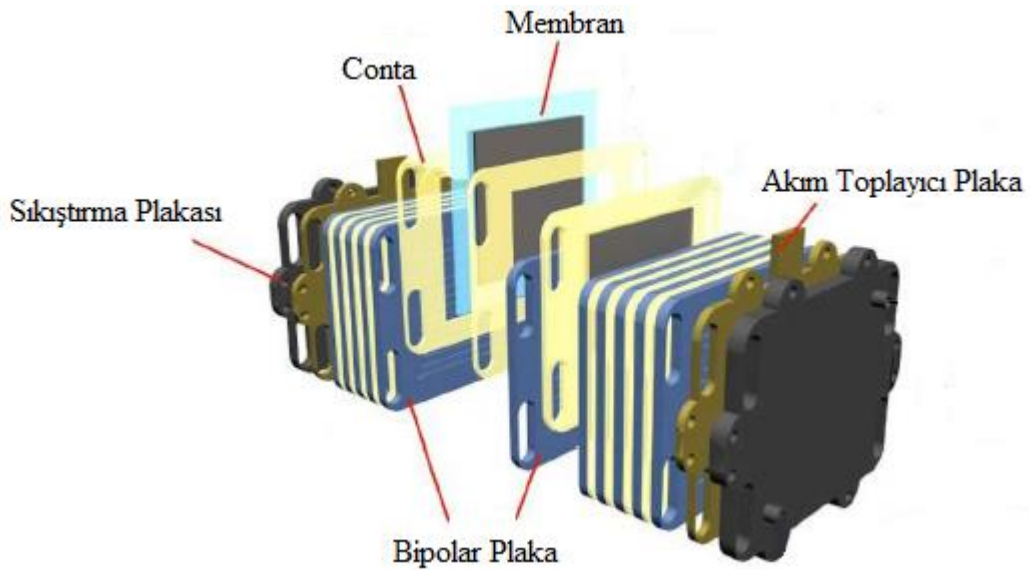
Konsantrasyon kaybı; elektrotlar üzerindeki yakıt ve hava miktarının değişmesiyle yani azalmasıyla meydana gelen kayıptır. Katalitik yüzeylerde reaksiyon yüksek hızda gerçekleştiği için yakıt ihtiyacı oldukça fazla olmakla beraber elektrot yapısının gözenekli olması sebebiyle yeterince yakıt reaksiyon alanına ulaşamamaktadır. Bu durumda reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan yakıt ve hava gerekenden az olduğu için istenilen voltaj üretimi gerçekleşmemektedir. Konsantrasyon kayıplarının en çok görüldüğü çalışma koşulları düşük debi ve yüksek akım yoğunluğudur (Öztorul, 2009).

3.8 DMYP’de Yakıt Geçişi (Cross-over)

DMYP’nin en büyük sorunlarından biri de yakıtın anottan katoda geçiştir. Metanolün kolay bir şekilde suyla karışması ve yine kolay bir şekilde suyun içerisinde dağılmasından dolayı yakıt geçişlerini tümüyle önlemek mümkün değildir. Su ile karışarak katot tarafına geçen metanol Pt/Ru’ya sahip anot tarafında kolayca oksitlenmemekle beraber Pt katalizöre sahip katot tarafında kolayca oksitlenmektedir. DMYP’de yakıt geçişi olayının gerçekleştiği esnada yakıt kaynaklı bir kirlilik meydana gelmezken aynı anda pil voltajında düşüş meydana gelir. Meydana gelen bu olaya karma potansiyel ismi verilmektedir.

3.9 DMYP Stak Geliştirme

Yakıt pillerinden elde edilen güç yakıt pilinin aktif akış alanı ile doğrudan orantılıdır. Aktif alan hesaplanırken elde edilmek istenen güç referans alınır. Yakıt pili tasarlanırken istenilen güç oranına bağlı olarak tek hücreli veya stak (yığın, çoklu hücre) şeklinde tasarlanabilmektedir. Yüksek güç uygulamaları gerektiren durumlarda stak tasarımlar tercih edilmektedir. Şekil 3.5’te gösterildiği gibi bir DMYP stak tasarımı sıkıştırma plakası, conta, membran, akım toplayıcı plaka ve bipolar plakalardan meydana gelmektedir.



Şekil 3.5. DMYP stak tasarımı (Xia vd., 2019)

Stak tasarımı ve hücrenin montaj parametreleri, yakıt hücrelerinin performansını önemli ölçüde etkiler. DMYP stağı boyutlandırılırken voltaj ve akım olarak dikkate alınması gereken iki tane bağımsız değışken vardır. Boyutlandırmada yardımcı olan diğer hususlar ise akım ve güç yoğunluğudur. Bir başka parametre ise hücre sayısıdır. Stakta ki hücre sayısı, genellikle maksimum voltaj gereksinimi ve istenen çalışma voltajı tarafından belirlenir (Kulikovsky, 2019).

Bipolar bir stak tasarımında, yakıt hücresinde seri olarak birçok hücre bulunmakla beraber bir hücrenin katodu bir sonraki hücrenin anoduna bağılıdır. Stakta bulunan hücreleri birbirine bağlamak için cıvatalar, sıkıştırma plakaları veya bir basınç cihazı kullanılır (Kulikovsky, 2019).

3.10 Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Sensör

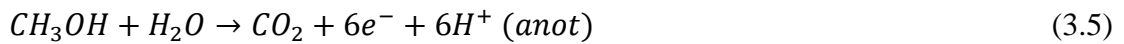
Bir sensör yakıtın (metanol + su) ideal koşullarda yakıt hücresine girmesini sağlayacağı için DMYP'nin performansını artırmada önemli bir yere sahip olacaktır. Yakıt pilleri için sensörler kullanılan algı moduna bağılı olarak 2 ana grupta sınıflandırılır;

- ✓ Elektrokimyasal sensörler
- ✓ Fiziksel sensörler

3.10.1 Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal metanol sensörleri metanol konsantrasyon değerlerini metanolun elektrokimyasal oksidasyonu aracılığı ile okunabilir elektrik sinyalleri haline dönüştürebilir. Maliyet düşüktür, kolay çalışır, ancak sensör çalışması boyunca katalitik yüzeyin bozulması artabilir. Çalışma prensibi minik bir doğrudan metanol yakıt pili prensibi ile aynıdır.

Metanol oksidasyon tepkimesi;



Yakıt pili temelli sensör tepkimesi;



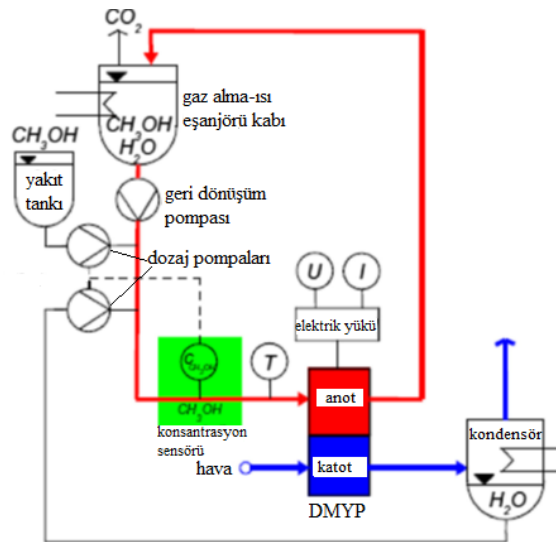
Oksidasyon akımı kullanılan sensörün tepkimesi;



3.10.2 Fiziksel sensörler

Yoğunluk, viskozite, kızılötesi ışınları iletimi, dielektrik sabiti, ısı kapasitesi, ya da sesin hızı gibi özellikleri ölçmek için fiziksel metotlar kullanarak çalışan sensörlerdir. Termometre ya da optik sensörler gibi yardımcı sensör ve yardımcı sürüş cihazı ile birlikte kullanılmaktadırlar. Fiziksel sensörler hacimli boyutları ve sıcaklığa bağlı değişkenlerinden dolayı kullanılması zordur. Karışık bir yapıya sahiptirler ve küçültmesi zordur.

Metanol konsantrasyonunun hassas bir şekilde kontrol edilmesi, yakıt pili sistemlerinin esnek ve optimum düzeyde çalışabilmesi için oldukça önemlidir. DMYP’de metanol konsantrasyonunun miktarını belirlemek için optik spektroskopik sensörler ve sıvı karışım yoğunluğunun belirlenmesine dayalı yöntemler geliştirilmiştir. Tüm bu cihazlar pahalı olması sebebiyle ticari uygulamalar için pek uygun değildir. Bu sebeple metanol konsantrasyonunu ölçmek için Şekil 3.6’da görüldüğü gibi hızlı ve güvenilir bir metanol sensörü (fiziksel) üretilmiştir (Doerner vd., 2004).



Şekil 3.6. DMYP sisteminde metanol sensörünün yeri

Aşağıda verilen Çizelge 3.2’de fiziksel ve kimyasal sensörlerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Fiziksel ve kimyasal sensör karşılaştırması

Sensörler	
Fiziksel	Elektrokimyasal
Avantajları	
Kararlı sonuçlar verir	Bakım maliyeti düşüktür
Toplam maliyeti düşüktür	Kolay çalışır
Dezavantajları	
Yardımcı sensör gerektirir	Kararlı olmayan sonuçlar verir
Karışık yapıya sahiptir	Çalışma boyunca katalitik yüzey bozulur
İri boyutludur	
Kontrolü zordur	
Küçültülmesi zordur	
Bakım maliyeti yüksektir	

3.10.3 Nano-malzeme tabanlı elektrotlarda sensör

Soy (asal) metal kullanan nano analitik algılama sistemleri etkili bir şekilde redox işlemleriyle katalize edilebildikleri için sensör uygulamalarında kullanımı dikkat çekmektedir. Çizelge 3.3’te nano-malzeme tabanlı elektrotlarda farklı malzeme türleri için çalışma tekniği, avantajları ve amaçları listelenmiştir. Çizelge 3.4’te ise algılama aralığı, sıcaklık aralığı, özellikleri ve dezavantajları listelenmiştir.

Çizelge 3.3. Nano-malzeme tabanlı elektrotlar için farklı malzeme türleri

No.	Elektrot için malzeme	Amaç	Avantajlar	Tekniği
1	Silikon epoksi ile kaplanmış Pt	Metanol konsantrasyon sensörü	CO elektrotunun adsorpsiyonu ortadan kalkar	Çift Potansiyel Kademeli Kronoamperometri
2	Nafion kaplı SWCNT	Metanol konsantrasyon sensörü	Algılama: 1.0×10^{-4} M Nafion kolayca metanol taşıyabilir	Direnç Tepkisi
3	PANI/Pt/C	Metanol oksidasyonu	Algılama: 0.5- 5 M PANI nano lifleri CO'yu katalizör yüzeyinden çıkarabilir	Kronoamperometri
4	MWCNT/Pt	Propranolol Hidroklorür (PRO) sensörü	Anodik pik akımı ve PRO konsantrasyonu arasında iyi doğrusal ilişki	Diferansiyel darbe voltamogram (DPV)
5	Pt/Ppy-grafin	Katalizörün Elektrokimyasal Analizi	Grafen, Pt kullanımını arttırır	Dönüşümlü voltametri
6	Pt-C/Pt-Ru	DMFC için katalizör	Pt/Ru CO'nun etkisini azaltır	Dönüşümlü voltametri
7	Pt-Ppy	Metanol oksidasyonu	Sentez öncesi Ppy film üzerine biriktirilmiş Pt kullanıldığında gözlenen yüksek katalitik aktivite.	Dönüşümlü voltametri

Çizelge 3.4. Nanomalzeme tabanlı elektrotların çalışma özellikleri ve dezavantajları

No.	Malzeme Algılama	Açıklama	Özellik	Dezavantajları
1	Metanol	Algılama: 0–4 M Çalışma sıcaklığı: 20-80 °C	Küçük Anot, reaksiyon bölgesini birleştirir	Pahalı - Gaz algılama malzemeleri
2		Algılama: 0–2 M Çalışma sıcaklığı: 30-60 °C	Elektrot yüzeyinin kendi kendini temizlemesi	Gaz akışında tıkanma, sabit, taşınabilir değil
3		Algılama: 0–5 M (2.5 M) Çalışma sıcaklığı: 30-60 °C	DMFC ile birleştirilmiş mini boyut sensörü	Duyarlılık yaklaşımları yeterli değer, ancak tatmin edici değil
4		Algılama: 0.5–3 M Çalışma sıcaklığı: 80 °C	Mini boyut, düşük güç, GDL' siz	GDL yok, baloncuklar var
5		Algılama: 2.5-4 M Çalışma sıcaklığı: 30-6 °C	İki Katot, iki akım sinyali Darbe modu işlemi	Algılama malzemesi olarak pahalı Pt-C
6		Algılama: 0.6-3 M Çalışma sıcaklığı: 5-50 °C	Bir Mikroakışkan çip MEMS bazlı metanol sensörü	Sinyali yükseltmek için harici elektronik gerekli
7		Algılama: 1.0×10^{-4} M Çalışma sıcaklığı: 20-80 °C	Silikon epoksi filmi kullanarak CO adsorpsiyonunu ortadan kaldırır	DMFC sisteminde uygunluk belirlenmedi
8		Hassasiyet: $(3.03 \pm 0.09) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ Çalışma sıcaklığı: 20-100 °C	Parilen filmine gömülü ince film altın termistörü	Parilenin kalınlığı ve Nafion'dan ayrılma yeteneği sensörü etkiler
9	Gaz Emisyonu	Sıcaklık: 60 (± 0.6 °C) Optik fiber kullanarak Krom katkılı alüminyum oksit (yakut) çürümesi tespiti	Yerinde düzlem sıcaklığını ölçer	Optik fiberin hücreye yerleştirilmesi gerekir, hücrenin iç kısmına zarar verebilir
10		Hassasiyet: $10.7 \text{ pm } ^\circ\text{C}^{-1}$ Fiber içi ızgara (FBG) sensörünü kullanın	Dinamik yüke iyi zamansal cevap verir	Hücre içine fiziksel ek

11		CO ₂ kabarcıklarının hareketini belirlemek için mikro partikül görüntü velosimetrisi kullanın	CO ₂ akışının yerinde tespiti	Görüntüyü yakalamak için hacimli (büyük) mikroskop kullanımı
12		Algılama: 50 ppm CO min. 100 ppm	Stak' a ekleme için uygun tasarım Hassasiyeti artırmak, maliyeti düşürmek için Pt' yi azaltın	Yüksek konsantrasyonda, kısa hava geri kazanım süresi nedeniyle mevcut temel seviyeyi yeniden elde etmek zor
13		Algılama: 0.2-0.8 ppm CO Tepki Süresi: 20-90 s	Kuru Nafion ve ıslak Nafion sensörlerinin kullanımı	Kullanım ömrü kuru Nafion için yeterli değildir
14		Tepki Süresi: 30 s Aralık: 0–2000 ppm Hassasiyet: 0.04 nA / ppm	Perflorosikloeter kaplı PEM film ile kararlılık	Nafion filmi suya karşı duyarlıdır
15		Hassasiyet: 50-60 °C Hızlı Tepki Süresi (~ 1 s)	Yeniden düzenlenip simule edilmiş H ₂ bakımından zengin bir gaz içindeki filmin direnç değişikliklerini izleyerek CO tespiti	Gaz akımında su buharı bulunması sensöre fazlasıyla zarar verir

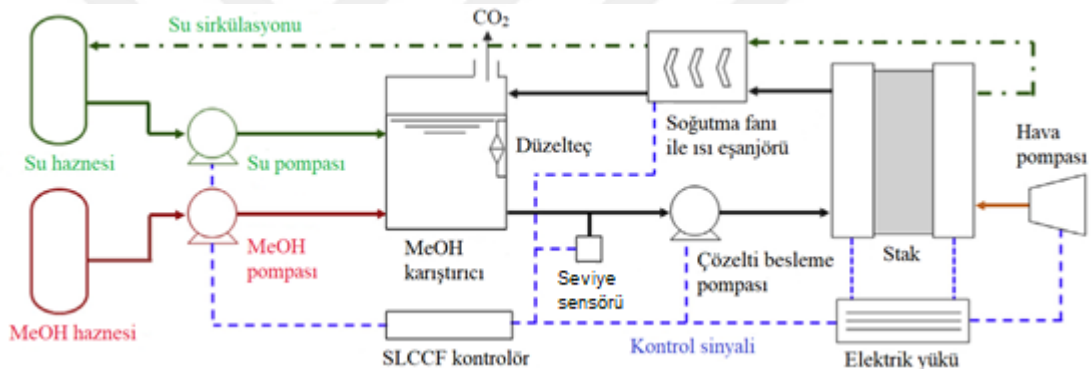
3.10.4 Sensörsüz yaklaşım ile DMYP sistemlerinin çalıştırılması

Sensörsüz yöntem düşük maliyetli ve yüksek verimli DMYP'ler ile gerçekleştirilebilir. Koşulları düzenlemek için algoritmalar hazırlanır. Sensörsüz yöntemlerle ilgili mevcut çalışmalar temel olarak metanol konsantrasyonu ve besleme sistemi için çözümler bulmaya çalışmıştır.

