

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİNDE ISI VE
SU YÖNETİMİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mak. Yük. Müh. Merthan BENLİ

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ
Enstitü Bilim Dalı : ENERJİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. İmdat Taymaz

Haziran 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİNDE ISI VE
SU YÖNETİMİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

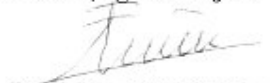
Mak. Yük. Müh. Merthan BENLİ

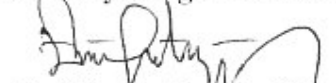
Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

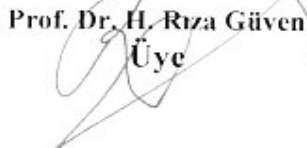
Enstitü Bilim Dalı : ENERJİ

Bu tez 15 / 06 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. İmdat Taymaz
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Fethi Halıcı
Üye


Prof. Dr. Emin Gündoğar
Üye


Prof. Dr. H. Rıza Güven
Üye


Prof. Dr. Salim Özcelik
Üye

TEŞEKKÜR

Her zaman her konuda engin tecrübesi, deneyimi ve hoşgörüsü ile beni yalnız bırakmayan, bilimsel çalışma tekniğini öğrendiğim değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. İmdat Taymaz'a sonsuz teşekkür ederim. Bu çalışmanın ortaya çıkmasında gösterdiği ilgi ve değerli katkılarından dolayı sayın eş danışmanım Doç. Dr. Fehmi Akgün'e şükranlarımı sunarım. Araştırma ve çalışmalarımnda katkıda bulunan ve yön gösteren İsmail Bican'a ve Emin Okumuş'a, deneysel düzeneğin kurulup deneylerin yapılmasında değerli desteğini esirgemeyen Osman Okur'a ve tüm TÜBİTAK Enerji Enstitüsü, Yakıt Pili Laboratuvarı çalışanlarına sonsuz teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca verdiğim tüm kararlarda beni sabırla destekleyen, attığım her adımda yanımda olan, gurur duyan ve bu uğraşta en az benim kadar heyecan duyan ve yorulan, babam Nazım Benli'ye, annem Eser Benli'ye ve ablam Manolya Benli'ye sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
BÖLÜM 3.	
YAKIT PİLLERİ.....	10
3.1. Yakıt Pillerinin Bileşenleri	12
3.1.1. Gaz kanalları.....	13
3.1.2. Gaz difüzyon tabakaları.....	14
3.1.3. Katalizör tabakaları.....	14
3.1.4. Membran.....	14
3.2. Yakıt Pillerinin Çeşitleri	15
3.2.1. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP).....	16
3.2.2. Fosforik asit yakıt pili (FAYP).....	18
3.2.3. Katı oksit yakıt pili (KOYP).....	20
3.2.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP).....	21

3.2.5. Alkali yakıt pilleri (AYP).....	23
--	----

BÖLÜM 4.

DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİ.....	25
4.1. DMYP'lerin Tarihsel Gelişimi.....	25
4.2. DMYP'lerin PEMYP ile Karşılaştırılması.....	26
4.3. DMYP'lerin İncelenmesi.....	27
4.3.1. DMYP'lerdeki kimyasal olaylar.....	29
4.3.2. DMYP'lerde anot reaksiyonları.....	30
4.3.3. DMYP'lerde anot yakıt beslemesi	31
4.3.4. DMYP'lerde anot katalizörü.....	32
4.3.5. DMYP'lerde yakıt geçişi.....	33
4.3.6. DMYP'lerde yakıt geçişini azaltacak uygulamalar.....	33
4.3.7. DMYP'lerde yakıt geçiş tekniklerindeki gelişmeler.....	34
4.3.8. DMYP'lerde katot reaksiyonları ve katalizörler.....	34
4.3.9. DMYP'lerdeki membrane.....	35
4.3.10. DMYP'lerde hücre voltajı.....	35
4.3.11. DMYP'lerin teknik problemleri.....	36
4.3.12. DMYP uygulamaları.....	37
4.3.13. Metanol.....	38
4.3.14. Metanolün hidrojen ile karşılaştırılması.....	39
4.3.15. Metanolün hidrojene dönüştürülmesi.....	40

BÖLÜM 5.

DMYP'LERDE ISI VE SU YÖNETİMİ.....	41
5.1. DMYP'lerde Su Yönetimi.....	41
5.2. DMYP'lerde Isı Yönetimi.....	42
5.3. DMYP'lerde Isı ve Su Yönetiminin İncelenmesi.....	43
5.4. DMYP'nin Üç Boyutlu Modellenmesi.....	43
5.4.1. Kütle korunum eşitlikleri.....	44
5.4.2. Momentum eşitlikleri.....	44
5.4.3. Genel korunum eşitlikleri.....	45
5.4.4. Elektrokimyasal kinetikler.....	47

5.4.5. DMYP'nin katı modeli.....	47
5.4.6. Nümerik çözüm.....	50
5.4.7. Model sonuçları ve yorumlar.....	51
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	61
6.1. DMYP Test Hücresi.....	61
6.2. DMYP Deney Düzenegi..	63
6.3. DMYP Deney Parametreleri.....	65
6.4. Deney Sisteminin Optimizasyonu ve Yüzey Cevap Yöntemi.....	66
6.4.1. Deneysel verilerden matematiksel modelin geliştirilmesi.....	67
6.4.2. Model katsayılarının hesaplanması.....	69
6.4.3. Yüzey cevap yönteminde model seçilmesi.....	72
6.4.4. Sayısal optimizasyon.....	72
6.4.5. Yakıt pili çalışma ortamı optimizasyonu.....	90
6.5. DMYP Deneylerinin Hata Analizi.....	113
6.5.1. Sıcaklık ölçümünden kaynaklanan hatalar.....	113
6.5.2. Debi ölçümünden kaynaklanan hatalar.....	114
6.5.3. Ölçülen değerlerden kaynaklanan toplam hatalar.....	114
6.5.4. Toplam hataların analitik ifadeleri.....	115
BÖLÜM 7.	
MODELLEME İLE DENEY SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI.....	116
BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	120
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	129

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C	: Molar konsantrasyon
D	: Kütle yayılım katsayısı, m^2/s
F	: Faraday sabiti
i	: Akım
j	: Hacimsel transfer katsayısı
K	: Bağımsız değişken sayısı
M	: Moleküler ağırlık
N	: Deney sayısı
P	: Basınç, N/m^2
R	: Temas direnci
S	: Kaynak terimi, kg/m^3s
\vec{u}	: Hız vektörü, m/s
Y	: Kütle karışım kesri
ε	: Porozite
α	: Transfer katsayısı
ϕ	: Elektrolit potansiyali, V
σ	: Elektriksel iletkenlik, $1/\Omega m$
γ	: Reaksiyon sırası
η	: Aşırı potansiyeller, V
μ	: Viskozite, kg/ms
ρ	: Yoğunluk, kg/m^3
β	: Regresyon katsayısı
ξ	: Bağımsız değişken
e	: Deneysel hata