Elektrokimyasal sensör, kullanıcıya artık yakıt miktarı hakkında bilgi sağlayamadığı için metanol konsantrasyonunu ve yakıt tüketim oranını düzenlemek için bir algoritma tasarlanmıştır. Tasarlanan bu algoritmada tüketim oranı, elektrokimyasal oksidasyon oranının ve metanol geçiş hızının toplamı, akım ve sıcaklık ise bağımsız değişkenlerdir. İçerisindeki metanol geçişinin belirlendiği hava çıkışındaki CO₂ konsantrasyonunu

ölçmek için bir CO₂ analizörü de katoda bağlanarak kullanılmaktadır (Wang vd., 1996; Ziegler ve Nichols, 1942).

DMYP’de değişen ortam sıcaklıkları altında sensör kullanmadan sistemin yakıt beslemesindeki metanol konsantrasyonunu kontrol etmek için yeni bir algoritma gereklidir. Şekil 3.7’de bulunan sistemin algoritmasında metanol konsantrasyonunu belirlemek için konsantrasyonla bağlantılı olan DMYP stağının sıcaklığı kontrol edilerek dolaylı bir etkileşim oluşturulmuştur. Önceden belirlenmiş bir referans sıcaklığa göre ortam sıcaklığına bağlı olarak stak sıcaklığını kontrol etmek için anot tarafındaki ısı değiştiricisinden geçen metanol çözeltisinin soğutma oranını düşürmek veya saf metanolün pompalama hızını tükenmiş besleme solüsyonunun hızına düşürmek gibi iki farklı strateji kullanılmıştır (An vd., 2014).



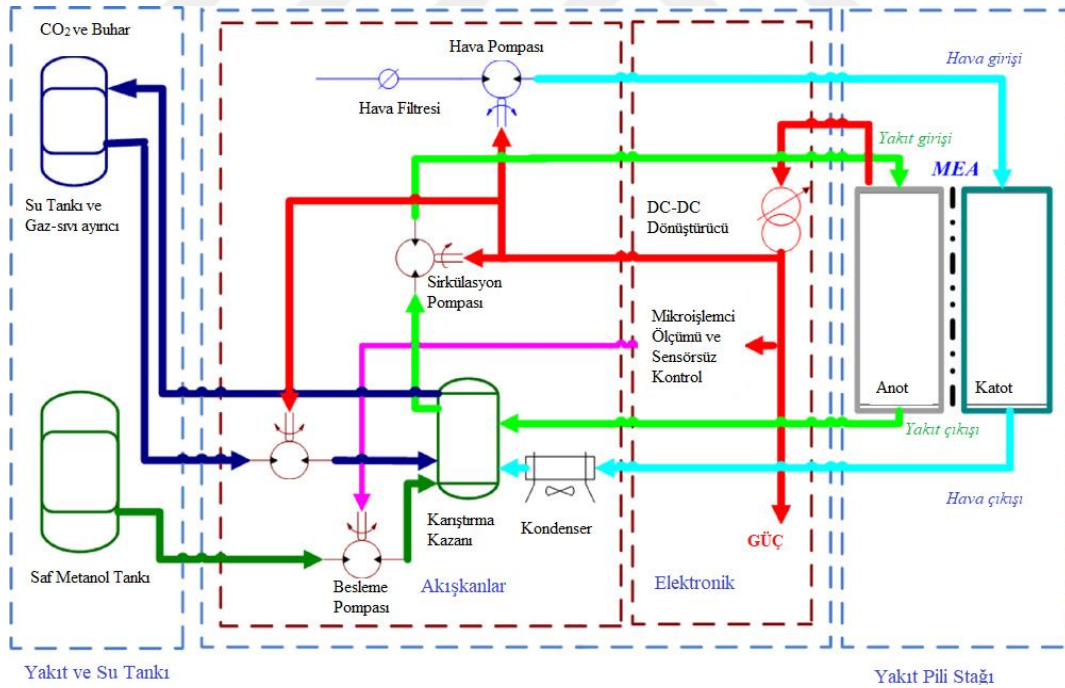
Şekil 3.7. Sensörsüz bir DMYP sisteminin konfigürasyonu

Sistem Şekil 3.7’de görüldüğü gibi metanol karıştırma odası, sıvı pompası, 200 W stak, hava soğutma fanlı ısı eşanjörü, saf metanol haznesi, su haznesi, bir akışkan seviyesi sensörü ve birkaç termo-elemandan (K tipi) meydana gelmiştir. Sistem ayrıca bir SLCCFA (Ortam sıcaklığının geri bildirimine dayalı sensörsüz metanol konsantrasyonu kontrol algoritması) ve bir DC-DC dönüştürücü ile donatılmıştır (An vd., 2014).

Sensörsüz metanol kontrol yöntemiyle taşınabilir bir 20 W’lık DMYP’nin dizüstü bilgisayarlarda ve DVD oynatıcılardaki uygulamaları için çalışmalar yapılacağı gösterilmiştir (Xie vd., 2004).

Taşınabilir DMYP'nin elektronik uygulamalarda kullanımını hızlandırmak için geliştirilmiş yakıt verimliliği, dayanıklılık, minyatürleştirme ve maliyet düşürme gibi parametreleri sağlayan yeni bir sensörsüz kontrol yöntemi kullanılmıştır (Chen vd., 2007).

Karıştırma tankına belirli miktarda saf metanol eklemek üzere besleme pompasını tetiklemek için sensörsüz bir metanol kontrol sistemi benimsenmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi sirkülasyon pompası, bir resirkülasyon döngüsünde sürekli olarak yakıtı karıştırma tankından stağa beslemektedir. Su pompası ise su tankındaki suyu sabit bir süre içinde karıştırma tankına beslemektedir. Metanol geçişini en aza indirmek için, sistem anotta sağlanan seyreltilmiş bir metanol çözeltisini kullanmaktadır. DMYP reaksiyonunun anot tarafı, tüketilen her metanol molekülü için bir su molekülüne ihtiyaç duymaktadır. Katot tarafında ise su oluşturmak için havadaki O₂ proton ve elektronlarla reaksiyona girer. Bir hava pompası yalnızca havadan katoda gerekli O₂'yi sağlamaz, aynı zamanda yoğuşturucu vasıtasıyla karıştırma tankına buhar (hava + su) sağlar (Chen vd., 2007).



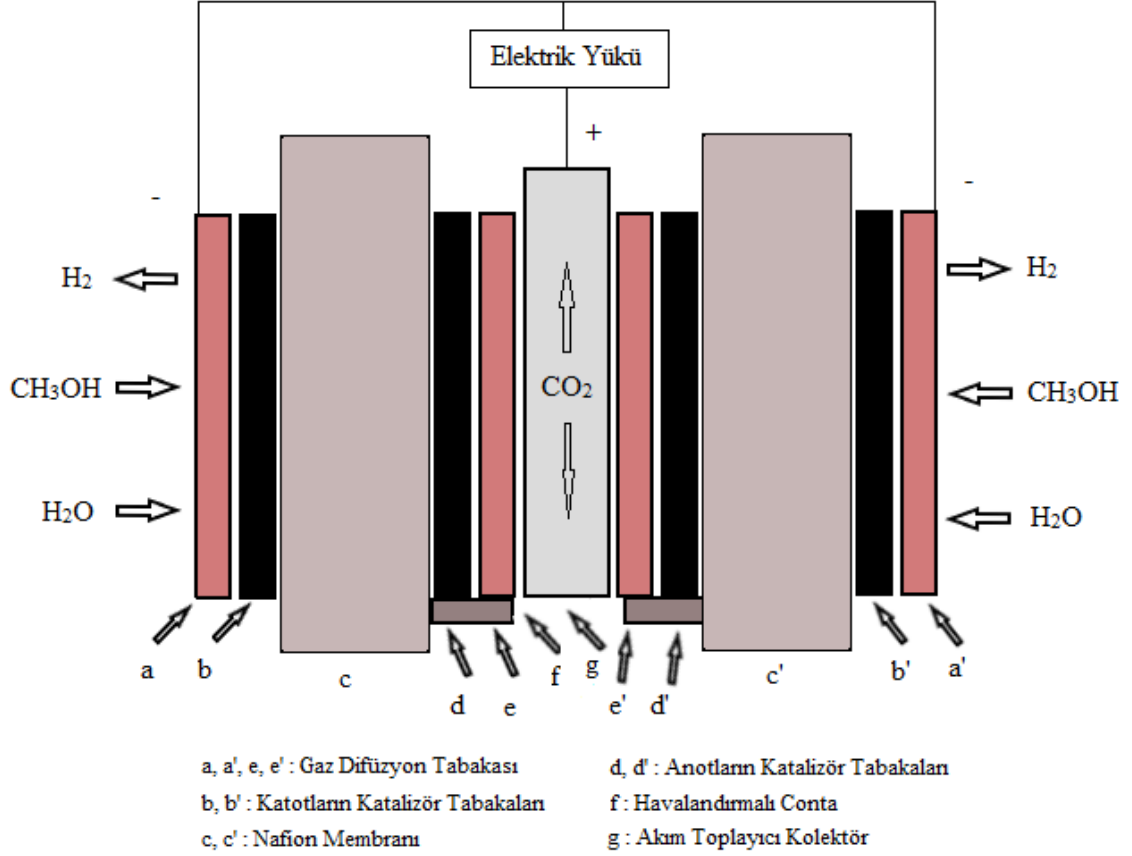
Şekil 3.8. Taşınabilir DMYP sisteminin şematik diyagramı

Sensörsüz yöntem kullanarak yapılan çalışmalarda katotta buharlaşan su miktarının hesaplanamaması, mevcut algoritmanın karmaşıklığı ve her defasında tekrardan bir algoritma oluşturma zorunluluğu gibi dezavantajlar bulunmaktadır.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMA

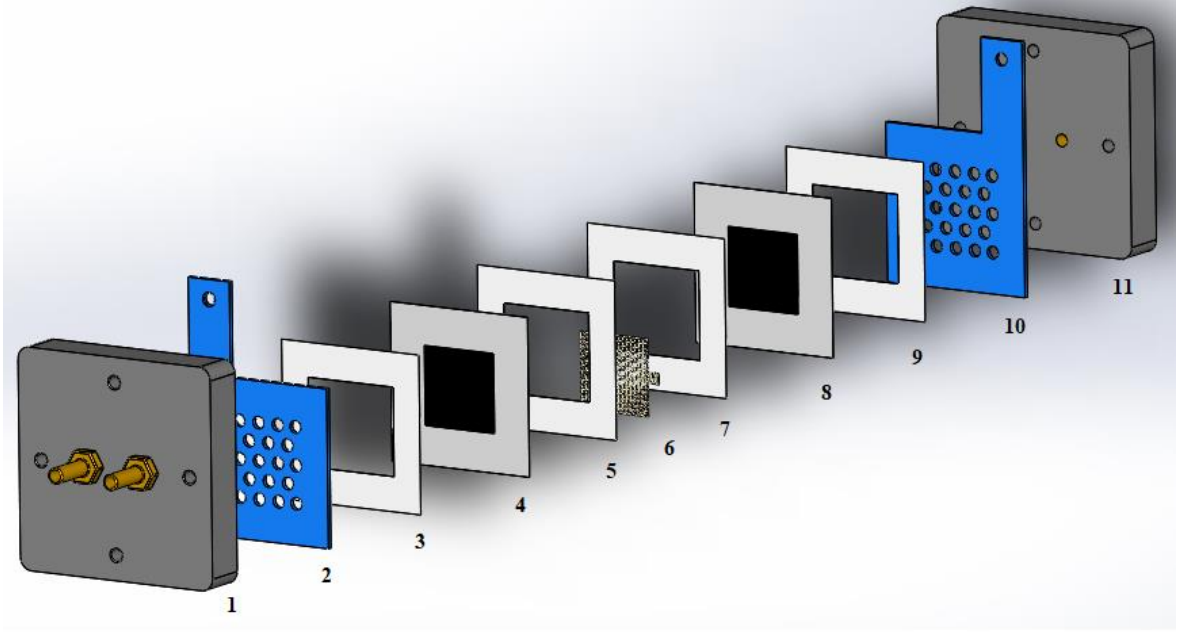
Literatürde DMYP için elektrokimyasal sensör geliştirilmesi üzerine sınırlı sayıda çalışmalar ilgili kısımda verilmiştir. Bu çalışmalardan elektrokimyasal bir sensörün temel çalışma prensibinin mini/mikro bir doğrudan metanol yakıt pili ile aynı olduğu anlaşılmaktadır. Metanol-su karışımı yakıt piline girmeden önce mini/mikro DMYP'den geçirilerek voltaj/akım değerleri bir elektronik kontrol birimi tarafından yorumlanması eksilen metanol miktarının tamamlanması gerekmektedir. Yakıt pilinde olduğu gibi anot tarafından yakıt ve katot tarafından hava verilen sensörün katot tarafında hava debisi sabit olmazsa okunan voltaj ve akım değerlerinde değişiklikler görülür. Tez çalışması kapsamında yakıt ve hava debisinden dolayı görülen bu sapmaları ortadan kaldırmaya yönelik Sun vd.'nin (2006) yaptığı çalışması referans alınarak yeni bir elektrokimyasal sensör (çift MEG tasarımı) geliştirilmiş ve bu sensör klasik bir DMYP sensörü (tek MEG tasarımı) ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.1'de anotlar yüz yüze gelecek şekilde çift MEG kullanılacak şekilde deney hücresi tasarlanmıştır. MEG'lerin katot tarafına metanol-su karışımları verilerek difüzyonla anot tarafına geçmesi beklenmiştir. Böylece hem anota hemde katota metanol-su karışımı gönderilerek havadan bağımsız bir sensör oluşturulmuştur. Sensöre gönderilen metanol-su solüsyonunun molar konsantrasyonu değiştirilerek sensör tepkileri (voltaj) farklı sıcaklıklarda ve sabit akım yoğunluğunda ölçülmüştür. Ayrıca sensöre empedans analizi ile aynı parametrelerde deney yapılarak direnç değişimleri gözlemlenmiştir. Tüm deneyler tek MEG'e sahip sensör de tekrar yapılarak iki sensöre ait sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.1. Çift MEG'e sahip metanol sensörü şematik diyagramı

4.1 Elektrokimyasal Sensör (DMYP) Tasarım ve İmalatı

Çift ve tek MEG'e sahip DMYP hücreleri (elektrokimyasal sensörler) katı modelleme programıyla üç boyutlu tasarlanmış olup Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. Turhan Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde imal edilerek 2 adet deney düzeneği oluşturulmuştur. Test için kullanılan çift MEG'e sahip DMYP Şekil 4.2'de görüldüğü gibi grafit plakalar, akım toplayıcılar, sızdırmazlık elemanları, pleksiglas destek plakalardan oluşmaktadır. Fotoğraf 4.1'de ise tasarlanan DMYP hücresinin montajlanmış hali verilmiştir.



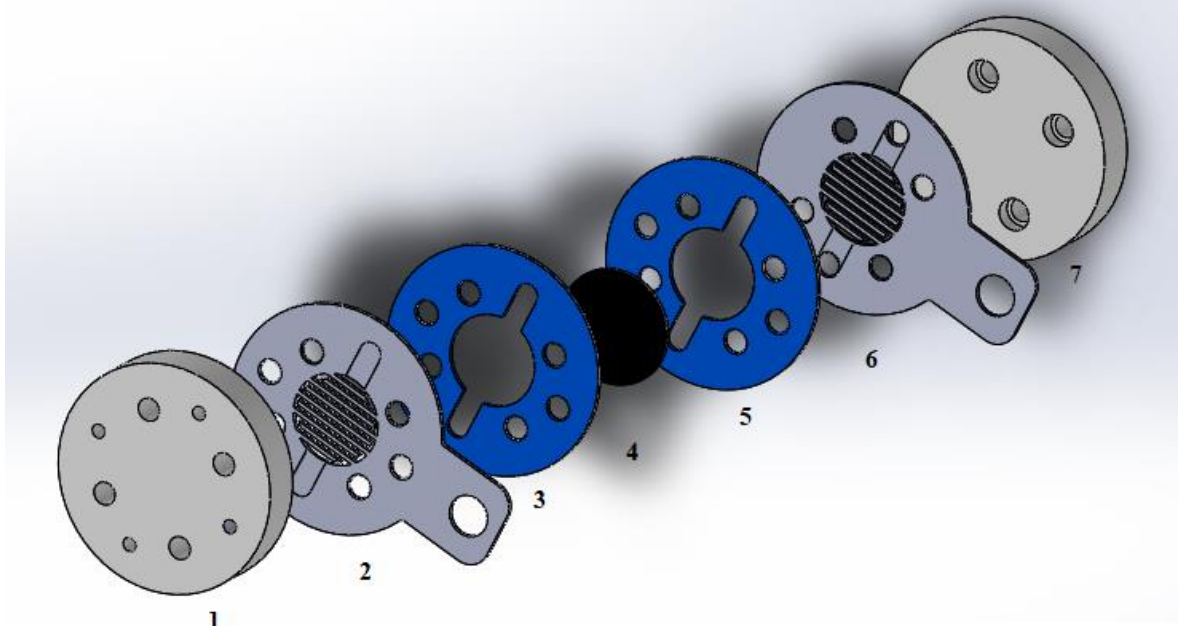
- 1-11. Bağlantı Elemanları 3-5-7-9. Teflon Contolar 6. Akım Toplayıcı Elek
2-10. Akım Toplayıcı Plakalar 4-8. Membran Elektrot Grubu

Şekil 4.2. Çift MEG'e sahip DMYP tasarım aşaması



Fotoğraf 4.1. Çift MEG'e sahip DMYP hücresi tasarım ve imalatının montajlı hali

Tek MEG'e sahip DMYP hücresinin tasarımı ve imalat sonrası montajlı hali Şekil 4.3 ve Fotoğraf 4.2'de gösterilmiştir.



- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1. Anot Tarafı Bağlantı Elemanı | 5. Teflon Conta (Katot Tarafı) |
| 2. Anot Akım Toplayıcı Plaka | 6. Katot Akım Toplayıcı Plaka |
| 3. Teflon Conta (Anot Tarafı) | 7. Katot Tarafı Bağlantı Elemanı |
| 4. Membran Elektrot Grubu | |

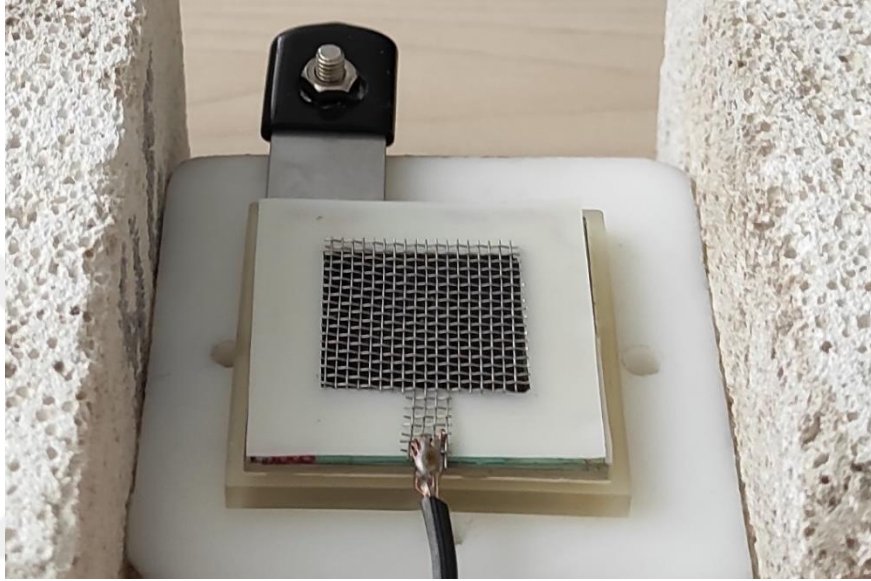
Şekil 4.3. Tek MEG'e sahip DMYP tasarımı



Fotoğraf 4.2. Tek MEG'e sahip DMYP hücresi tasarım ve imalatının montajlı hali

Hücrelerde kullanılan MEG 125 μm kalınlığa sahip Nafion 117'dir. Anot tarafında 4 mg.cm^{-2} PtRu ve katot tarafında 4 mg.cm^{-2} Pt bulunan membranın aktif alanı 5 cm^2 'dir.

Çift MEG'e sahip DMYP için Fotoğraf 4.3'te görüldüğü gibi akım toplayıcı olarak paslanmaz çelik tellerden oluşan elek kullanılmış ve plakaların katot taraflarına metanol solüsyonunun giriş ve çıkışlarını sağlayan delikler açılarak deliklere sızdırmaz bağlantı elemanları monte edilmiştir.



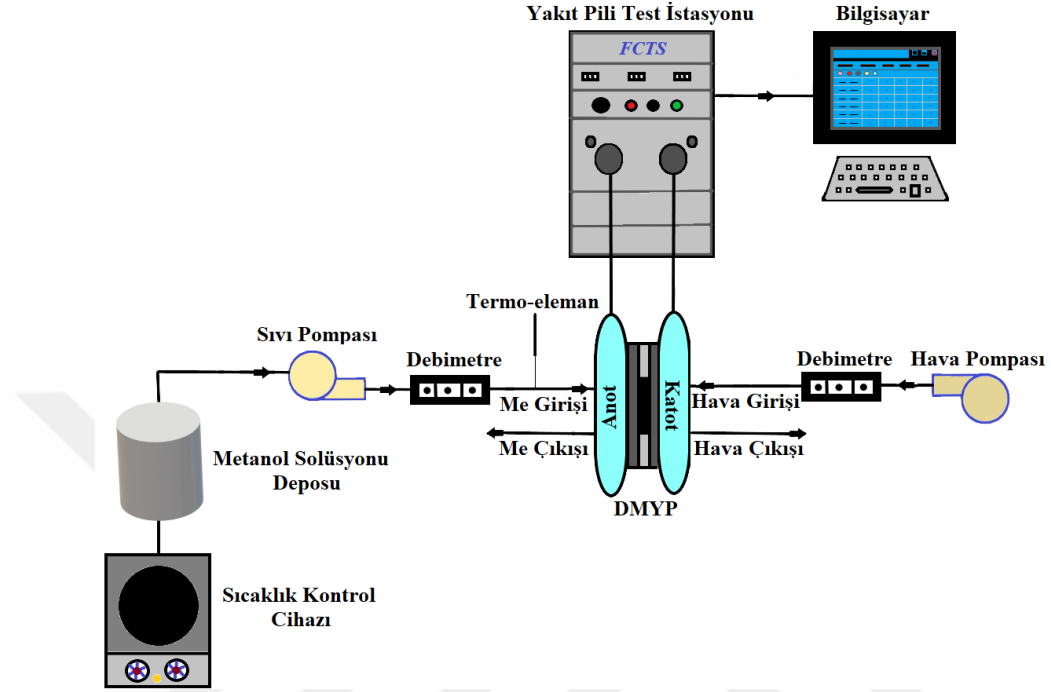
Fotoğraf 4.3. Akım toplayıcı elek ve sızdırmazlık bağlantı elemanı

4.2 Deneysel Düzenek

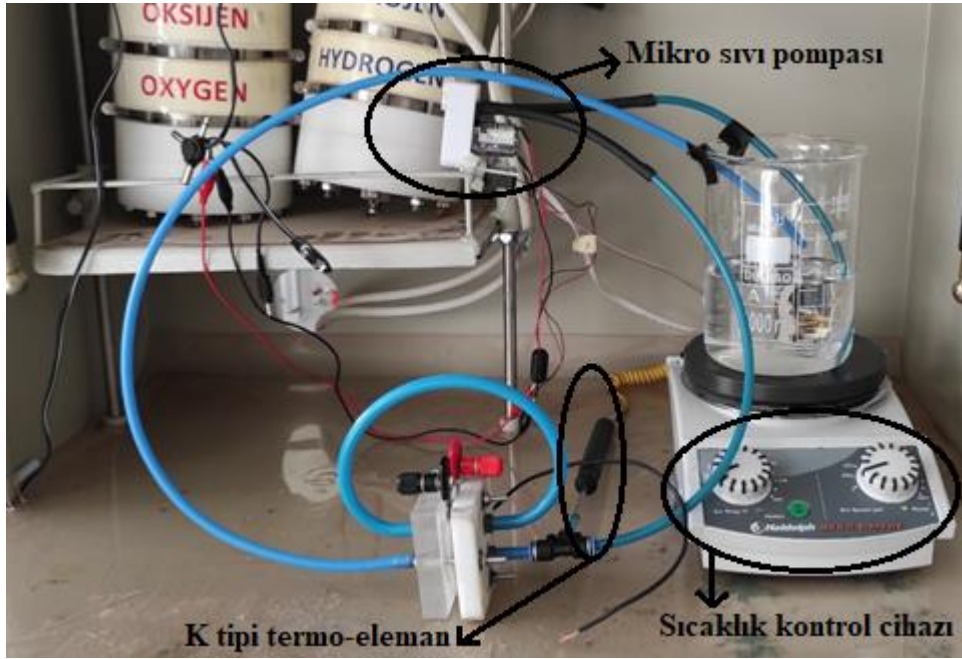
Deneysel düzeneğin şematik gösterimi Şekil 4.4'te, düzeneğin kurulmuş hali Fotoğraf 4.4'te gösterilmiştir. Düzenekte metanolün sistem içerisinde sirkülasyon yapmasını sağlamak amacıyla mikro sıvı pompası kullanılmıştır. Hücreye metanol solüsyonunun aktarımı için pompanın emme işlemini yapan hortum beherden solüsyonu almakta ve çıkış hortumuyla aracılığıyla sistemin metanolün test hücreğine transferini sağlamaktadır. Sisteme giriş yapan metanolün kullanılmayan kısmı yine bir boru vasıtasıyla beherde bulunan çözeltiye aktarılmaktadır.

Sıcaklık değerlerinin DMYP'ye etkisini gözlemlemek için Fotoğraf 4.4'te gösterilen Heidolp MR Hei-Standard marka bir sıcaklık kontrol cihazı kullanılmıştır. Metanolün sisteme girmeden hemen önceki sıcaklığını ölçmek amacıyla K tipi termo-eleman

kullanılmıştır. Sıcaklık kontrol cihazıyla beherde bulunan metanolün sıcaklığı belirlenmekte ve istenilen düzeyde kalması sağlanmaktadır. Metanolün sisteme giriş sıcaklığı istenilen düzeye geldiği zaman deney başlatılmaktadır.



Şekil 4.4. Deney düzeneğinin genel şematik gösterimi



Fotoğraf 4.4. Deney düzeneğinin görüntüsü

Yakıt pilinin farklı parametlerde ki testlerini yapmak ve performans değerlerini ölçmek için Fotoğraf 4.5'te gösterilen yakıt pili test istasyonu (Arbin Instruments FCTS) kullanılmıştır. Sistem bir gaz akışını kontrol eden bir de hücreye verilen yükü elektronik olarak düzenleyen iki üniteden meydana gelmektedir. Bilgisayar yardımıyla kontrol edilen test istasyonu voltaj-akım testlerini yapmada kullanılmıştır.



Fotoğraf 4.5. Yakıt pili test istasyonu cihazı

Test istasyonunun arayüz programının verileri kaydetme özelliği olduğundan dolayı elde edilen verilerle Excel ya da Origin gibi programlar vasıtasıyla istenilen grafikler elde edilmektedir.

Tek ve çift MEG'e sahip DMYP'ler için yapılan deneysel çalışmalarda;

- Metanol konsantrasyonu
- Metanol debisi
- Sıcaklık
- Direnç değişimi

parametrelerinin yakıt pilinde kullanılan metanol miktarını belirlemede ki etkileri incelenmiştir. Deneylerde kullanılan yakıt pili sensörü ve sensöre bağlı test istasyonu ve bilgisayar bağlantılarının olduğu deney düzeneği görüntüsü Fotoğraf 4.6’da gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.6. DMYP deney düzeneği genel görünümü

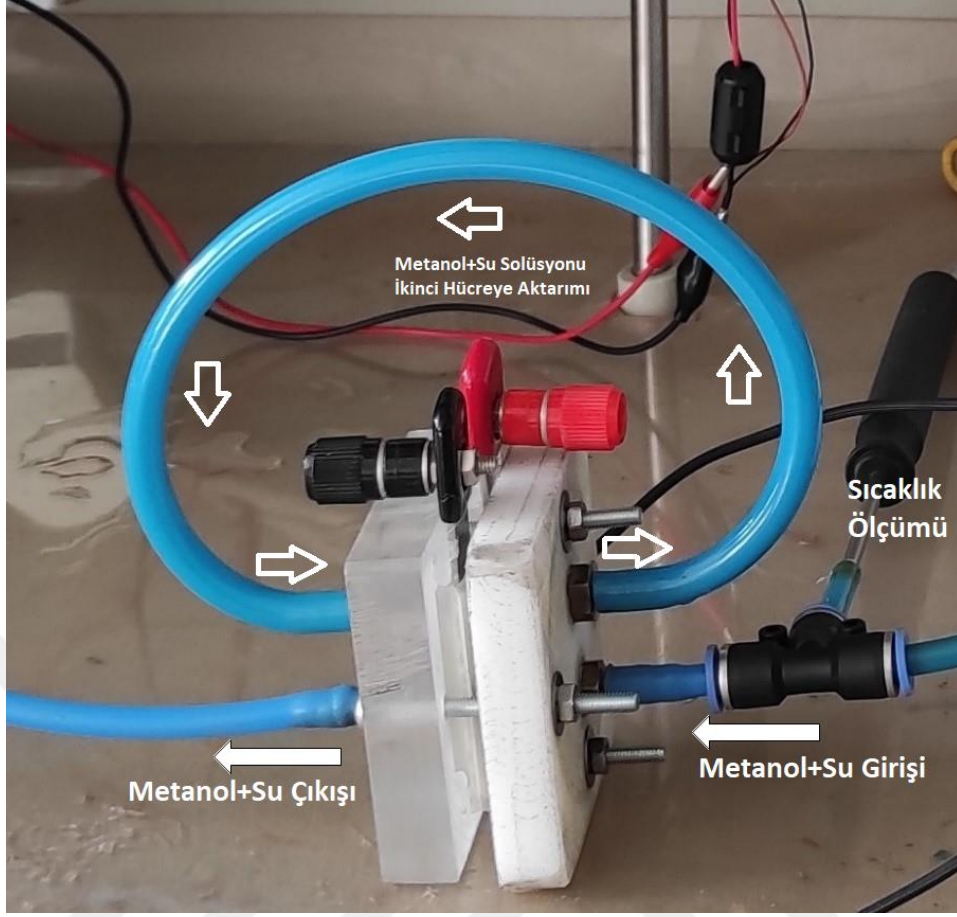
4.3 Deneyin Yapılışı

Tek ve çift MEG’e sahip doğrudan metanol yakıt pillerinin karşılaştırıldığı deneylerde sıvı yakıt beslemesi olarak $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{sıvı})}$ çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler için 0,5 M -1 M- 2 M- 5 M- 10 M olmak üzere 5 farklı metanol konsantrasyonu çözeltisi hazırlanmıştır. 1000 mL’lik bir beherde hazırlanan çözeltiler homojen hale getirilmek üzere sıcaklık kontrol cihazında bulunan karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılıp homojenlik sağlanmıştır. Anotların yüz yüze baktığı oksijen girişinin olmadığı çift membranlı yakıt pilinde tüm konsantrasyonlar için sırasıyla 30-40-50 °C sıcaklıklarda, 105 mL/dk sabit metanol debisinde ve 50 mA sabit akım değerinde deneyler yapılmıştır. Farklı metanol debilerinde ki meydana gelen değişimi görmek için 85 ve 150 mL/dk metanol debilerinde tekrar deney yapılmıştır. Metanol debisinin değişimi deneylerdeki sonucu değiştirmeyeği görülmüş ve tüm deneylerde metanol debisi 105 mL/dk sabit debide gerçekleştirilmiştir. Tek MEG’e sahip yakıt pilinde ise aynı sıcaklık, konsantrasyon ve debi değerleri için aynı deneyler tekrar yapılmıştır. Fakat katot tarafından oksijen girişi olacağı için yakıt piline 500 mL/dk sabit oksijen debisi girdisi sağlanmıştır. 6000 saniye zaman aralığında yapılan deneyler sonucunda voltaj değişimleri gözlemlenerek voltaj-zaman grafikleri

oluşturulmuştur. Daha sonra sırasıyla 0,5 M- 1 M- 2 M- 5 M- 10 M konsantrasyonlarda her bir durumda 30 dakika çalıştırılarak anlık olarak molarite değiştirilmiş ve sensörün tepki süresi voltaj-zaman grafikleri üzerinde gösterilmiştir.

Sıvı pompası farklı voltaj değerlerinde çalıştırılarak metanol-su solüsyonu debi değerleri ayarlanmıştır. Çift MEG kullanılan yakıt pili için pompada emiş işlemini gerçekleştiren hortum beherden aldığı metanol-su solüsyonu sistemin katot tarafına aktarmaktadır. Katot tarafına gelen solüsyon bir boru vasıtasıyla tekrar diğer tarafta bulunan katoda giriş yapmaktadır. Bu işlemin gerçekleştiği düzeneğin görüntüsü Fotoğraf 4.7’de gösterilmektedir. Sensöre giren metanol-su karışımı elektrokimyasal bir reaksiyon oluşturarak bir miktar potansiyel oluşmasını sağlamaktadır. Tek MEG kullanılan sensörde ise aynı şekilde pompada emiş işlemini gerçekleştiren hortum beherden metanol solüsyonu olarak anot tarafına göndermektedir. Metanol-su çözeltisi anot tarafına girerek burada elektrokimyasal bir reaksiyon oluşturmakta ve metanol parçalanarak proton, elektron ve CO₂ meydana gelmektedir. Meydana gelen protonlar seçici özelliği bulunan Nafion 117 zar aracılığıyla diğer ürünlerden ayrılarak katot tarafına geçmektedir. Arbin marka test istasyonu aracılığıyla bilgisayar yazılımında istenilen debi miktarı girilerek yakıt pilinin katot tarafına oksijen girişi sağlanmaktadır. Oksijen girdisi sağlanan katot katalizörü anottan gelen protonlarla etkileşime girerek su oluşturmaktadır. Tüm bu reaksiyonlar neticesinde elektrokimyasal yolla meydana gelen elektrik yakıt pilinde bulunan akım toplayıcı plakalarla toplanmaktadır. Akım toplayıcı plakalar vasıtasıyla elde edilen akım ve voltaj değerleri yakıt pili test istasyonuna gönderilmektedir. Bilgisayara gönderilen bu değerler OriginPro 9.0 programına aktarılarak grafikleri oluşturulmuştur.