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Tek bir yakıt pili hücresinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 3.2.	Yakıt pili hücresi.....	13
Şekil 3.3.	Polimer elektrolit membran yakıt pili.....	16
Şekil 3.4.	Fosforik asit yakıt pilinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.5.	Katı oksit yakıt pili.....	20
Şekil 3.6.	Erimiş karbonat yakıt pili.....	22
Şekil 3.7.	Alkali yakıt pili.....	23
Şekil 4.1.	Ortam şartları altındaki PEMYP ile DMYP'nin voltaj/akım yoğunluğu karakteristiklerinin karşılaştırılması.....	27
Şekil 4.2.	Doğrudan metanol yakıt pili hücre şeması.....	28
Şekil 4.3.	Doğrudan metanol yakıt pili anodunda gerçekleşen metanolün oksidasyon basamakları.....	30
Şekil 4.4.	Doğrudan metanol yakıt pili sistemi.....	32
Şekil 5.1.	DMYP hücresinin analizinde kullanılacak hacim.....	48
Şekil 5.2.	DMYP hücresinin analizinde kullanılacak hacmin boyutları.....	49
Şekil 5.3.	Analizi yapılan hacmin sonlu elemanlara ayrılması.....	49
Şekil 5.4.	Analizi yapılan hacmin sonlu elemanlara ayrılmış hali.....	50
Şekil 5.5.	Modelleme programının akış şeması.....	51
Şekil 5.6.	DMYP'lerde hücre performansının metanol konsantrasyonuna göre değişimi.....	53
Şekil 5.7.	Eksenlerin akış kanalları üzerindeki konumları.....	54
Şekil 5.8.	Metanol konsantrasyonunun anot gaz difüzyon tabakasında ve akış kanalındaki durumu.....	55
Şekil 5.9.	Metanol konsantrasyonunun üç farklı anot bölgesindeki durumu.....	56
Şekil 5.10.	Metanol konsantrasyonunun anot akış kanalı boyunca değişimi.....	57
Şekil 5.11.	Oksijen konsantrasyonunun katot akış kanalında ve gaz difüzyon	

tabakasındaki durumu.....	58
Şekil 5.12. Oksijen konsantrasyonun üç farklı katot bölgesindeki durumu.....	59
Şekil 5.13. Oksijen konsantrasyonun katot akış kanalı boyunca değişimi.....	60
Şekil 6.1. DMYP hücresinin analizinde kullanılacak hacmin boyutları.....	61
Şekil 6.2. Deneilerde kullanılan doğrudan metanol yakıt pili hücresi.....	62
Şekil 6.3. Gaz kanalları.....	62
Şekil 6.4. Membran elektrot grubu.....	63
Şekil 6.5. Doğrudan metanol yakıt pili test düzeneği şematik resmi.....	64
Şekil 6.6. Doğrudan metanol yakıt pili test düzeneği.....	65
Şekil 6.7. Yakıt pili hücresinin zamana bağlı güç ve akım yoğunluğunun değişimi.....	75
Şekil 6.8. Deneiler için baz alınan saatteki voltaj ve güç değerlerinin akıma göre değişimi.....	75
Şekil 6.9. Deneiler sonuçları ile model sonuçlarının karşılaştırılması.....	79
Şekil 6.10. Yakıt ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	80
Şekil 6.11. Nemlendirme ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	81
Şekil 6.12. Oksijen debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	82
Şekil 6.13. Metanol debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	83
Şekil 6.14. Nemlendirme ve yakıt sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	84
Şekil 6.15. Oksijen debisi ve yakıt sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	85
Şekil 6.16. Metanol debisi ve yakıt sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	86
Şekil 6.17. Oksijen debisi ve nemlendirme sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	87
Şekil 6.18. Metanol debisi ve nemlendirme sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	88
Şekil 6.19. Metanol debisi ve oksijen debisinin akım üzerindeki etkisi.....	89
Şekil 6.20. Pil sıcaklığı ve yakıt sıcaklığının maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	92
Şekil 6.21. Pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	93
Şekil 6.22. Pil sıcaklığı ve oksijen debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	94

Şekil 6.23. Pil sıcaklığı ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	95
Şekil 6.24. Yakıt sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	96
Şekil 6.25. Yakıt sıcaklığı ve oksijen debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	97
Şekil 6.26. Yakıt sıcaklığı ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	98
Şekil 6.27. Nemlendirme sıcaklığı ve oksijen debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	99
Şekil 6.28. Nemlendirme sıcaklığı ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	100
Şekil 6.29. Oksijen debisi ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	101
Şekil 6.30. Pil sıcaklığı ve yakıt sıcaklığının optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	103
Şekil 6.31. Pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	104
Şekil 6.32. Pil sıcaklığı ve oksijen debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	105
Şekil 6.33. Pil sıcaklığı ve metanol debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	106
Şekil 6.34. Yakıt sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	107
Şekil 6.35. Yakıt sıcaklığı ve oksijen debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	108
Şekil 6.36. Yakıt sıcaklığı ve metanol debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	109
Şekil 6.37. Nemlendirme sıcaklığı ve oksijen debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	110
Şekil 6.38. Nemlendirme sıcaklığı ve metanol debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi.....	111
Şekil 6.39. Oksijen debisi ve metanol debisinin optimum noktada akım	

	üzerindeki etkisi.....	112
Şekil 7.1.	DMYP'lerin modelleme ve deneylerle elde edilen performans verilerinin karşılaştırılması.....	116
Şekil 7.2.	DMYP'lerin modelleme ve deneylerle elde edilen maksimum performans verilerinin karşılaştırılması.....	117
Şekil 7.3.	DMYP'lerin modelleme ve deneylerle elde edilen minimum performans verilerinin karşılaştırılması.....	118
Şekil 7.4.	DMYP'lerin farklı çalışma koşullarındaki modelleme ve deneylerle elde edilen performans verilerinin karşılaştırılması....	119

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar.....	15
Tablo 4.1.	Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	38
Tablo 4.2.	Metanolün ve hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	39
Tablo 5.1.	Modelleme çalışmasında kullanılan değerler.....	52
Tablo 5.2.	Akış kanalı üzerinde seçilen eksenlerin konumları.....	54
Tablo 6.1.	Deneysel tasarım sonuçları.....	70
Tablo 6.2.	Bağımlı ve bağımsız değişken ve değişim aralıkları.....	76
Tablo 6.3.	Deney düzeni.....	76
Tablo 6.4.	Model istatistiklerinin zeti.....	78
Tablo 6.5.	Maliyetten bağımsız maksimum akım değerini verecek ortam koşulları.....	91
Tablo 6.6.	Maliyetten bağımsız maksimum akım değerini verecek farklı optimum noktalar.....	91
Tablo 6.7.	Minimum işletme maliyetiyle maksimum akım değerini verecek ortam koşulları.....	101
Tablo 6.8.	Minimum işletme maliyetiyle maksimum akım değerini verecek farklı optimum noktalar.....	102
Tablo 6.9.	Deneylerde yapılan hataların toplamı.....	115

ÖZET

Anahtar kelimeler: Metanol, doğrudan metanol yakıt pilleri

Doğrudan metanol yakıt pillerinde (DMYP) meydana gelen metanol, su ve ısı taşınımı olayları hücrenin performansını etkilemektedir. Bu sebeple DMYP'lerde ısı ve su yönetimi önem arz etmektedir. DMYP'lerde ısı ve su yönetimi, metanol konsantrasyonu, yakıt debisi, oksijen debisi, pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı ve oksijen nemlendirme sıcaklıkları kontrol altında tutularak sağlanabilmektedir. Geliştirilen matematiksel model yardımıyla metanol konsantrasyonunun DMYP'nin performansına olan etkisi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışma ile pil sıcaklığının, metanol sıcaklığının, nemlendirme sıcaklığının, metanol debisinin ve oksijen debisinin akım değeri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda en iyi performans, 2M'lık konsantrasyon değerinde elde edilmiştir. Düşük konsantrasyon değerlerinde sisteme yeteri kadar metanol sağlanamadığından istenilen performansa ulaşılamamıştır. Metanol konsantrasyonunun gerektiğinden fazla bir değerde olması ise, hücre performansını önemli ölçüde düşürmüştür. Model sonuçları, deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, kabul edilebilir sınırlar içerisinde bir sapma görülmüştür.

Deneysel çalışma sonucunda sıcaklığın DMYP'nin performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Artan sıcaklık, sistemin performansının artmasını sağlamıştır. Ancak belirli bir değerin üzerindeki sıcaklıklarda ise performansta kayıplar meydana gelmiştir. Metanol debisi arttıkça, anot tarafından katot tarafına istenilmeyen metanol geçişinin artması ve buna bağlı olarak lokal kısa devrelerin artmasıyla, akım değerinin düştüğü görülmüştür. Artan oksijen debisi ile, akım değerinde azalma görülmüştür. Ancak oksijen debisi belirli bir değeri geçtikten sonra ise, sistemde biriken suyun dışarı atılması sağlandığından akım değerinde artış meydana gelmiştir.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF HEAT AND WATER MANAGEMENT IN DIRECT METHANOL FUEL CELLS

SUMMARY

Key Words: Methanol, Direct Methanol Fuel Cells

Transportation of methanol, water and heat events affects the performance of the cell in direct methanol fuel cells. For that reason heat and water management is an important issue in direct methanol fuel cells. The heat and water management can be provided by keeping the methanol concentration, fuel flow rate, oxygen flow rate, cell temperature, fuel temperature and humidification temperature of oxygen under control. By the help of the mathematical model developed, the affect of methanol concentration on direct methanol fuel cell can be examined. The effects of fuel flow rate, oxygen flow rate, cell temperature, fuel temperature and humidification temperature of oxygen on current value is examined by the experimental study done.

It is found that 2M methanol concentration value gives best performance by the help of modeling study. At low methanol concentration values, as the system did not have enough methanol, the expected performance couldn't be observed. Though, the high methanol concentration values decreases cell performance crucially because of methanol crossover. When the modeling results were compared with the experimental results, an acceptable deviation was seen.

It is found that temperature has an important affect on the performance of direct methanol fuel cell by the results of experimental study. The increasing temperature increases the performance of the system increases. Even though after exceeding a definite temperature cell performance decreases. When methanol flow rate increases, It is seen that as a result of undesired methanol passing from anode to cathode side, the short circuits increase and the current value decreases. It is seen that when oxygen flow rate increases, current value decreases. But, after the oxygen flow rate value exceeds a definite value, as the collected water was exported from the system, an increase in current value was observed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada enerji perspektifinin yavaş yavaş değiştiği günümüzde, birincil enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ile petrole olan bağımlılığın azaltılması hedeflenmektedir. İşte bu noktada, geleceğin enerji kaynağı olarak görülen hidrojen ve ondan elektrik üretimini sağlayan yakıt pilleri kurtarıcı olarak görülmektedir. Aslında hidrojeni içten yanmalı motorlarda direkt olarak yakarak enerji elde etmekte mümkündür. Ancak sistem veriminin düşük olması sebebiyle bu yöntem tercih edilmemektedir. Bunun yerine sistem verimleri daha yüksek değerlere ulaşan yakıt pilleri tercih edilmektedir. Yakıt pilleri, çeşitli kaynaklardan bir yakıt dönüştürücü yardımıyla elde edilen hidrojenin veya bir depolama ünitesinde bulunan hidrojenin doğrudan oksijen ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucunda elektrik üretilen cihazlardır. Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece elektrik enerjisi üretebilmektedirler. Çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlarına göre daha yüksek dönüşümle enerji üretmeleri gibi avantajlarıyla öne çıkan yakıt pillerinin son yıllarda ticari üretimi için çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Yakıt pillerinde direkt olarak hidrojen kullanımı durumunda çok yüksek verimler elde edilmektedir. Buna rağmen hidrojen gazının hacimsel enerji yoğunluğunun çok düşük olması, bu gazın küçük elektronik cihazlarda kullanımını zorlaştırmaktadır. Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir yakıt olsa da bu enerjiyi kontrol etmek güçtür. Metanolün en önemli özelliği ise direkt yakıt olarak doğrudan metanol yakıt pillerinde (DMYP) kullanılabilmesidir. Metanolün atmosferik koşullarda sıvı halde olması ve yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olması, hidrojenin depolama problemlerini ortadan kaldırmakta ve yakıt pillerinin uygulama alanlarının artmasını sağlamaktadır. Metanol kolaylıkla ulaşılabilen, düşük maliyetli sıvı bir yakıt olup benzine çok yakın bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Kullanım kolaylığı ve sisteme çok hızlı bir şekilde tekrar kazandırılması gibi avantajlara sahip olan metanol

yakıt pillerinde kullanıldığı takdirde sistemin ağırlığının önemli ölçüde azalmasını sağlamaktadır.

Hidrojene kıyasla metanolun en önemli problemi güvenilirliğidir. Yüksek konsantrasyonlarda metanol canlılarda öldürücü etki göstermektedir. Fakat yakıt pillerinde metanol tamamen çevreden izole edildiği için bu problemin riski önemli ölçüde giderilmiştir. Başka bir problem ise doğrudan metanol yakıt pillerinin, yakıt anot reaksiyonlarının hidrojene göre daha yavaş gerçekleşmesidir. Çünkü hidrojen oksidasyonuna göre metanol oksidasyonu çok daha karmaşık bir reaksiyon olduğundan dolayı yavaş ilerler. Bu da yakıt pilinde çok daha düşük bir güç çıktısı ile sonuçlanmaktadır. DMYP'ler, hidrojen kullanan yakıt pilleriyle kıyaslandığında görülen ikinci büyük problem ise yakıt geçişidir. DMYP'lerde en uygun elektrolit tipi olan PEM elektrolit kullanılmaktadır. Su ile kolaylıkla karışabilen metanol, PEM elektrolitin metanolu kolaylıkla emebilme özelliği sayesinde anottan kotoda geçiş yapmaktadır. Bu durum da açık devre voltajını düşürmekte ve yakıt pili performansını olumsuz etkilemektedir.