Ayrıca çift MEG kullanılan yakıt pilinde tüm konsantrasyonlar ve her sıcaklık için Fotoğraf 4.8’de gösterilen PARSTAT 2273 Advanced Electrochemical System markalı cihazla direnç (empedans) ölçümleri yapılmış ve OriginPro 9.0 programı aracılığıyla direnç-frekans grafikleri oluşturulmuştur.



Fotoğraf 4.7. Çift MEG'e sahip pilin akış düzeneği



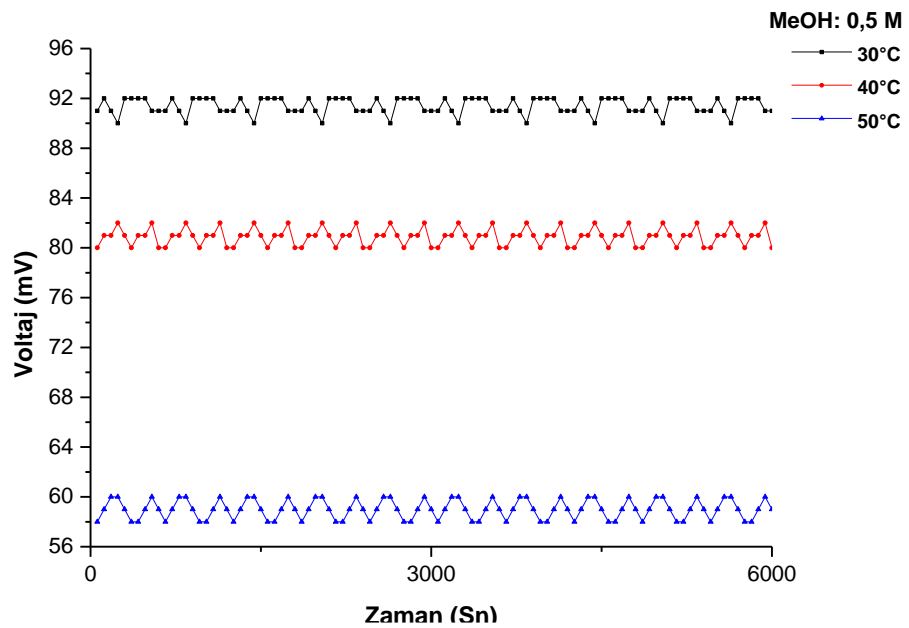
Fotoğraf 4.8. Direnç ölçümlerinin yapıldığı empedans cihazı

4.4 Deneysel Sonuçlar

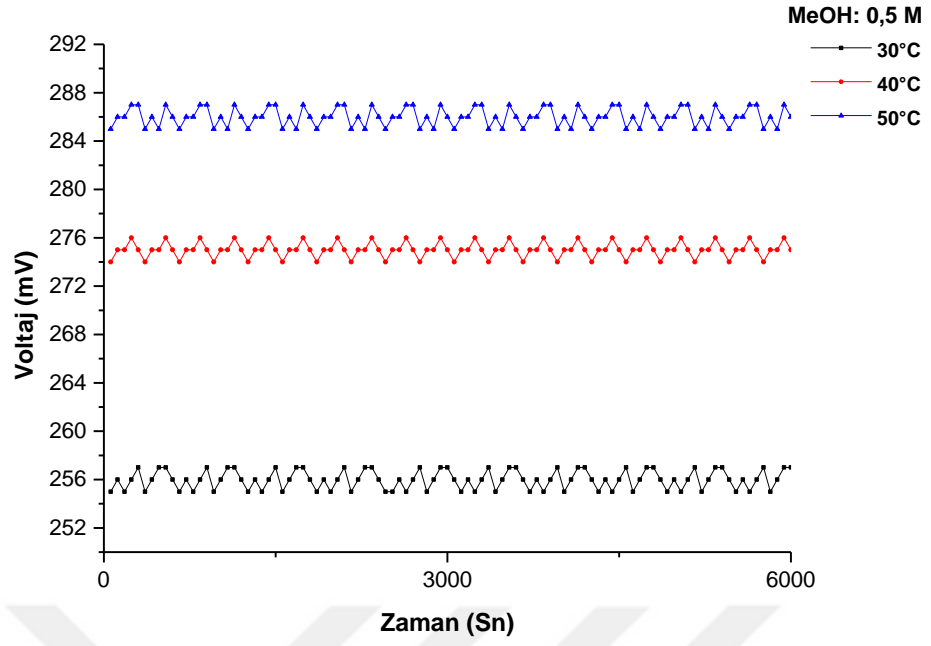
4.4.1 Metanol konsantrasyonunun etkisi

DMYP performansına etki eden en önemli parametlerden biri de metanol konsantrasyonunun miktarıdır. 30 °C, 40 °C ve 50 °C arasında değişen sıcaklıklarda her bir metanol solüsyonun (0,5-1-2-5-10 M) hücrelerin performansına etkisi Şekil 4.5-4.14 arasında verilen grafiklerde gösterilmiştir. Yapılan deneylerde hem tek MEG hem çift MEG'e sahip hücreler için metanol debisi 105 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Tek membrana sahip yakıt pili için havanın debisi 500 mL/dk olarak ayarlanmıştır. 6000 saniye boyunca 50 mA sabit akımda zaman-voltaj grafikleri oluşturulmuştur. Tek MEG'e sahip hücre için metanol miktarı arttıkça zamana bağlı voltaj değeri düşerken çift MEG'e sahip hücrede 2 M'ye kadar bir artış daha sonra düşüş gözlemlenmiştir. Nafion membranların ve katalizörün zarar görmemesi için yapılan deneylerde 10 M'nin üstüne çıkılmamıştır.

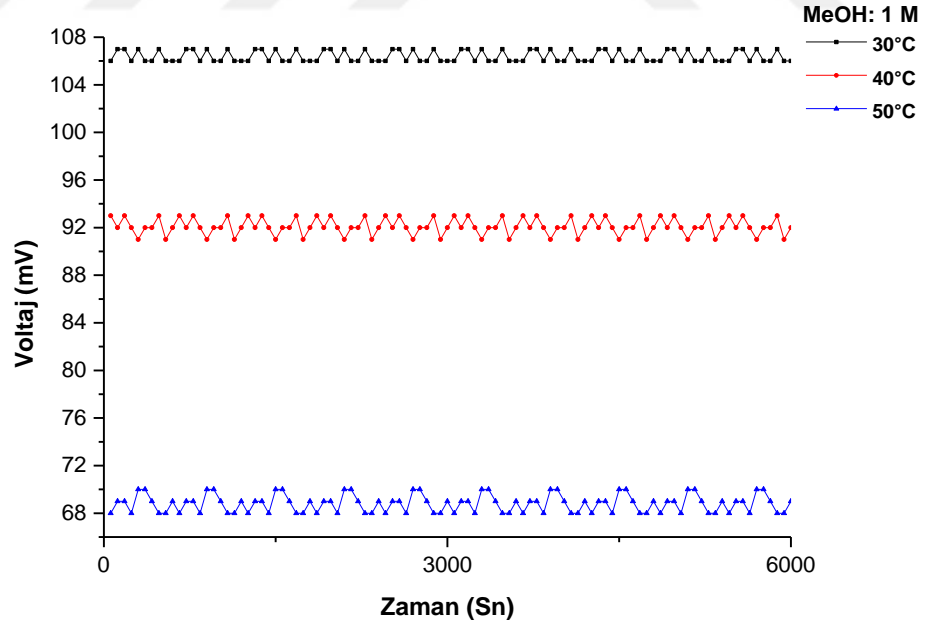
Şekil 4.5'te çift MEG'e sahip DMYP için 0,5 M sabit metanol konsantrasyonunda sıcaklık arttıkça zamana bağlı voltaj değerinin düştüğü görülmektedir. Şekil 4.6'da ise aynı parametreler için tek MEG'e sahip pilin voltaj değerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.5. 0,5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)

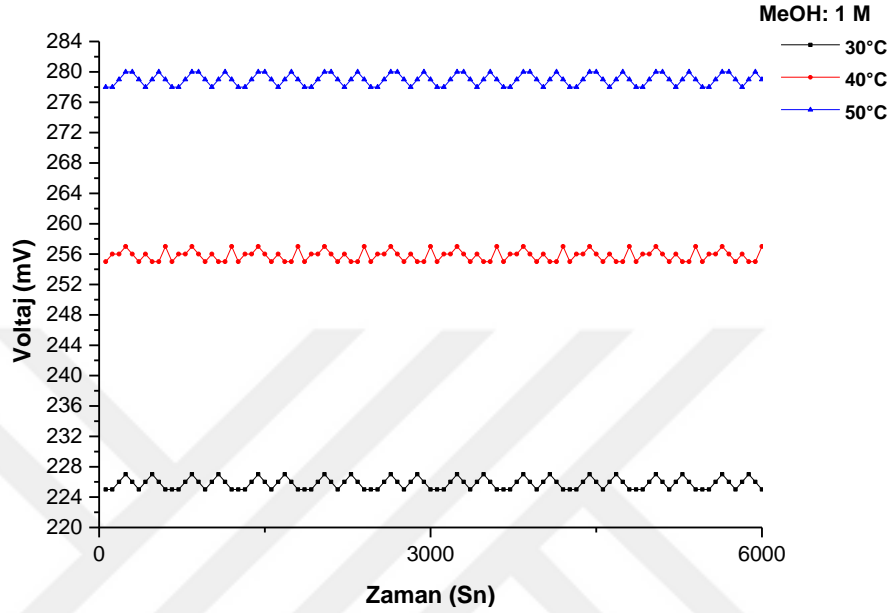


Şekil 4.6. 0,5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)



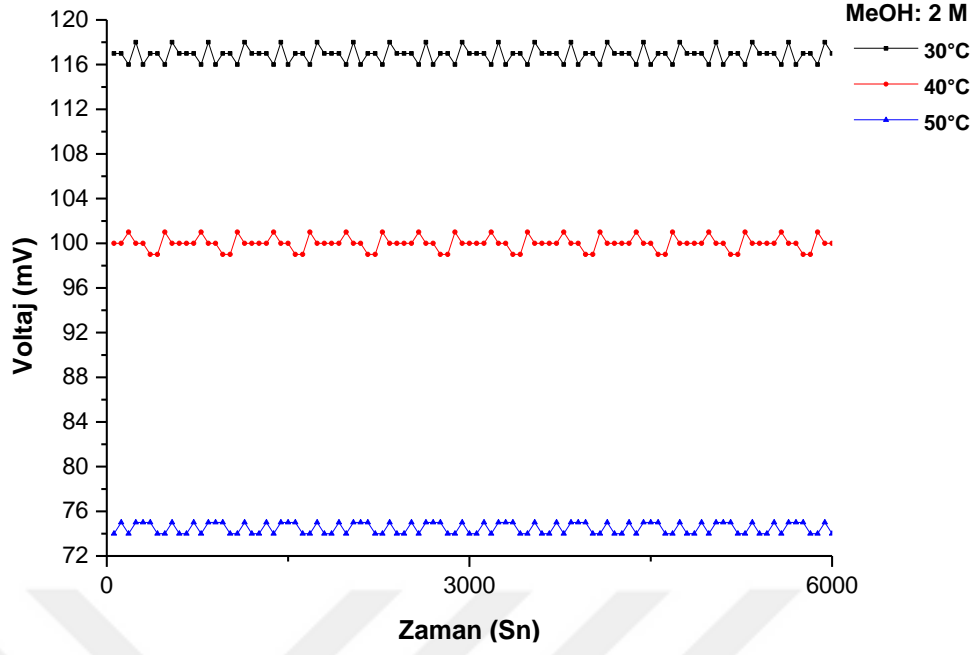
Şekil 4.7. 1 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)

Metanol konsantrasyonunun sabit 1 M olarak ayarlandığı çift ve tek MEG'e sahip DMYP'lerin zamana bağlı voltaj grafikleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görülmektedir. 0,5 M'de olduğu gibi çift MEG'de düşüş gözlemlenirken tek MEG'de artış meydana gelmiştir.

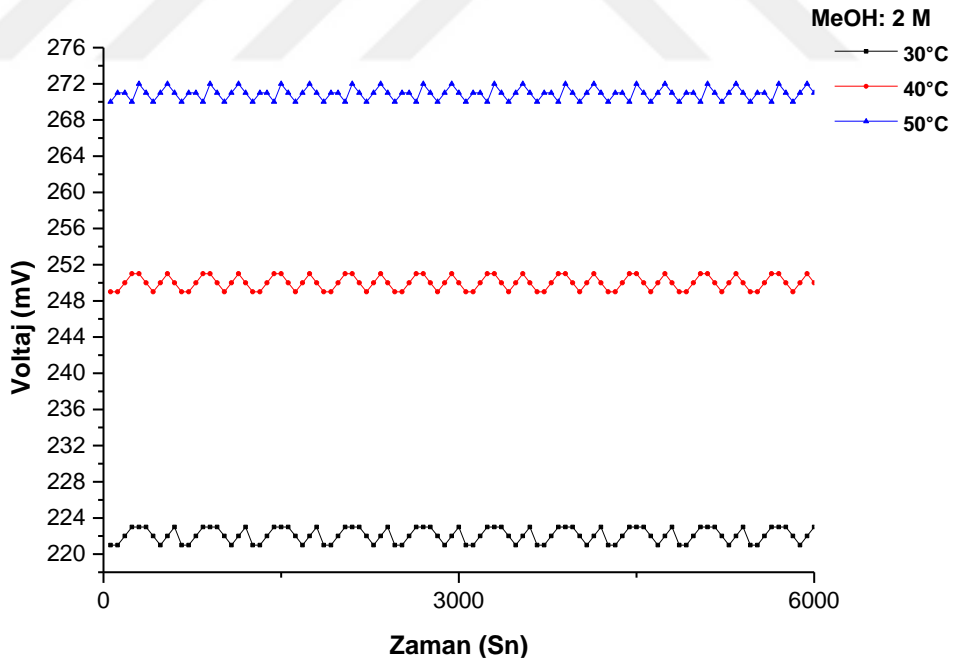


Şekil 4.8. 1 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)

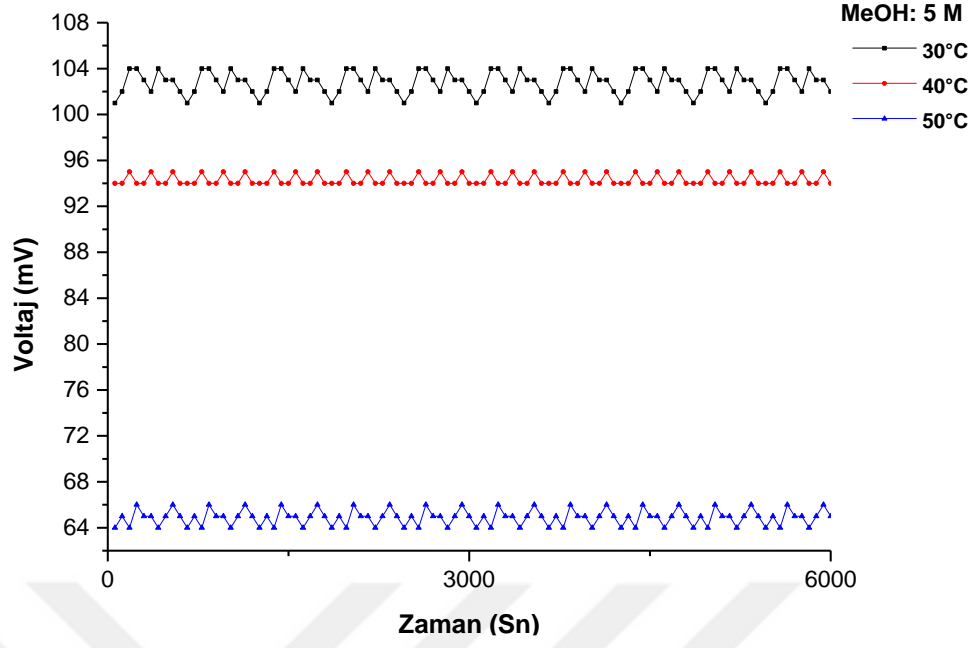
Metanol konsantrasyonunun 2, 5 ve 10 M ve sıcaklık değerlerinin yine 30-40-50 °C olarak düzenlendiği deneylerin grafikleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.14 arasında gösterilmiştir. Ayarlanan konsantrasyon miktarı sabit tutularak yapılan deneylerde tıpkı 0,5 M ve 1 M'de olduğu gibi çift MEG'e sahip DMYP'de zamana bağlı voltaj değerleri düşerken tek MEG'e sahip DMYP'de ise bu değer arttığı gözlemlenmiştir. Tek ve çift MEG'e sahip DMYP'lerin farklı metanol konsantrasyon miktarlarına bağlı olarak her birinin kendi içerisinde ki değişimleri grafiklerden gözlemlenebilmektedir. Tek MEG'e sahip DMYP'de metanol konsantrasyonu miktarı arttıkça zamana bağlı voltaj değerinin azaldığı gözlemlenirken çift MEG'e sahip DMYP'de ise en yüksek değer 2 M'de görülmüş ve daha sonra düşüş gerçekleşmiştir. Deneysel grafiklerden de anlaşılacağı üzere voltaj değerleri oldukça kararlı bir değişim içermektedir. Bu durum sensör olarak kullanılması durumunda istenen özelliklerden birtanesidir.