Bahsedilen bu problemlerin birçoğunun çözümü DMYP sistemi içerisinde ısı ve su yönetiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesiyle sağlanabilecektir. Bu çalışmada önce sistemin 3 boyutlu bir modeli hazırlanmış ve bu model sayesinde testler yapılmıştır. Yapılan testler ile deney parametrelerinin azaltılması hedeflenmiştir. Daha sonra yapılan test hücresi ve test sistemi ile deneysel çalışma tamamlanmıştır.

DMYP'ler, geliştirilebildikleri takdirde motorlu araçlar gibi yüksek güç uygulamaları içeren mobil yakıt pili uygulamalarında da kullanılabilir. Ancak ilk uygulamaların, yüksek enerji yoğunluğuna karşın daha az güç yoğunluğu gerektiren taşınabilir elektronik cihazlar olması beklenmektedir. Bu uygulamalara en iyi örnekler mobil telefonlar, yüksek özellikli dijital sistemler, dizüstü bilgisayarlar ya da dijital kameralardır. Kolay bir şekilde biraz metanol akıtılmasıyla çok hızlı bir şekilde şarj edilebilecek olan DMYP'ler aslında lityum-iyon pillerinin en iyi rakibidir.

DMYP uygulamalarının performansı çalışma parametreleriyle doğrudan ilgilidir. Çalışma parametrelerinin en önemlileri ise metanol konsantrasyonu, yakıt debisi, oksijen debisi, pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı ve oksijen nemlendirme sıcaklıklarıdır. Bu değerlerin kontrol altında tutularak DMYP'lerin performansının incelenmesi konularında literatürde yeteri kadar çalışma bulunmamaktadır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Şu an için DMYP uygulamalarının cep telefonu ve dizüstü bilgisayarlar gibi ortam sıcaklığında çalışan taşınabilir cihazlar ile sınırlı olmasından dolayı DMYP'ler için olan performans beklentileri de bu ortamlar için geçerlidir. Çalışma ortamının performansı etkileyen bir parametre olması sebebiyle, DMYP'lerin çeşitli çalışma koşullarında performansını ölçen birçok çalışma mevcuttur. Ge ve ark. [1] yakıt pilin çalışma sıcaklığının, metanol konsantrasyonunun, anot ve katot debilerinin ve katot nemlendirmesinin DMYP'nin performansına olan etkilerini incelemiştir. Bu çalışmanın sonucunda katot nemlendirmesi haricindeki tüm çalışma parametrelerinin DMYP'nin performansında önemli etkilerinin olduğu ortaya çıkmıştır. Jung ve ark. [2], 60°C ile 120°C arasında değişen çalışma sıcaklıklarında ve 0.5M ile 4.0M arasında değişen metanol konsantrasyonlarında tek hücreli DMYP'nin performansındaki değişimi incelemiştir. Sonuçlar artan sıcaklıkla beraber performansın arttığını ve optimum metanol konsantrasyonunun yaklaşık 2.5M olduğunu göstermektedir. K. Scott ve ark. [3], metanol konsantrasyonunun, metanol debisinin ve hava basıncının küçük ölçekli DMYP'nin performansına değişken akım yüklerindeki etkilerini incelemiştir. Sonuçlar elektrot kinetiklerinin ve kütle transferinin etkileşiminin DMYP'nin dinamik performansında etkili olduğunu göstermektedir.

Surampidi ve ark. [4], sıcaklığın ve metanol konsantrasyonunun sıvı beslemeli DMYP'ye olan etkilerini incelemiştir. Sıcaklık, 30°C, 60°C ve 90°C iken ve metanol konsantrasyonu 0.5M, 2.0M ve 4.0M iken testler yapılmıştır. Sıcaklıktaki artışla beraber hücre performansında hissedilir bir artış meydana gelmiştir. En yüksek voltaj değeri ise 2M'lık metanol konsantrasyonu değerinde elde edilmiştir. Oedegaard [5], DMYP'nin çalışma sıcaklığını oda sıcaklığı ile 80°C arasında değiştirerek performansını ölçmüştür. Sıcaklığın artmasıyla anot ve katot bölgelerinin kinetik enerjileri artmıştır. Ancak katot bölgesine su ve metanol geçişi

hızlanmıştır. Katot bölgesine geçen metanolün tamamına yakınının su ve CO₂'e dönüştüğü gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta metanol geçişinin hücre performansını önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir.

Argyropoulos ve ark. [6] DMYP yığını için tek boyutlu termal model geliştirmişlerdir. Bu termal enerji modeli diferansiyel termal enerji koruma denklemleriyle gerçekleştirilmiştir. Bu model çift kutuplu düzene sahip birçok hücreden oluşan DMYP'nin termal davranışlarının önceden anlaşılabilmesi için geliştirilmiştir. Bu model, metanol ve oksijen giriş sıcaklıkları, akış oranı ve basıncı, akım yoğunluğu gibi çalışma parametrelerine ve aktif alan, malzeme özellikleri ve geometrisi gibi bileşenlerden oluşan sistem dizaynına, yığın boyunca oluşan sıcaklık profiline ve hücre yığını içindeki değişik komponentlerin etkileşimine, değer biçilmesine yardımcı olmaktadır. Model sayesinde yakıt pili dizayn edecek kişilerin, yalıtım gereksinimlerini, harici ekipman büyüklüklerini ve gerekli termal tepkileri önceden tahmin edebilmeleri hedeflenmiştir. Ayrıca bu model yardımıyla [7] 272cm² lik alana sahip 25 büyük hücreden oluşan DMYP yığınının termal davranışları incelenmiştir. Yığın boyunca sıcaklık profilleri çıkartılmıştır. Sıcaklık gradyeni, akım yoğunluğu, akış oranı ve basıncı gibi çalışma parametrelerinin yığın üzerindeki sıcaklık profiline etkileri incelenmiştir. Ek olarak ısı yönetiminin geliştirilmesi sağlanmıştır. Sistematik parametrelerin sayısındaki değişim, aktif ve korumasız alandaki değişim ve değişik komponentlerin fiziksel özelliklerindeki etkileşim incelenmiştir.