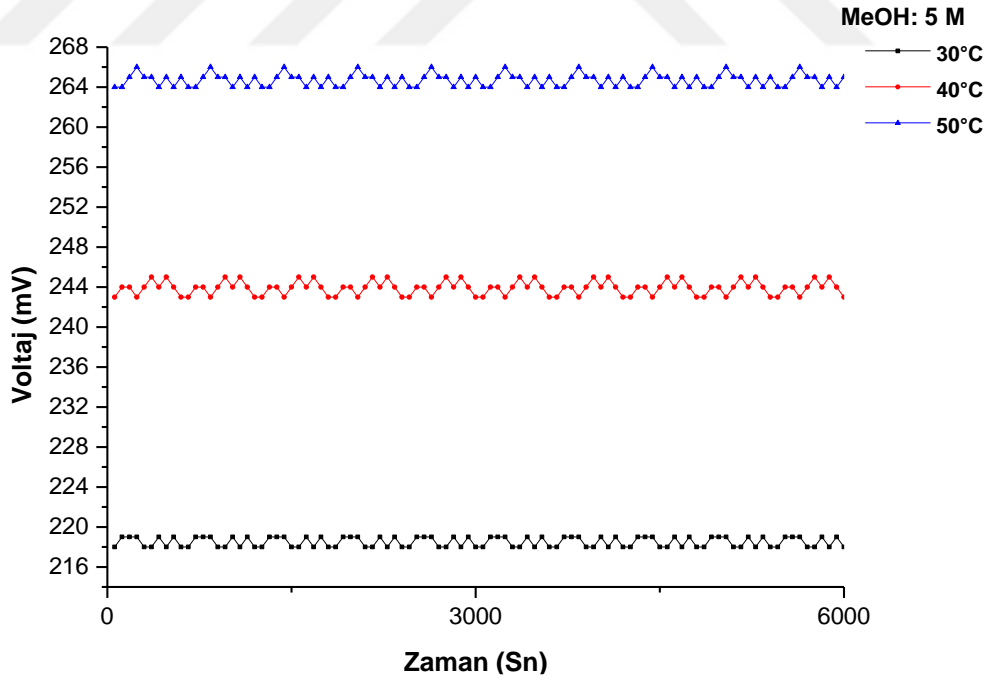
Şekil 4.9. 2 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)



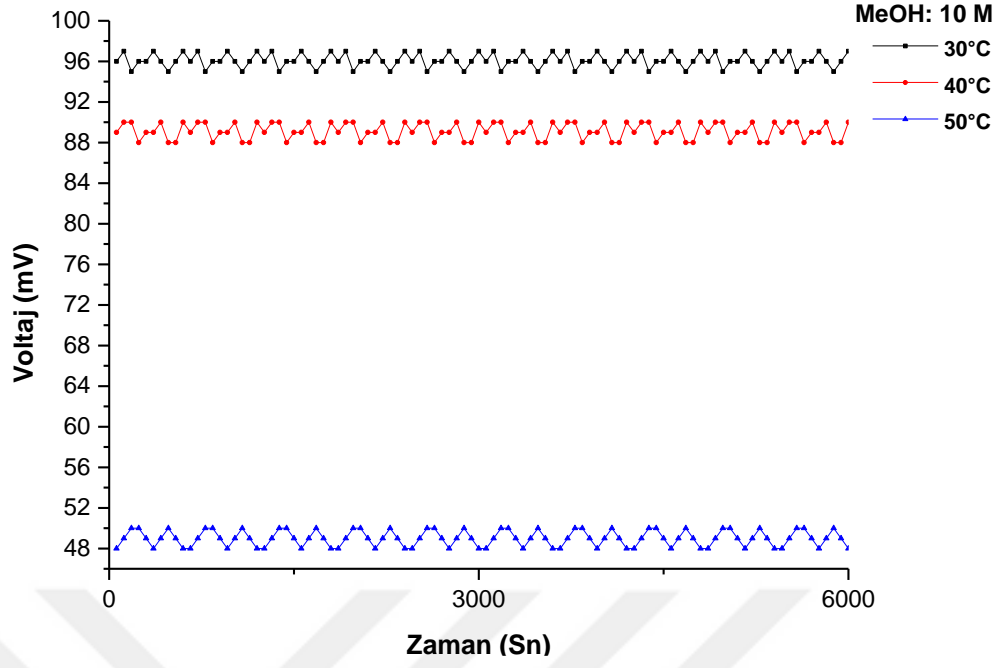
Şekil 4.10. 2 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)



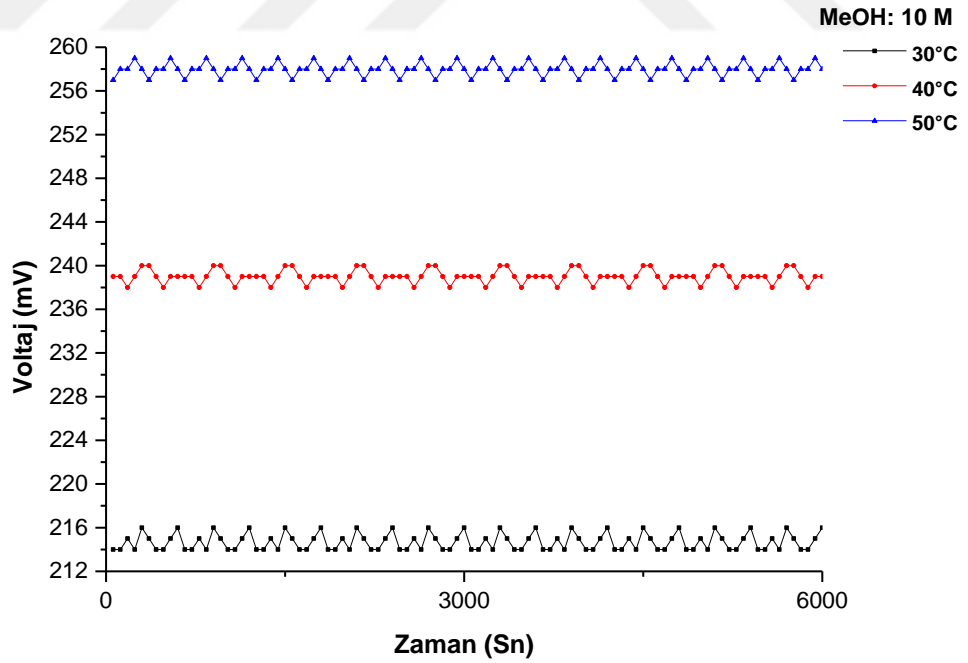
Şekil 4.11. 5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)



Şekil 4.12. 5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)



Şekil 4.13. 10 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Çift Membran DMYP)

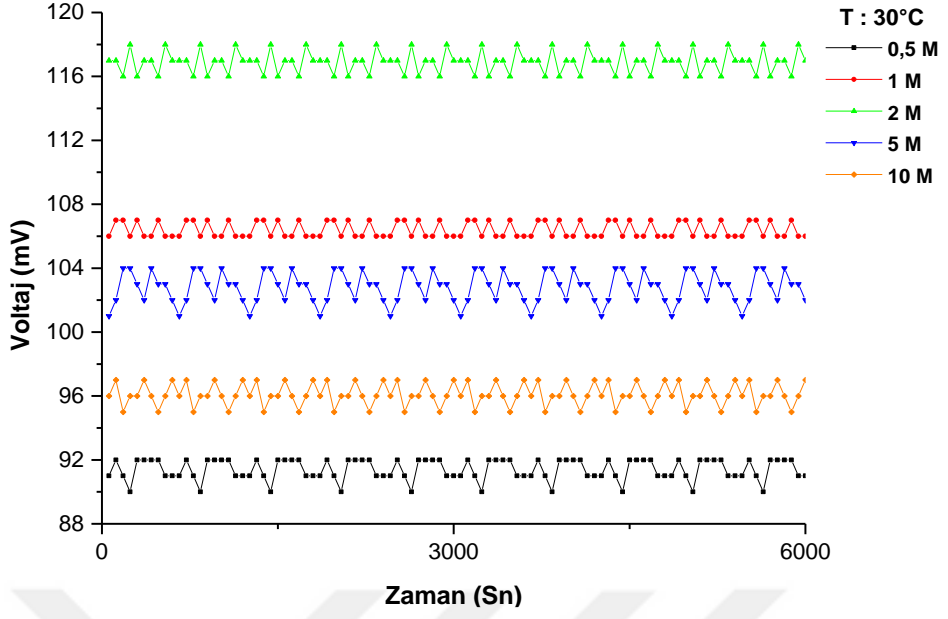


Şekil 4.14. 10 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)

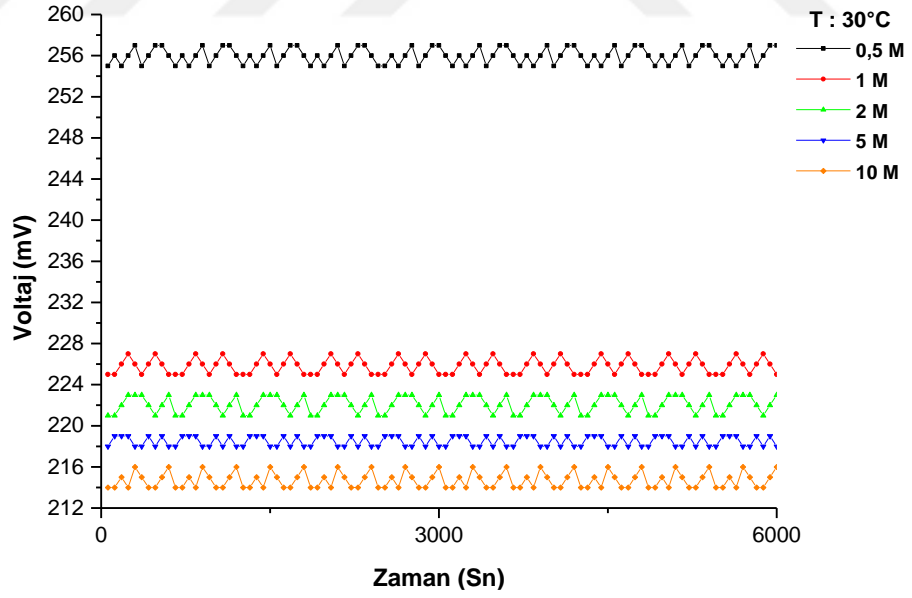
4.4.2 Sıcaklık etkisi

Sıcaklık ölçümü metanol+su solüsyonunun hücreye giriş yaptığı noktadan ölçülerek test edilmiştir. Sıcaklığın sabit akımdaki voltaja etkisi Şekil 4.15-4.20’de verilen grafiklerde gösterilmiştir. 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde her metanol konsantrasyonu için voltaj-zaman grafikleri oluşturulmuştur. 6000 saniye boyunca alınan voltaj değerleri 50 mA sabit akımda gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde hem tek MEG hem çift MEG’e sahip hücreler için metanol debisi 105 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Tek MEG’e sahip yakıt pili için havanın debisi 500 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Tek MEG’e sahip yakıt pilinde sıcaklık miktarı arttıkça paralel olarak zamana bağlı voltaj değeri de artarken çift MEG’e sahip yakıt pilinde ise sıcaklık değeri arttıkça zamana bağlı voltaj değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Tek MEG’e sahip DMYP’de sıcaklıkla elektokimyasal kinetikler iyileşerek beklendiği gibi voltaj değeri sıcaklıkla artmıştır. Fakat çift MEG’e sahip DMYP’de oksijenden bağımsız bir çalışma sürdürdüğü için sıcaklıkla artan metanol geçişi voltajın düşmesine neden olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.15’te çift MEG’e sahip DMYP için 30 °C sabit sıcaklıkta farklı konsantrasyonların zamana bağlı voltaj grafikleri görülmektedir. 2 M’ye kadar bir artış görülürken daha sonra bir düşüş gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Tek MEG’e sahip DMYP için yine 30 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde metanol miktarının arttıkça zamana bağlı voltaj değerinin düştüğü Şekil 4.16’da gösterilmiştir. Çift MEG’li tasarımda en düşük potansiyel 0,5 M konsantrasyonda elde edilmiştir. Çift MEG’li tasarımın yapısı gereği anot tarafına katotdan difüzyon ile geçen yakıt miktarınca potansiyel oluşmaktadır. Reaksiyon kinetiği 0,5 Molarda oksijensiz ortamda 50 mA akımı sağlamakta yetersiz geldiği için potansiyelin düşük çıktığı tahmin edilmektedir. Bu teoriyi 1 M ve 2 M olunca artan voltaj değerleri desteklemektedir. Daha sonra 5 M ve 10 M’da tekrar düşmesi metanol geçişinin daha baskın olması ile kısa devrenin artmasına bağlanmıştır. Farklı konsantrasyonların farklı potansiyele sahip olması en önemli veri olarak görülmektedir. Sensör olarak kullanıldığı zaman elde edilen potansiyele göre hangi molar oranda olduğu çok net çıkarılabilecektir. Ayrıca deneysel çalışmalar tekrarlanarak 3 kere üst üste yapılmış ve sonuçlar birebir kararlı bir şekilde aynı çıkmıştır.

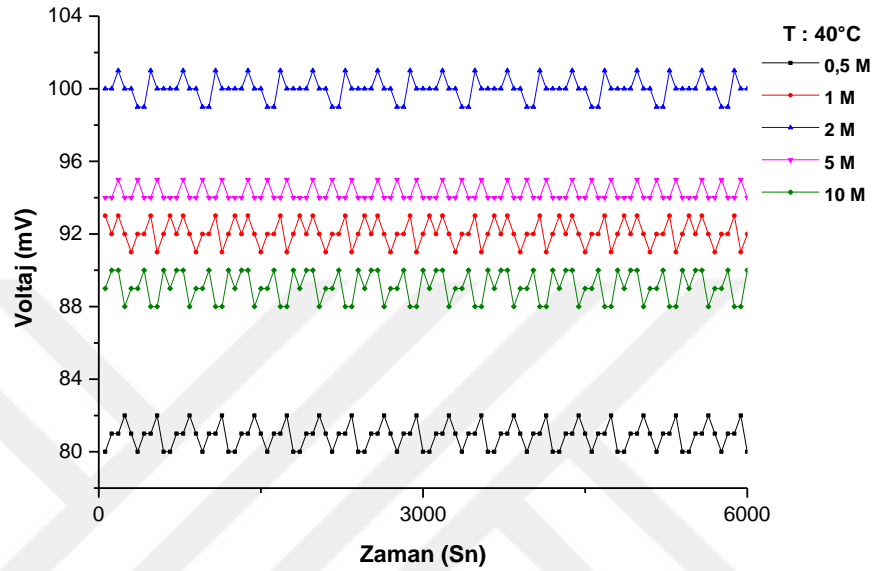


Şekil 4.15. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)

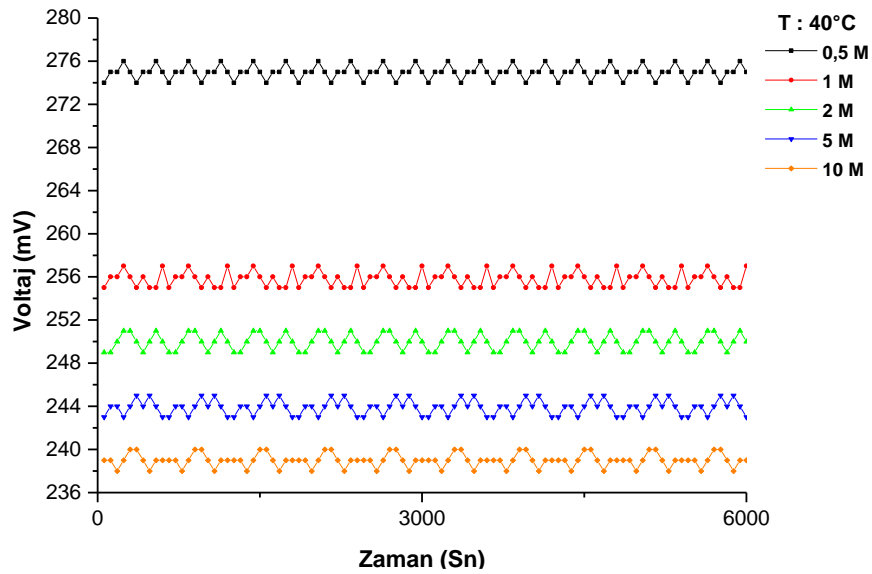


Şekil 4.16. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)