Shao ve ark. [8] akım toplama ve yakıt dağıtımı için kullanılan titanyum ızgara, katot difüzyon ve katalizör tabakası, Nafion membran ve PtRu/Ti anot katalizöründen oluşan silindirik tek hücreli DMYP geliştirmişlerdir. Testler sonucunda membrandaki Nafion oranı ve elektrolit içerisindeki metanol konsantrasyonunun pil performansını önemli ölçüde etkilediği ortaya çıkmıştır. Ayrıca 72 saat süren dayanıklılık testi yapılarak zamana göre performanstaki değişim incelenmiştir. Bu test sonrasında pil performansında kabul edilebilir bir azalma meydana geldiğinden sistemin, küçük güç gereksinimi duyan elektronik cihazlar için kullanılabileceği belirtilmiştir.

Bae ve ark. [9], yaptıkları deneysel çalışma ile metanol konsantrasyonunun, elektrotlardaki katalizör yükünün, yakıt ve hava sağlama yöntemlerinin bir pasif doğrudan metanol yakıt pili performansına etkilerini ve zamanla bu performanstaki görülen değişimi incelemişlerdir. 5M metanol solüsyonu ve her iki elektrotta 8mgr/cm^2 katalizör yükü kullanarak tek hücreli DMYP'den 45mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Ayrıca pasif pilde katot üzerinden hava üflemenin pil sıcaklığını düşürdüğü için pil performansını olumsuz etkilediğini görmüşlerdir. Uzun süreli çalışma şartlarında sisteme kompresörle hava besleme yerine pompa ile metanol beslemesinin performans üzerinde daha etkin olduğu gözlenmiştir.

R. Chen, ve ark. [10], pasif beslemeli DMYP'nin ısı transferi etkileriyle matematiksel modellenmesi üzerine çalışmışlardır. Harici yakıt pompası ve gaz üfleyici olmadan yapılan modellemede ısı ve kütle transferi denklemleri elektrokimyasal denklemlerle birlikte kullanılmıştır. Farklı metanol konsantrasyonları için testler yapmışlardır. Artan metanol konsantrasyonuyla elde edilen gücün arttığını gözlemlemişlerdir. Bunda da ekzotermik reaksiyonlar ve çalışma sıcaklığının önemli bir etken olduğunu ispatlamışlardır.

Shimizu ve ark. [11] DMYP'lerin dizaynı, üretimi ve performansı üzerine çalışmışlardır. Oda sıcaklığında çalışan pasif bir doğrudan metanol yakıt pili geliştirmişlerdir. Bu sistemde oksijen dış ortamdan, metanol ise yakıt tankından sağlanmaktadır. Sistem 0.5M ile 4M metanol konsantrasyonunda denenmiş ve 4M metanol konsantrasyonunda 11mW/cm^2 enerji yoğunluğuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak 36cm^2 aktif alana sahip bu prototipin cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir iletişim sistemlerinde kullanılabileceği ifade edilmiştir.

V.B. Oliveira, ve ark. [12], DMYP'yi bir boyutlu modelleyerek ısı ve kütle transferinin etkilerini incelemişlerdir. Bunun için elektrokimyasal denklemleri de içeren bir boyutlu ve kararlı bir model hazırlanmışlardır. Katot ve anottaki metanol geçişi, hücre üzerindeki sıcaklık profili ve su dengesi modellemenin çıktıkları olmuştur. Model metanol ve su geçişinde, akım yoğunluğunun ve metanol besleme konsantrasyonunun etkilerini önceden belirlemede yarar sağlamıştır.

Jiabin Ge, ve ark. [13], DMYP'deki çift fazlı akışın, üç boyutlu modellenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Model, membran, iki katalizör katmanı, iki difüzyon katmanı ve iki kanaldan oluşmaktadır. Kanal, difüzyon katmanı ve katalizör katmanını içeren anot bölgesinde, sıvı ve gaz fazları hesaba katılmıştır. Katot tarafında ise difüzyon katmanı ve katalizör katmanında çift fazlı akış, kanalda ise tek fazlı akışa göre hesaplamalar yapılmıştır. Anot ve katot tarafındaki elektrokimyasal denklemlerin çözümünde Tafel eşitlikleri kullanılmıştır. Modellemenin sonucu olarak anot difüzyon katmanının geçirgenliğinin DMYP'nin performansında önemli role sahip olduğu görülmüştür.

Fuqiang Liu, ve ark. [14], anot difüzyon tabakasının, su ve metanol geçişindeki etkilerini incelemişlerdir. DMYP'deki su geçişini azaltmak için çeşitli anot difüzyon tabakalarını deneysel olarak test etmişlerdir. DMYP'nin anot tarafındaki su geçişini ve doygunluğuna, anot difüzyon tabakasının etkilerini gözlemleyebilmek için iki fazlı akışı modellemişlerdir. Su geçişine veya taşınım katsayısına anot mikrogeçirgen katmanının ıslanabilirliğinin etkisi olduğunu görmüşlerdir.

Jeremy Rice, ve ark. [15], DMYP'nin, geçici, çok fazlı ve çok bileşenli modellenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu model su ve yakıt yönetiminde önemli bir etkiye sahip olan buharlaşma etkilerini de içermektedir. Fazlar arasındaki kararsızlık etkilerinin gözlenebileceği şekilde buharlaşma/yoğuşma oranı formüle edilmiştir. Anot ve katot katalizör katmanları, membran, katalizör ve gaz difüzyon katmanları elektrik potansiyelleri ile birlikte modellenmiştir. Sonuçlar termal yönetim sisteminin yapılabilirliğini göstermekte ve konu ile ilgili taşınım olaylarını açıklamaktadır.

Z. Guo ve ark. [16], ısı ve su yönetimini gerçekleştiren yardımcı sistemi, yakıt hücresi yığını ve yakıt tankını içeren minyatür DMYP'yi sunmuşlardır. Bu çalışmada, ısı ve su yönetimi sistemi, yakıt depolaması ve taşınması, sisteme hava girişi, su yönetimi, CO₂ salınımı ve ısı yönetimini pasif yaklaşım ile değerlendirmiştir. Toplam 1.56Wh enerji veren prototipi, içerisinde 5.1gr temiz metanol içeren yakıt kartuşu ile 18 saat süreyle kesintisiz olarak başarılı bir şekilde çalıştırmışlardır.

V. Danilov ve ark. [17], DMYP'lerde gaz ve akım yayılımının hesaplamalı akışkanlar dinamiği ile modellenmesini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen iki fazlı akış modeli, arayüzdeki kütle transferini ampirik bağıntılar olmadan hesaplayan bir temel modeli içermektedir. DMYP'nin yatay kanalların simülasyon sonuçları literatürde daha önce açıklanan kabarcıklı akışla aynı yönde olmuştur. Akım giriş hızındaki artışın anot kanallarının çıkışındaki gaz doygunluğunda azalmaya yol açtığını bulmuşlardır. Mevcut çalışma, DMYP'lerde gaz ve akım yayılımının paralel akış alanı dizaynı ile modellenmesine hesaplamalı akışkanlar dinamiği ile yapılan uygulamalı bir örnek olmuştur. Geliştirilmiş çift fazlı akış modeli ile yapılan modelin sonuçları, paralel kanallar içeren şeffaf DMYP'nin deneysel gözlemine açıklama getirmiştir. Geliştirilen üç boyutlu hesaplamalı akışkanlar dinamiği modeli konuyla ilgili tüm düşünceleri içermekte ve DMYP'deki gaz yönetimi açısından önem taşımaktadır.