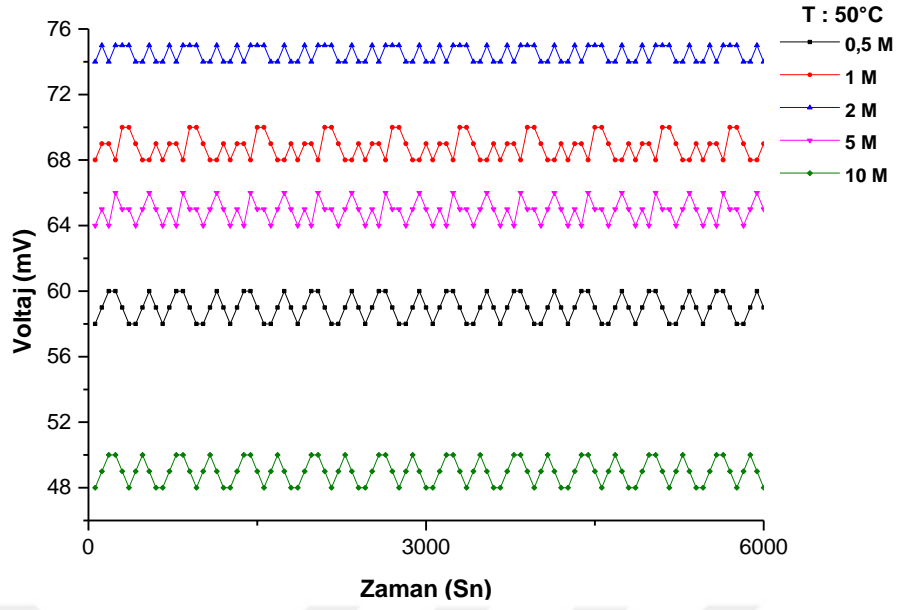
Çift ve tek MEG'e sahip DMYP için 30 °C sabit sıcaklıkta yapılan deneyler aynı şekilde Şekil 4.17-4.20 arasında verilen grafiklerde gösterildiği gibi 40 ve 50 °C için de uygulanmıştır. Benzer şekilde çift MEG'e sahip pil için 2 M'ye kadar bir artış görülürken daha sonra bir düşüş gerçekleştiği ve tek MEG'li için ise metanol miktarının arttıkça zamana bağlı voltaj değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



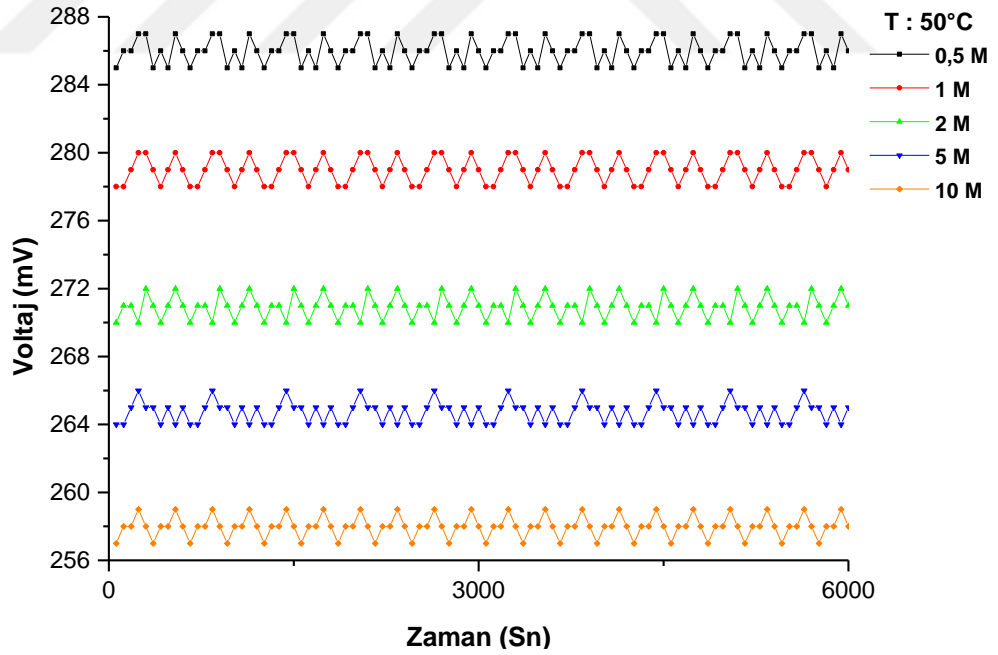
Şekil 4.17. 40°C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)



Şekil 4.18. 40 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)



Şekil 4.19. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Çift MEG'e sahip DMYP)

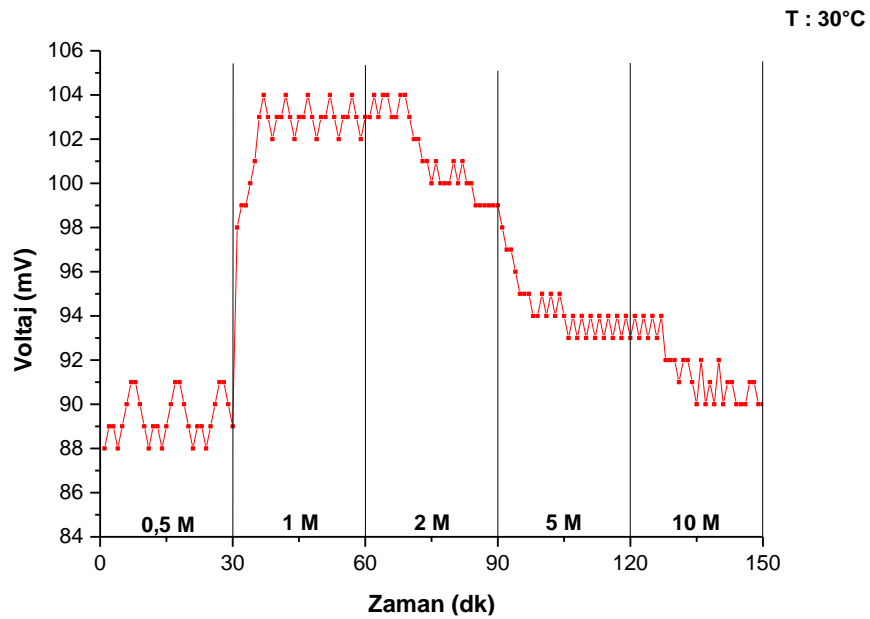


Şekil 4.20. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının voltaj-zaman karşılaştırması (Tek MEG'e sahip DMYP)

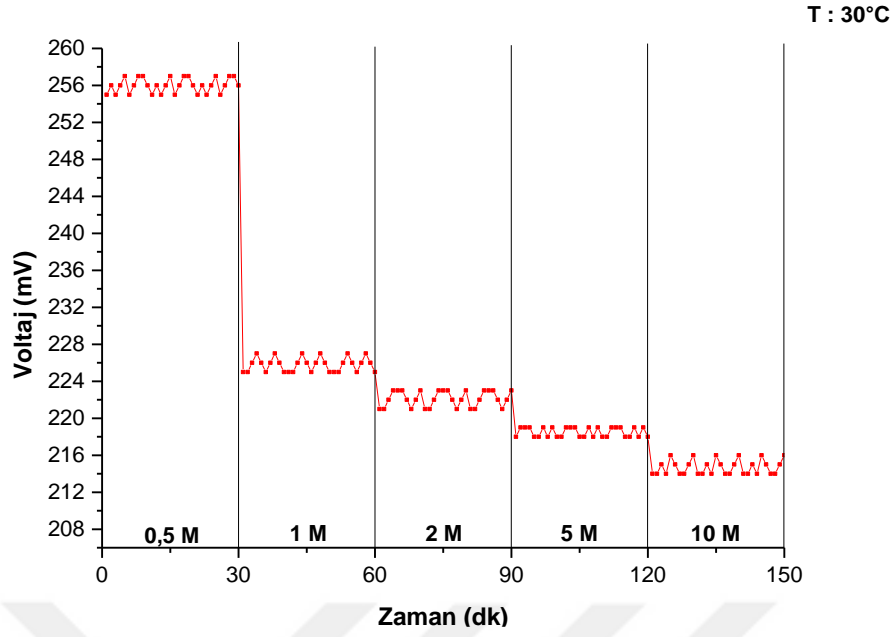
4.4.3 Metanol solüsyonu anlık değişiminin etkisi

Tek ve çift MEG'e sahip DMYP'ler için metanol konsantrasyonunun anlık değişiminin performansa etkisi Şekil 4.21-4.26 arasında verilen grafiklerde gösterilmiştir. 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkların her biri için tüm metanol solüsyonları sırasıyla 0,5 M-1 M- 2 M- 5 M- 10 M şeklinde 30'ar dakika arayla peş peşe çalıştırılarak zamana bağlı voltaj değerlerinin anlık değişimi gözlemlenmiştir. Her bir sıcaklık için sabit tutulan derecede deneyleri gerçekleştirmek amacıyla 2 adet sıcaklık kontrol cihazı kullanılmıştır. Toplamda her bir sıcaklıkta 150 dakika boyunca 50 mA sabit akımda voltaj-zaman grafikleri oluşturulmuştur. Çift membrana sahip yakıt pilinde voltaj değeri pik noktasını 1 M ve 2 M'de görürken diğer molaritelerde daha düşük voltaj değeri göstermiştir. Tek membrana sahip yakıt pilinde ise tüm sıcaklıklarda 0,5 M'de en yüksek değer görülürken 1 M'ye geçerken hızlı bir düşüş daha sonra ise daha stabil bir azalma olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.21'de çift MEG'e sahip DMYP için 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol konsantrasyonlarının ani değişiminin grafiği görülmektedir. 0,5 M'den 1 M'ye geçerken hızlı bir artışın gerçekleştiği ve 1-2 M'de pik noktasının görüldüğü daha sonra ise düşüşün gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

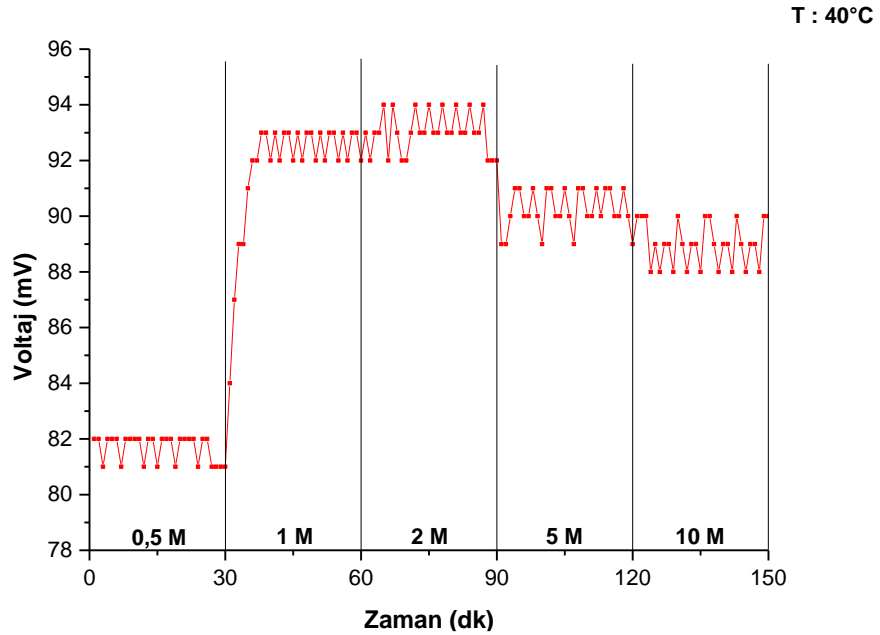


Şekil 4.21. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Çift MEG'e sahip DMYP)

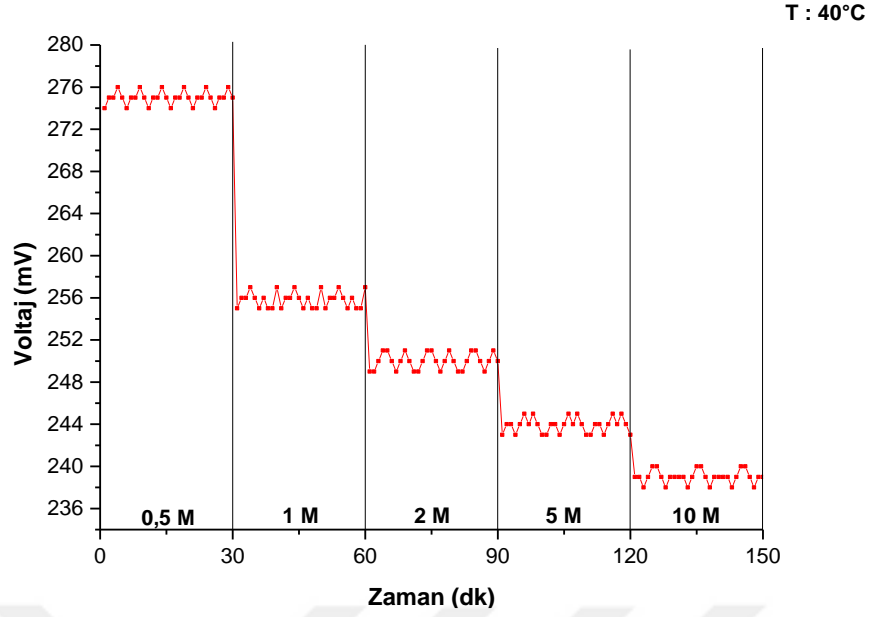


Şekil 4.22. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Tek MEG'e sahip DMYP)

Tek MEG'e sahip DMYP için yine 30 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen aynı deneyde 0,5 M'de en yüksek değer görülürken 0,5 M'den 1 M'ye geçerken hızlı bir düşüşün daha sonra ise daha stabil bir azalmanın gerçekleştiği Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

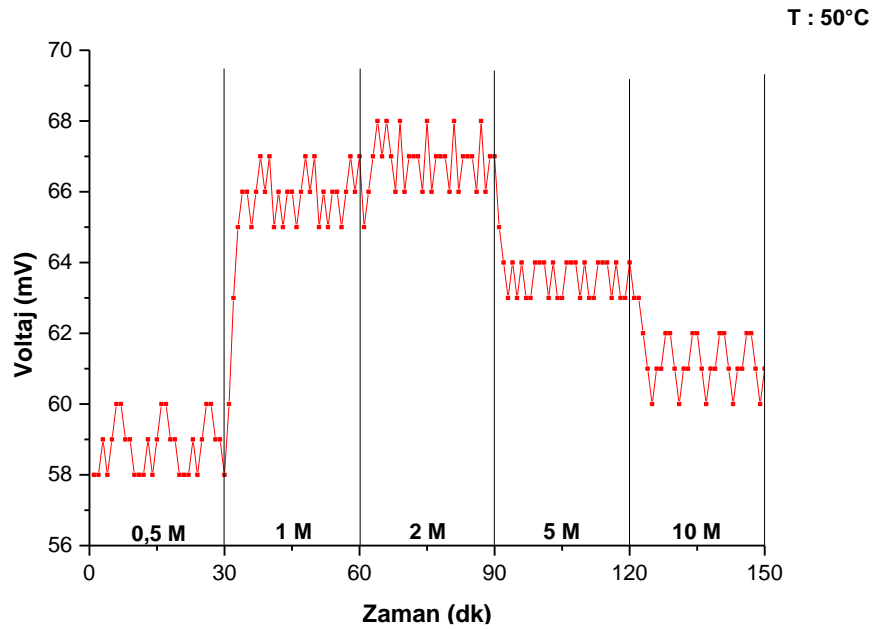


Şekil 4.23. 40 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Çift MEG'e sahip DMYP)

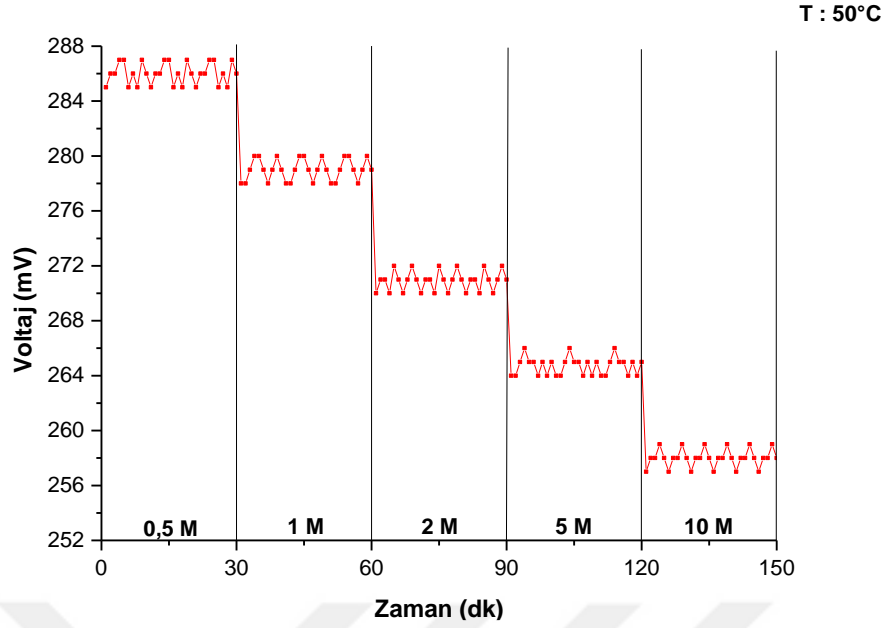


Şekil 4.24. 40 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Tek MEG'e sahip DMYP)

Çift ve tek MEG'e sahip DMYP'ler için 30 °C sabit sıcaklıkta yapılan metanol konsantrasyonunun anlık değişim deneyleri aynı şekilde 40 ve 50 °C için de yapılmıştır. Şekil 4.23-4.26 arasında verilen grafiklerde yapılan deneylerin 30 °C ile benzer sonuçlar verdiği görülmektedir.



Şekil 4.25. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Çift MEG'e sahip DMYP)



Şekil 4.26. 50 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının 30 dakika aralıklarla ani değişiminin voltaj-zaman grafiği (Tek MEG'e sahip DMYP)

4.4.4 Direnç değişimi

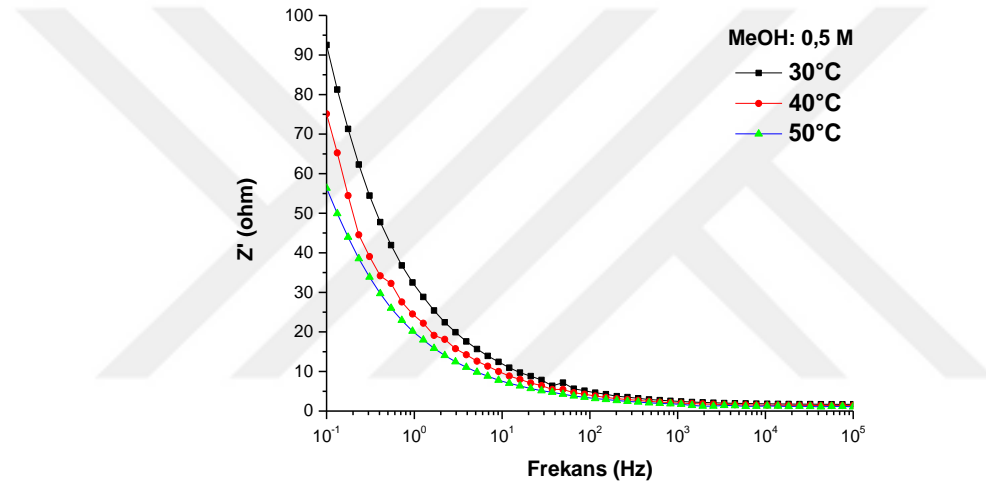
Çift MEG'e sahip yakıt pilinde her bir molarite ve sıcaklık için frekansa bağlı direnç değerleri PARSTAT 2273 Advanced Electrochemical System marka cihaz aracılığıyla ölçülerek Şekil 4.27-4.34'te verilen direnç-frekans grafikleri elde edilmiştir. Beş farklı konsantrasyon değeri için üç farklı sıcaklıkta direnç ölçümleri hesaplanmıştır. En yüksek direnç değerinin 1 M'de olduğu gözlemlenmiştir. Fakat 0,5 M ile 1 M arasında çok büyük bir fark gözlemlenmemiştir. Deney sonuçlarında ölçüm hatası olması olasılığına karşı deneyler 3 kere tekrar edilmiş ve 3 deney sonucu da sapma göstermeden aynı sonucu vermiştir.

Sıcaklığa bağlı direnç değişiminde ise sıcaklık arttıkça direnç değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre farklı sıcaklıklarda metanol sensöründen değişken cevaplar alınmaktadır. Konsantrasyon ölçümünün doğru olabilmesi için sensörden alınan direnç verilerinin yanı sıra sensörden geçen metanol-su solüsyonunun sıcaklığının da aynı zamanda ölçülmesi gerekmektedir.

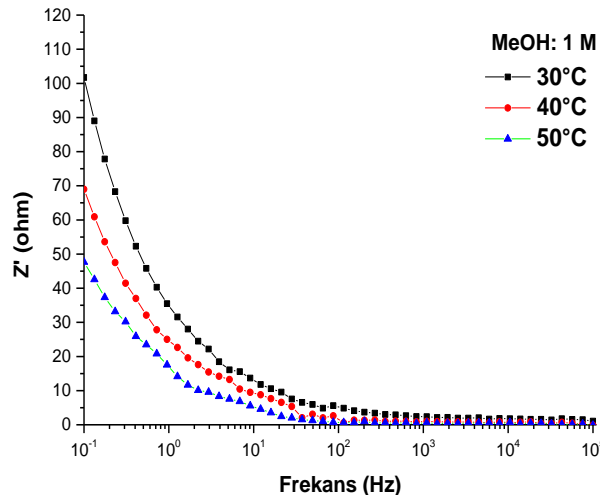
Metanol-su karışım konsantrasyonu düşük molarite seviyelerindeyken sıcaklıkla değişim grafikleri yüksek molaritede olanlara göre daha yakın seviyelerde çıkmıştır. Şekil 4.27'de

0,5 M için verilen farklı sıcaklıklardaki değerler, Şekil 4.31’de verilen 10 M ile karşılaştırıldığında sıcaklık aralıklarının açıldığı açıkça gözlemlenebilmektedir. Deneysel sonuçlara göre artan konsantrasyon oranı ve sıcaklık ile direnç düşmekte, bunun nedeni olarak artan yakıt ve sıcaklığın reaksiyon kinetiğini arttırarak iyon geçişinin artmasına ve böylece iyon yollarındaki dinamik hareketlilikle direncin azalmasına neden olduğuna bağlanmıştır.

Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de çift MEG’e sahip DMYP için 0,5 M ve 1 M sabit değerlerde farklı sıcaklıklarda ki direnç-frekans grafikleri görülmektedir. Çift MEG’li sistemde sıcaklık arttıkça direnç değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

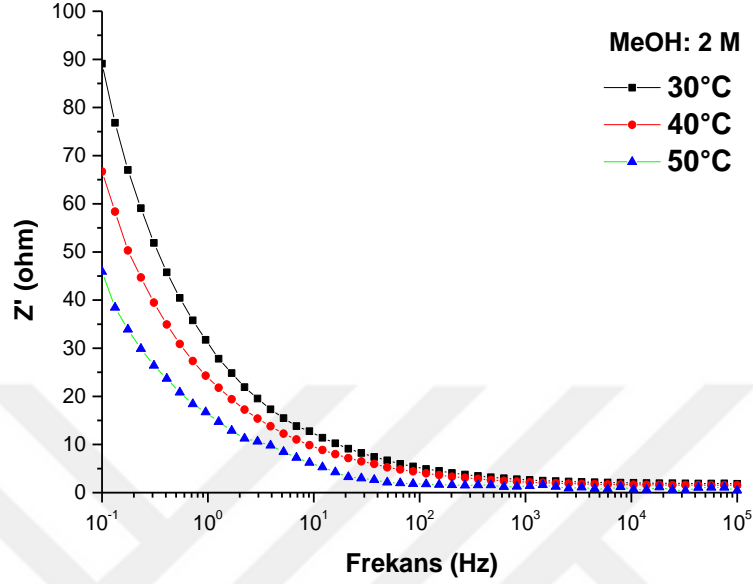


Şekil 4.27. 0,5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması

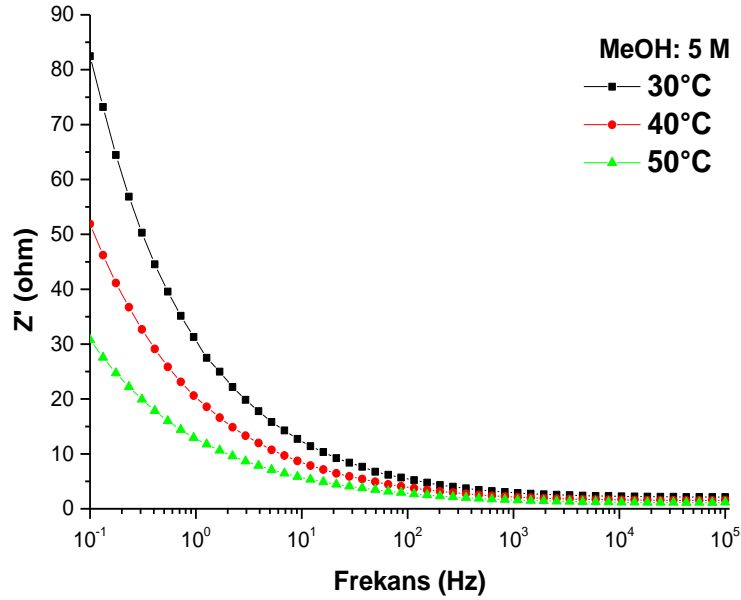


Şekil 4.28. 1 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması

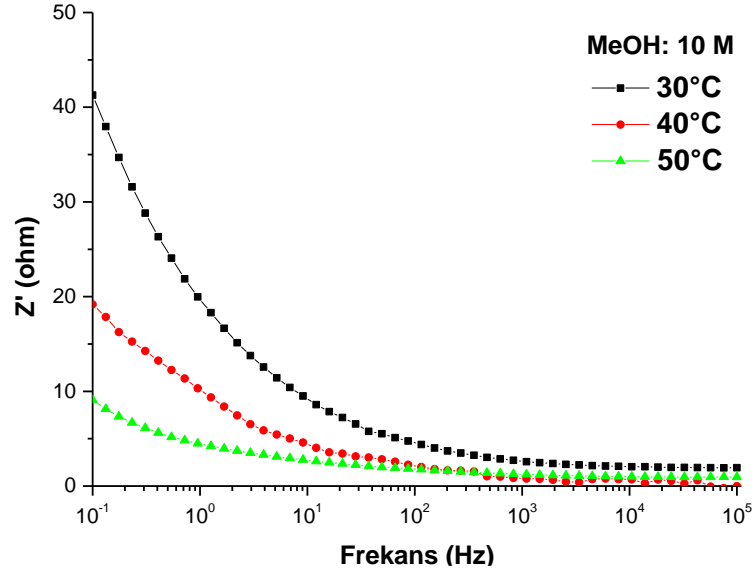
Çift MEG'e sahip DMYP'de 0,5 ve 1 M sabit metanol konsantrasyonu için yapılan deneyler aynı şekilde 2, 5 ve 10 M için de uygulanmıştır. Şekil 4.29-4.31 arasında verilen grafiklerde deney sonuçlarının 0,5 ve 1 M'ye benzer sonuçlar olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29. 2 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması

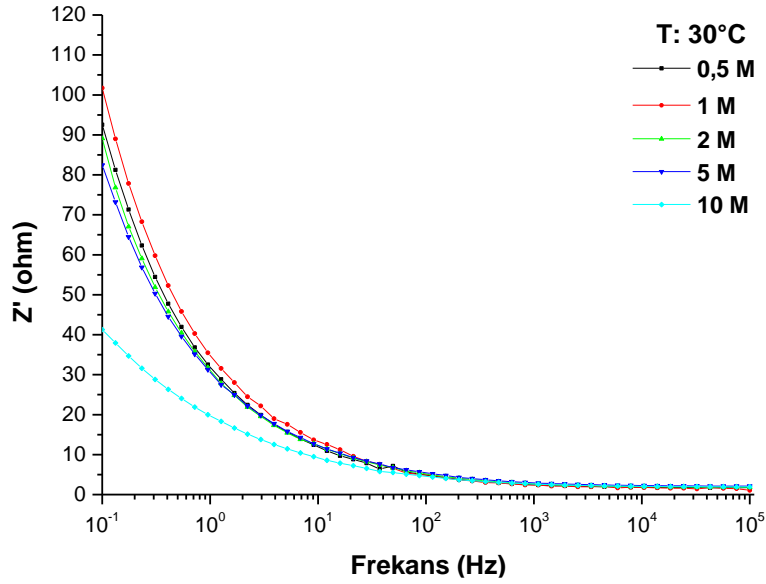


Şekil 4.30. 5 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması

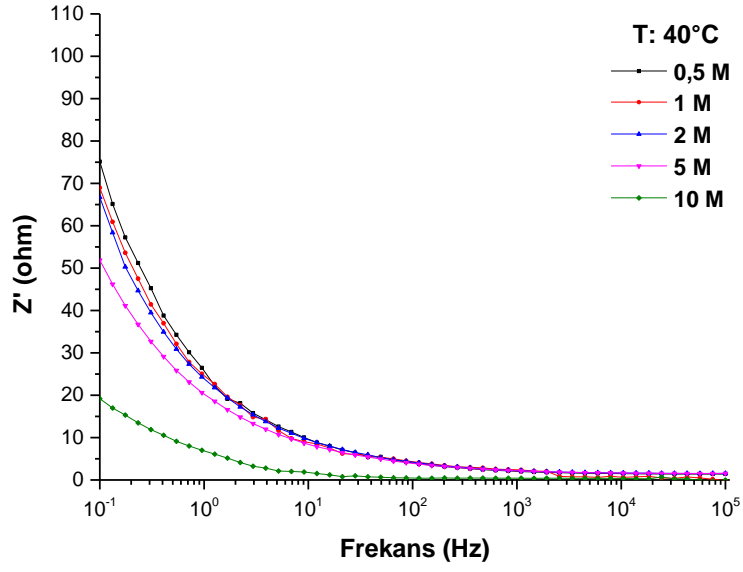


Şekil 4.31. 10 M sabit konsantrasyonda farklı sıcaklıkların direnç-frekans karşılaştırması

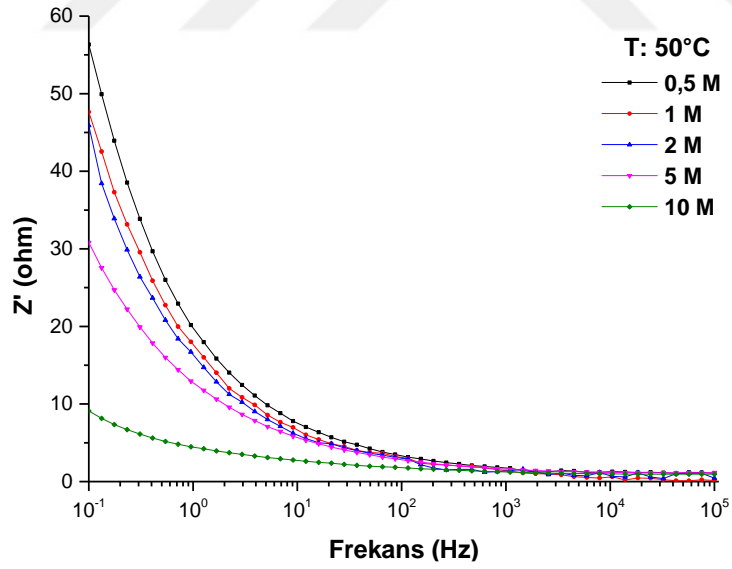
Şekil 4.32-4.34 arasında verilen grafikler sabit sıcaklıklarda farklı metanol konsantrasyonlarının direnç-frekans grafikleri görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda metanol konsantrasyonunun miktarı arttıkça dirençlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.32. 30 °C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının direnç-frekans karşılaştırması



Şekil 4.33. 40°C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının direnç-frekans karşılaştırması



Şekil 4.34. 50°C sabit sıcaklıkta farklı metanol solüsyonlarının direnç-frekans karşılaştırması

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında tek ve çift MEG'e sahip mini elektrokimyasal sensörler geliştirilerek (doğrudan metanol yakıt pili tipi sensör) çeşitli parametrelerin bu sensörlerin voltaj ve direnç değerlerine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan deneylerde metanol konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin değişimi ile sensörden farklı voltaj ve direnç değerleri elde edilerek sensör özelliğinde kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Metanol konsantrasyonu olarak 0,5-1-2-5-10 M, sıcaklık olarak ise 30-40-50 °C aralıkları belirlenmiştir. Metanol debisi 105 mL/dk, oksijen debisi ise 500 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Sensör verileri elektrokimyasal bir test istasyonu aracılığıyla ölçülmüştür. Hem tek hem çift MEG için 6000 saniye boyunca voltaj değerleri gözlemlenerek voltaj kararlılığı test edilmiştir. Ayrıca tüm deneyler tekrarlı yapılarak aynı deney sonuçlarının farklılık göstermediğinden emin olunmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Metanol-su solüsyonundaki metanolün molar miktarı hücre voltaj değerlerini önemli derecede etkilemektedir. Çift MEG'e sahip yakıt pilinde 0,5 M'den 2 M'ye kadar voltaj değerinde bir artış daha sonra tekrar bir düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek voltaj değeri 2 M'de elde edilmiştir. Tek MEG'e sahip yakıt pilinde ise en yüksek voltaj 0,5 M'de görülmüş daha sonra artan molar konsantrasyonu ile doğrusal bir düşüş gerçekleştirmiştir. Her konsantrasyon değişiminde sensörlerden elde edilen voltaj değerleri de değişmiştir. Dolayısı ile her iki tasarımda sensör olarak kullanılması için olumlu sonuçlar vermiştir. Fakat tek MEG'li tasarımda oksijen debisindeki değişiklikler tüm verilerin değişmesine neden olmaktadır. Bu nedenle tek MEG'e sahip tasarımda sabit bir katot debisi sağlanması oldukça önemlidir. Bu durumda oksijenden bağımsız olduğu için çift MEG'e sahip elektrokimyasal sensörün daha kararlı dağılıma sahip olduğu sonucu çıkarılmıştır. Ayrıca 85-105-150 mL/dk değerlerindeki metanol debisi değişimi her iki sensörde de herhangi bir değişiklik oluşturmamıştır.