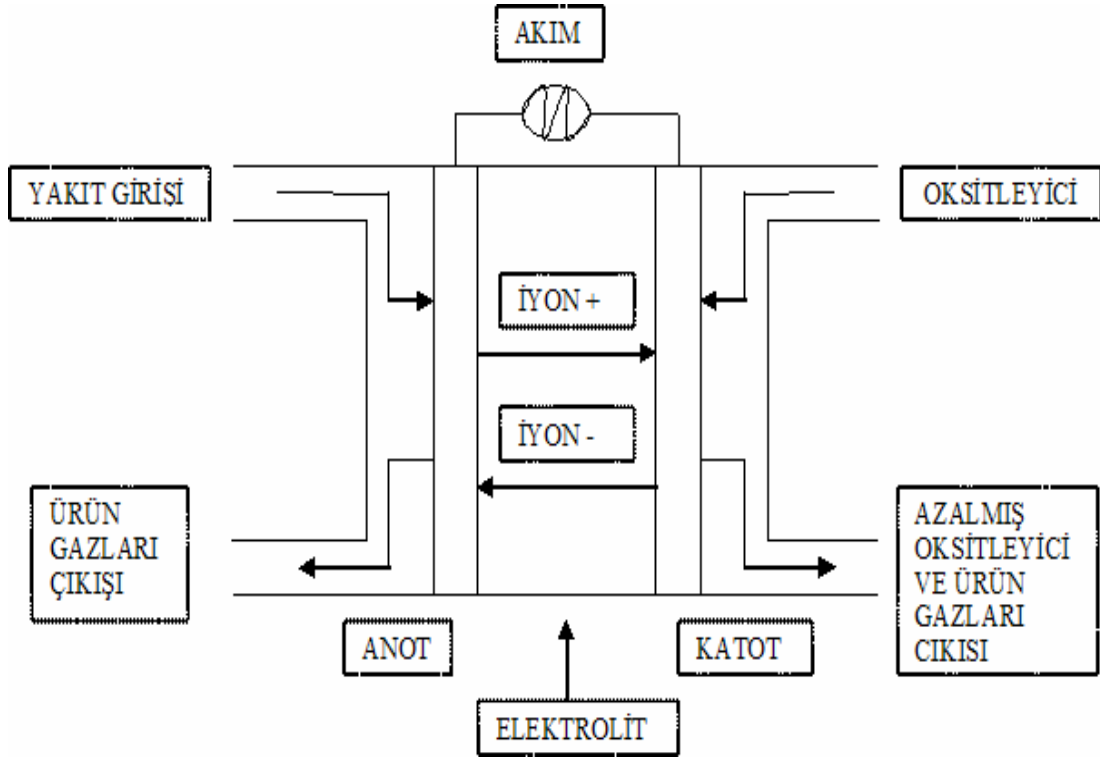
Z. Guo ve ark. [18], minyatür DMYP'lerde, karmaşık mikro alt sistemlere ihtiyaç duymayan, metanol ve suyun yönetimini sağlayan, yeni bir teknolojiyi bu çalışmaların da açıklamaktadırlar. Bu teknolojinin özünde, yakıt kaynağından anoda ayarlanabilir oranda yakıt dağıtımını sağlayan, pasif yakıt dağıtım sistemi yatmaktadır. Ayrıca çalışmaya konu olan yakıt pili, pasif su yönetimi ve karbondioksitin etkili uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Yakıt pilinin etkili çalışmasını sağlamada, ısı yönetim mekanizmasının büyük öneme sahip olduğu belirtilmiştir. Buhar ile beslenen yakıt pili, $60\text{mAc}\text{m}^2$ akım yoğunluğunda, $16.5\text{mW}\text{c}\text{m}^2$ güç yoğunluğu değerine sahiptir. 0.5W kapasiteli, bir seri yakıt pili prototipi başarılı bir şekilde üretilmiştir. Prototipler uzun dönemde kararlı şekilde çalışma, kolay yakıt dağıtım kontrolü ve daha büyük ebatlar için ölçeklendirilebilme özelliklerine sahiptirler. İki hücreli yakıt pili ihmal edilebilir bozulma ile 6 ay boyunca başarılı bir şekilde çalıştırılmıştır.

E. Kjeang ve ark. [19], akıcı elektrolitli DMYP'lerde metanol taşınımını analiz etmek için elektro-osmozun önemi ile birlikte üç boyutlu adveksiyon ve difüzyon eşitliklerini kullanarak, hesaplamalı akışkanlar dinamiği modeli geliştirmişlerdir. Anot ve katot yüzeydeki ortalama metanol akışı simüle edilmiş ve sisteme denk DMYP ile karşılaştırılmıştır. Metanolün karşıya geçişi, katot yüzeydeki metanol

akımı olarak açıklanmıştır. Akıcı elektrolit kullanımının metanol karşıya geçişini azalttığı gözlemlenmiştir. Pik güç yoğunluğunda sistemin performansı ölçülmüş ve akım yoğunluğuyla elektro-ozmosun artmasına rağmen, difüzyonun baskın katkıyı yaptığı gösterilmiştir. Hücreden elde edilen güç ile karşılaştırıldığında, elektrolitik pompanın ihtiyaç duyduğu gücün çok düşük olduğu gösterilmiştir. Bunlar, ince elektrolit kanalları ve yüksek akış hızlarıyla, verimin daha da arttırılabileceğini göstermektedir.

BÖLÜM 3. YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri, atmosfere sadece saf su bırakan ve patlamalı olmayan bir kimyasal elektriksel enerji çevirimi sağlayan elektrokimyasal cihazlardır. Hiç bir hareketli parçası olmadan reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirebilmektedir. Bir yakıt pili, anot, katot ve elektrolit tabakalarından meydana gelmektedir. Gözenekli anot ve katot tabakaları elektrolit tabakası ile temas halindedir. Yakıt pilinin reaksiyon girdisi ve ürün gazlarıyla birlikte Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Aynı şekilde iyonların yakıt pili hücresi üzerinden akış yönleri de verilmektedir.