- Her iki sensörde de metanol konsantrasyonu arttıkça hücrede tepkimeye girecek yakıt miktarı artmaktadır. Bu durum hücrelerin bazı konsantrasyon değerlerinde potansiyeli düşürmektedir. Bunun sebebi olarak artan metanol oranı ile anottan katoda geçen yakıtın miktarının artış göstermesidir. Sadece çift MEG'li tasarımda 0,5 M'dan 2 M'a kadar voltajda artış olmuş ve daha sonra 5 M ve 10 M'de tekrar azalmıştır. Hücreler 50 mA sabit akımda çalıştırılmakta ve çift MEG'li tasarımda oksijenden bağımsız olduğu için bu akımı sağlamakta difüze olan metanolün miktarı yetersiz gelmektedir. Bu nedenle 2 molara kadar olan durumda potansiyelin yükü azalmakta ve voltaj artmakta, daha sonrasında ise 5 M ve 10 M'da fazla miktarda metanol geçişinden dolayı tekrar düştüğü tahmin edilmektedir. Bu sonuca göre bizim tasarladığımız çift MEG'li elektrokimyasal sensörü en iyi 0,5 M ile 2 M arasında kullanabileceğimizi göstermektedir. Çoğu DMYP pili bu aralıkta çalıştırıldığı için çift MEG'li tasarımın gelecek vaad ettiği söylenebilir.
- Hücre performansının değişiminde önemli rol oynayan bir diğer etken sıcaklıktır. Çift MEG'e sahip yakıt pilinde sıcaklık arttıkça voltaj değeri düşerken tek MEG'e sahip yakıt pilinde sıcaklık arttıkça voltaj değeri artmaktadır. Tek MEG'e sahip pilde voltaj artışı artan sıcaklıkla oksijen varlığında artan elektrokimyasal reaksiyondan dolayı beklendiği gibi olmuştur. Çift MEG'e sahip sensörde ise sıcaklık artmasına rağmen voltaj değerinin düşmesi elektrokimyasal reaksiyonun ihtiyacı olan oksijenin olmaması ve sıcaklıkla metanol geçişinin artarak katottan anota geçişin hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Çift MEG'de solüsyon katottan anota geçerek reaksiyona girdiği için bu azalış beklendiği gibi düzenli bir şekilde gerçekleşmiştir.
- Çift MEG'e sahip yakıt pilinde tüm deneysel parametrelerde toplam direnç değerlerine de bakılmış ve direnç değerlerinin düzenli olarak değiştiği belirlenmiştir. Sadece 30 °C sıcaklıkta elde edilen sonuçlarda 1 M değeri 0,5 M değerinin çok az üzerinde çıktığı gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta azalan reaksiyon kinetiği ile düşük molariteye sahip deneylerde direnç değeri değişimindeki yakın sonuçların çıkması normal olarak değerlendirilmiştir. Fakat DMYP hücrelerinin 1 Molar ve üzerinde çalıştırıldığı düşünülürse düşük sıcaklıklarda dahil tüm sıcaklık aralığında frekans ile direnç ölçümü yapılarak da metanolün konsantrasyonunun ölçülebileceği gösterilmiştir.

DMYP’de uygun katalizör seçimi, membran yapısı ve özellikleri gibi pil performansını etkileyen birçok parametre vardır. Membran proton iletkenlik değeri yüksek olması bir dezavantajı da beraberinde getirmektedir. Çünkü yüksek proton iletkenliği gözenekli bir yapı olması demektir. Bu da bir miktar metanolün anot tarafından katoda geçmesi anlamına gelmektedir. Meydana gelen bu yakıt geçişi katodun zehirlenmesini ve performansı olumsuz etkilemektedir. DMYP’de meydana gelen bu yakıt geçişi problemini ortadan kaldırmak için özel membranlar geliştirilebilir. Benzer şekilde sensör amacı ile kullanılması için özel katalizör yüklemesi yapılarak daha kararlı sensörler tasarlanabilir.

Yapılan deneylerde sensör amacı ile geliştirilen mini DMYP’lerde sabit akımda görülen voltaj değerleri sisteme ne kadar metanol konsantrasyonu girdiğini belirlemede başarılı ve umut vaat eden sonuçlar vermiştir. Aynı şekilde sensör hücrenin empedans sonuçları da alternatif bir veri kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir. Gelecekte sensörün bozulma oranları daha detaylı bir şekilde farklı hücre tasarımları ve daha uzun sürelerde kullanılarak test edilebilir. Böylece son ürün oluşturmada önemli bir kilit noktası da geçilmiş olacaktır. Kararlı, uzun ömürlü ve ucuza mal edilen bir elektrokimyasal sensör, DMYP sistemlerinin ticarileşmesinin önünde ki engellerin azaltılmasını sağlayarak bu sistemlerin alternatif bir güç kaynağı olarak piyasada daha güçlü bir şekilde yer almasını sağlayabilecektir.

KAYNAKLAR

Altınay, B., Metanol hakkında genel bilgi, *TAPDK Raporu*, Ankara, Türkiye, 15-17, 2008.

An, M.G., Mehmood, A. and Ha, H.Y., “Sensor-less control of the methanol concentration of direct methanol fuel cells at varying ambient temperatures”, *Applied Energy* 129, 104-111, 2014.

Appleby, A.J., Fuel Cells: Trends In Research And Applications, *Hemisphere Publishing Corporation*, Washington, 1987.

Authayanun, S., Im-orb, K. and Arpornwichanop, A., “A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells”, *Chinese Journal of Catalysis* 36(4), 473-483, 2015.

Bae, B., Kho, B.K., Lim, T-H., Oh, I-H., Hong, S-A. and Ha, H.Y., “Performance evaluation of passive DMFC single cells”, *Journal of Power Sources* 158(2), 1256-1261, 2006.

Baldauf, M. and Preidel, W., “Status of the development of a direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources* 84, 161-166, 1999.

Campbell, K., “Methanex Reports Higher Fourth Quarter 2020 Results”, <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2021/01/27/2165399/0/en/Methanex-Reports-Higher-Fourth-Quarter-2020-Results.html>, 22 Nisan 2021.

Carmo, M., Paganin, V.A., Rosolen, J.M. and Gonzalez, E.R., “Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes”, *Journal of Power Sources* 142, 169-176, 2005.

Chen, C.Y., Liu, D.H., Huang, C.L. and Chang, C.L., “Portable DMFC system with methanol sensor-less control”, *Journal of Power Sources* 167, 442-449, 2007.

Chen, R. and Zhao, T.S., “Mathematical modeling of a passive-feed DMFC with heat transfer effect”, *Journal of Power Sources* 152, 122-130, 2005.

Cheng, P., Ma, Z. Q. and Zhao, T.S., “A palladium-alloy deposited Nafion membrane for direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science* 215, 327-336, 2003.

Çelik, S., Doğrudan metanollu yakıt pilinde iki fazlı akışın nümerik incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *NÖHÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 27-28, 2009.

Dicks, A. and Larminie, J., Fuel cell Systems Explained, *John Wiley & Sons, Ltd*, West Sussex, İngiltere, 2000.

Doerner, S., Schultz, T., Schneider, T., Sundmacher, K. and Hauptmann, P., “Capacitive sensor for methanol concentration measurement indirect methanol fuel cells (DMFC)”, *IEEE*, Vienna, Austrai, s. 639-641, 24-27 October, 2004.

Endlund, D., Methanol Fuel Cell Systems: Advancing Towards Commercialization, *Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.*, Singapore, 2011.

Ercelik, M., Ozden, A., Devrim, Y. and Colpan, C.O., ” Investigation of Nafion based composite membranes on the performance of DMFCs”, *International Journal of Hydrogen Energy* 42(4), 2658-2668, 2017.

Financial Times, “Commodities”, <https://markets.ft.com/data/commodities>, 2 Haziran 2021.

Geng, J., Li, X., Sun, G. and Yi, B. “An alternating pulse electrochemical methanol concentration sensor for direct methanol fuel cells”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 147(2), 612–617, 2010.

Guo, J., Sun, G., Wang, Q., Wang, G., Zhou, Z., Tang, S., Jiang, L., Zhou, B. and Xin, Q., “Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells”, *Carbon* 44, 152-157, 2006.

Gwak, G., Lee, K., Ferekh, S., Lee, S. and Ju, H., “Analyzing the effects of fluctuating methanol feed concentration in active-type direct methanol fuel cell (DMFC) systems” *International Journal of Hydrogen Energy* 40(15), 5396-5407, 2015.

Heinzel, A. and Barragan, V.M., ”A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells”, *Journal Power sources* 84(1), 70-74, 1999.

Jeng, K., Huang, W., Chien, C. and Hsu, N., “A versatile electrochemical fuel sensor for direct membrane fuel cell applications”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 125(1), 278–283, 2007.

Jung, D.H., Myoung, Y-B., Cho, S-Y., Shin, D.R. and Peck, D.H., “A performance evaluation of direct methanol fuel cell using impregnated tetraethyl-orthosilicate in cross-linked polymer membrane”, *International journal of Hydrogen Energy* 26, 1263-1269, 2001.

Kamaruddin, M.Z.F., Kamarudin, S.K., Daud, W.R.W. and Masdar, M.S., “An overview of fuel management in direct methanol fuel cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24, 557-565, 2013.

Kamarudin, S.K., Achmad, F. and Daud, W.R.W., “Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34(16), 6902-6916, 2009.

Kim, H-J., Krishnan, N. N., Lee, S-Y., Hwang, S.Y., Kim, D., Jeong, K.J., Lee, J.K., Cho, E., Lee, J., Han, J., Ha, H.Y. and Lim, T-H., “Sulfonated Poly (ether sulfone) for universal polymer electrolyte fuel cell operations”, *Journal of Power Sources* 160(1), 353-358, 2006.

Kondoh, J., Tabushi, S., Matsui, Y. and Shiokawa, S., “Development of methanol sensor using a shear horizontal surface acoustic wave device for a direct methanol fuel cell”, *Sensors and Actuators B* 129, 575-580, 2008.

Kulikovskiy, A.A., “Modeling of fuel cell stacks”, *Analytical Modeling of Fuel Cells*, 193-270, 2019.

Kurtcephe, B., Tek hücreli doğrudan metanol yakıt pili geliştirilmesi ve deneysel incelenmesi, *NÖHÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 19, 2006.

Lamy, C. and Leger, L.G., Interfacial Electrochemistry, *Marcel Dekker*, New York, 48, 1999.

Lee, M.S., Sohn, J., Shim, J. and Lee, W.M., “Miniaturized electrochemical methanol sensor without gas diffusion backings”, *Sensors and Actuators B* 124, 323-328, 2007.

Lu, G., Ning, F., Wei, J., Li, Y., Bai, C., Shen, Y., Li, Y. and Zhou, X., “All-solid-state passive direct methanol fuel cells with great orientation stability and high energy density based on solid methanol fuels”, *Journal of Power Sources* 450, 227669, 2020.

Mallick, R.K. and Thombre, S.B., ” Performance of passive DMFC with expanded metal mesh current collectors”, *Electrochimica Acta* 243, 299-309, 2017.

Martinaiou, I., Videla, A.H.A.M., Weidler, N., Kübler, M., Wallace, W.D.Z., Paul, S., Wagner, S., Shahraei, A., Stark, R.W., Specchia, S. and Kramm, U.I., “Activity and degradation study of an Fe-N-C catalyst for ORR in Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)”, *Applied Catalysis B: Environmental* 262, 118217, 2020.

Methanex the power of agility, “Methanex posts regional contract methanol prices for North America, Europe and Asia”, <https://www.methanex.com/our-business/pricing>, 2 Haziran 2021.

Oedegaard A., “Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions”, *Journal of Power Sources* 157, 244–252, 2006.

Öztorul, A., Doğrudan metanol yakıt pilinde iki fazlı akışın deneysel olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **NÖHÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, Niğde, s. 31-32, 2009.

Schröder, A., Wippermann, K., Lehnert, W., Stolten, D., Sanders, T., Baumhöfer, T., Sanders, T., Baumhöfer, T., Kardjilov, N., Hilger, A., Banhart, J. and Manke, I., “The influence of gas diffusion layer wettability on direct methanol fuel cell performance: a combined local current distribution and high resolution neutron radiography study”, *Journal of Power Sources* 195(15), 4765–4771, 2010.

Scott, K., Taama, W. and Cruickshank, J., “Performance of a direct methanol fuel cell”, *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 289-297, 1998.

SFC Energy, “SFC JENNY series”, <https://www.sfc-defense.com/en/products/jenny/>, 22 Nisan 2021.

Shao, Z-G., Lin, W-F., Zhu, F., Christensen, P. A., Zhang, H. And Yi, B., “A tubular direct methanol fuel cell with Ti mesh anode”, *Journal of Power Sources* 160(2), 1003-1008, 2006.

Shimizu, T., Momma, T., Mohamedi, M., Osaka, T. and Sarangapani, S., “Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications”, *Journal of Power Sources* 137, 277-283, 2004.

Sun, W., Sun, G., Yang, W., Yang, S. and Xin, Q., “A methanol concentration sensor using twin membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells”, *International Journal of Electrochemical Science* 1, 160-170, 2006.

Sun, W., Zhang, W., Su, H., Leung, P., Xing, L., Xu, L., Yang, C. and Xu, Q., “Improving cell performance and alleviating performance degradation by constructing a novel structure of membrane electrode assembly (MEA) of DMFCs”, *International Journal of Hydrogen Energy* 44(60), 32231-32239, 2019.

Sung, C.C., Tseng, Y.L., Chiang, Y.F. and Chen, C.Y., “Evaluation of ultrasonic sensing of methanol concentration for direct methanol fuel cell”, *Sensors and Actuators A: Physical* 161(1-2), 101-107, 2010.

Sunitha, M., Durgadevi, N., Sathish, A. and Ramachandran, T., “Performance evaluation of nickel as anode catalyst for DMFC in acidic and alkaline medium”, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 46(5), 592-599, 2018.

Wang, J.T., Wasmus, S. and Savinell, R.F., “Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in a direct methanol fuel cell”, *The Electrochemical Society* 143, 1233-1239, 1996.

Wang, Y., Zheng, L., Han, G., Lu, L., Wang, M., Li, J. and Wang, X., “A novel multi-porous and hydrophilic anode diffusion layer for DMFC”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(33), 19132-19139, 2014.

Wei, Y., Matar, S., Shen, L., Zhang, X., Guo, Z., Zhu, H. and Liu, H., ” A novel membrane for DMFC – Na₂Ti₃O₇ Nanotubes/Nafion® composite membrane: Performances studies”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(2), 1857-1864, 2012.

Xia, Z., Zhang, X., Sun, H., Wang, S. and Sun, G., “Recent advances in multi-scale design and construction of materials for direct methanol fuel cells”, *Nano Energy* 65, 104048, 2019.

Xie, C., Bostaph, J. and Pavio, J., “Development of a 2 W direct methanol fuel cell power source” *Journal of Power Sources* 136, 55–65, 2004.

Xiong, L. and Manthiram, A., “Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells”, *Solid State Ionics* 176, 385-392, 2005.

Xu, W., Lu, T., Liu, C. and Xing, W., “Low methanol permeable composite Nafion/silica/PWA membranes for low temperature direct methanol fuel cells”, *Electrochimica Acta* 50, 3280-3285, 2005.

Yan, L., Liao, J., Feng, L., Zhao, X., Liang, L., Xing, W. and Liu, C., “Developing and performance measurements for a novel miniaturized electrochemical methanol sensor”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 688, 49-52, 2013.

Yıldızbilir, F., Yakıt pili ile elektrik enerjisi üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 23-24, 2006.

Zhang, R., Kunz, R. and Fenton, J.M., “Development of Methanol Evaporation Plate to Reduce Methanol Crossover in a DMFC”, *Department of Chemical Engineering University of Connecticut*, USA, 10 March, 2004.

Ziegler, J.G. and Nichols, N.B., “Optimum settings for automatic controllers”, *Trans ASME* 64, 759–768, 1942.

ÖZ GEÇMİŞ

Nurullah ÇUHADAR tarihinde’da doğdu. İlk orta ve lise öğretimini’da tamamladı. yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden’de mezun oldu. yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Bilim dalındaki ilgi alanı yakıt pilleridir.