Şekil 3.1. Tek bir yakıt pili hücresinin şematik gösterimi

Bir yakıt pilinde gaz yakıt anoda, oksitleyici ise katoda sürekli olarak beslenmektedir. Anot elektrota gönderilen hidrojen molekülü, anot üzerinde yer alan kanalcıklardan geçerken elektron bu molekülden ayrılır ve molekül iyon yapıya

dönüşür. Yakıt pilinde yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır. Elektron geçişine izin vermeyen elektrolit yalnızca hidrojen iyonunun geçişine izin verir. Bu hidrojen iyonu bu sayede katot elektrota ulaşır. Elektron ise harici bir devreden katoda iletilir. Katotta, buraya gönderilen O_2 , elektrolit üzerinden gelen hidrojen iyonu ve dış devreden gelen elektron, reaksiyona girerler ve çevrim tamamlanmış olur. Bu olay sırasında kullanılan yakıtın cinsine göre ya yalnızca su buharı ya da su buharı ve CO_2 üretilir.

Bir yakıt pili tipik bir pildekine benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, birçok bakımdan farklı özelliğe sahiptir. Bilinen piller bir enerji depolama aletleri olmalarına karşın yakıt pilleri sürekli beslenen kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir.

Bu şekilde bakıldığında, yanmalı motorlar da bu kapsamda düşünülebilir. Çünkü içten yanmalı motorlar da yakıtta depolanan kimyasal enerjiyi faydalı mekanik enerjiye veya elektrik enerjisine çevirirler. Ancak yakıt pilleri doğrudan kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştürdükleri için enerji bakımından yanmalı motorlara göre oldukça verimlidir. Bildiğimiz yanmalı motorlarda yakıt yanar ve ısı açığa çıkar.

Yakıt pili teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslediği sürece elektrik üretme kapasitesine sahip olmasına rağmen pratikte, korozyon ve bileşenlerin ömrü gibi nedenlerle performansta zamanla azalma meydana gelmektedir. Bu sebeplerle yakıt pillerinin işletim ömürleri sınırlı olsa da uzundur.

Hidrojen gazı çok çabuk reaksiyona girebildiğinden uygun katalizör yardımıyla yakıt pili uygulamalarının büyük çoğunluğunda yakıt olarak kullanılmaktadır. Kolay ve ekonomik olarak havadan elde edilebilen oksijen ise en çok kullanılan oksitleyicidir. Ayrıca, oksijen kapalı çevrelerde tekrar kolayca depolanabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir.

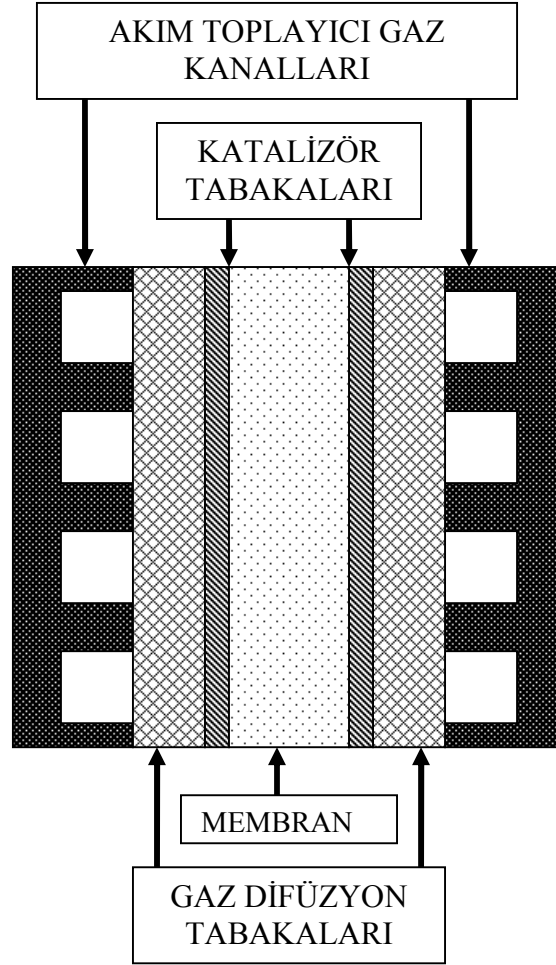
Yakıt pilinde anot, katot ve elektrolitten oluşan her bir birime “Membran Elektrot Grubu” (MEG) denilmektedir. Her bir MEG’den sağlanan elektriksel gerilim değeri

1.2 volt seviyelerinde iken bu değer gerçekte 1 voltun altına düşer. Yüksek gerilim elde etmek için ise her bir MEG seri olarak bağlanır ve istenilen gerilim düzeyine ulaşılır. Bu sisteme yakıt pili ünitesi adı verilir. Daha yüksek akım elde etmek içinse temelde yüksek akımlara ulaşmak için reaksiyona giren molekül sayısını arttırmak gereklidir. Bu ise anot, katot ve elektrolit yüzeylerinin arttırılması ile sağlanır.

Yakıt pillerinde elektrolit ve katalizörler arasında gözenekli elektrot bölgesi, yakıt pilinin elektrokimyasal performansında son derece öneme sahip olan bir ara yüzey oluşturmaktadır. Özellikle elektroliti sıvı olan yakıt pillerinde, reaksiyon gazları ince elektrolit tabakasından difüzyonla geçmekte ve uygun olan elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyona girmektedir. Gözenekli elektrot çok fazla elektrolit içerirse, elektrot taşarak, gazların elektrolit fazından reaksiyon tarafına taşınmasını engelleyebilir. Gözenekli elektrodun elektrokimyasal performansını düşüren bu olayı engelleyebilmek için elektrot, elektrolit ve gözenekli elektrodun içindeki gaz fazları arasında çok hassas bir denge kurulması gerekmektedir. Yakıt pili araştırma çalışmalarının çoğu, daha yüksek ve daha kararlı elektrokimyasal performansı daha düşük maliyetle elde edebilmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle elektrodun ve elektrolitin yapısı iyileştirilirken hücre bileşenlerinin kalınlığı da azaltılmaya çalışılmaktadır[20].

3.1. Yakıt Pillerinin Bileşenleri

Yakıt pili, temel olarak membran, anot gaz difüzyon tabakası, katot gaz difüzyon tabakası, anot katalizör tabakası, katot katalizör tabakası, sızdırmazlık elemanları ve gaz kanallarından oluşmaktadır. Oluşan bu tek hücrelerin birleştirilmesinden ise hücre yığınları meydana gelmektedir. Şekil 3.2’de yakıt pili hücresinin bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Yakıt pili hücresi

3.1.1. Gaz kanalları

Hücre içerisinde yakıt ve oksitleyicinin dağılımını sağlamak, suyun kullanımını yönetmek, oluşan akımın hücreden taşınımını sağlamak ve ısı dağılımını yönetmek akım toplayıcı gaz kanallarının görevlerindedir. Ayrıca tek hücrelerin yığınlardan ayrılmasını sağlarlar. Gaz kanalları, grafit gibi metal olmayan maddelerden, metal malzemelerden veya kompozit malzemelerden üretilmektedirler. Kullanılacak sisteme göre malzeme seçimi yapılmaktadır. Yakıt pilinde birden çok hücre yer alması durumunda gaz kanallarının diğer düzgün olan yüzeyi de işlenir. Eğer öndeki yüzey katot kanalı ise işlenen yüzeyde anot kanalı olarak görev yapar. Bu sayede hacimden ve ağırlıktan tasarruf sağlanmaktadır[21].

3.1.2. Gaz difüzyon tabakaları

Bu tabakalar anot ve katot olmak üzere yakıt pili hücresinin iki tarafında da bulunmaktadır. Gözenekli geçirgen yapıları sayesinde reaktant ve ürünlerin gaz kanalları ve katalizör tabakaları arasındaki geçişini sağlamaktadırlar. Ayrıca membranda oluşan suyun gaz kanallarına iletilerek uzaklaştırılmasını sağlarlar. Genellikle teflonla desteklenmiş karbon kağıdından veya teflonla desteklenmiş dokuma kumaştan üretilmektedirler[22].

3.1.3. Katalizör tabakaları

Bu tabakalar da anot ve katot olmak üzere yakıt pili hücresinin iki tarafında bulunmaktadır. Yakıt pillerinde gözenekli katalizör tabakaları kullanılmaktadır. Çünkü reaksiyon hızını sınırlayan kullanılabilir alanıdır. Gözenekli katalizör tabakaları yüksek yüzey alanına sahip olduklarından daha yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir. Bu sayede gaz/sıvı iyonizasyon veya deiyonizasyon reaksiyonlarının gerçekleşebileceği bir yüzey sağlanmaktadır. Ayrıca bu tabakaların gözenekli bir yapıya sahip ve iletken olduğu kadar da katalizör özelliğine de sahip olan bir malzemeden yapılması gerekmektedir. Bu tabakaların katalitik fonksiyonu düşük sıcaklık yakıt pillerinde daha önemlidir. Çünkü iyonizasyon reaksiyonunun hızı sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığın artırılmadığı durumda reaksiyon hızı katalizör kullanımıyla artırılmaktadır[23].

3.1.4. Membran

Membranın, anot ile katot arasındaki iyonik iletişimi sağlamak ve reaksiyona giren iki gazı ayırmak, olmak üzere iki ana görevi bulunmaktadır. Verimli yakıt pili işletimi için, uygun su yönetimi önem arz etmektedir. Bu sebeple membranın proton ve su aktarım özellikleri kritik noktalardır. Membranın kuruması proton iletkenliğini düşürmektedir. Suyun fazlası ise elektrotlarda su taşmasına neden olmaktadır. Bu durumda gaz difüzyon tabakaları su ile dolmakta ve hidrojen ile oksijenin katalizör tabakasına taşınmasına engel olmaktadır. Bu ise yakıt pil performansını düşürmektedir. Ayrıca reaksiyondan çıkan ısının uzaklaştırılarak modül içinde

sıcaklığın sabit tutulması da gerekmektedir. Günümüzde kullanılan standart membrane malzemesi teflon kökenli olan, Nafion'dur. En fazla kullanılan tipi Nafion 115 ve 117'dir. Nafion membranlar tamamen fluorlanmış polimerlerdir ve çok yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli bazlara, kuvvetli oksitleyici ve indirgeyicilere (H_2O_2 , Cl_2 , H_2 ve O_2) $125^\circ C$ 'ye kadar kimyasal olarak dayanıklıdır[24].

3.2. Yakıt Pillerinin Çeşitleri

Yakıt pilleri sürekli olarak geliştirilmeye çalışılmaktadırlar. Bu çalışmalar sonucu farklı yakıt pili çeşitleri meydana gelmiştir. Yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında veya içinde işlenişi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi gibi parametrelerin değişimi farklı türleri ortaya çıkarmıştır. Farklı türlerin ortaya çıkması sınıflandırma ihtiyacını meydana getirmiştir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırması hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre; polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), alkali yakıt pili (AYP), fosforik asit yakıt pili (FAYP), erimiş karbonat yakıt pili (EKYP) ve katı oksitli yakıt pili (KOYP) olmak üzere 6 tür yakıt pili bulunmaktadır. Tablo 1'de yakıt pili türüne bağlı olarak anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar topluca verilmektedir.

Tablo 3.1. Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar

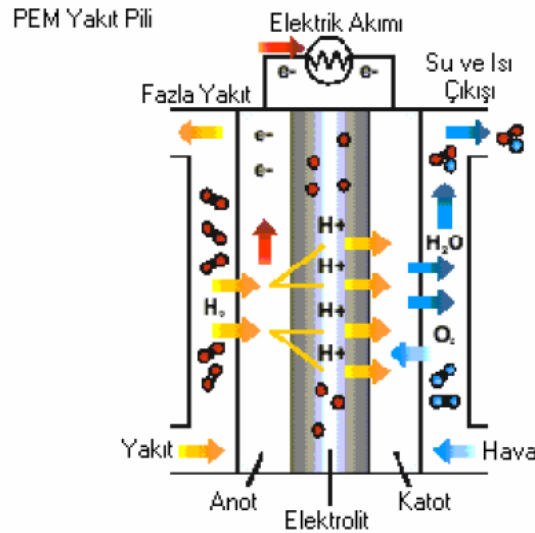
Yakıt Pili Türü	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
PEMYP	$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \Rightarrow H_2O$
DMYP	$CH_3OH + H_2O \Rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e$	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e \Rightarrow 3H_2O$
AYP	$H_2 + 2(OH)^- \Rightarrow 2H_2O + 2e$	$1/2O_2 + H_2O + 2e \Rightarrow 2(OH)^-$
FAYP	$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \Rightarrow H_2O$
EKYP	$H_2 + CO_3^{2-} \Rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e \Rightarrow CO_3^{2-}$
KOYP	$H_2 + O^{2-} \Rightarrow H_2O + 2e$	$1/2O_2 + 2e \Rightarrow O^{2-}$

Yakıt pillerinin kullanılabilirliği için en önemli parametrelerden biri işletim sıcaklığıdır. Bu sıcaklıklar; PEMYP ve DMYP için yaklaşık $80^\circ C$, AYP için yaklaşık $100^\circ C$, FAYP için yaklaşık $200^\circ C$, EKYP için yaklaşık $650^\circ C$ ve KOYP için ise $600-1000^\circ C$ aralığındadır. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (AYP, FAYP, PEMYP, DMYP) elektrolitte proton veya hidroksil iyonları başlıca yük taşıyıcıdır.

Oysa yüksek sıcaklık yakıt pillerinde (EKYP, KOYP) erimiş karbonat ve katı oksit elektrolitlerde karbonat ve oksit iyonları sırasıyla yük taşıyıcıdır. Çalışma parametreleri, sistem verimleri ile en önemli yakıt pili çeşidi, PEMYP'dir. Ancak DMYP'ler ve KOYP'lerde gelecek vaat etmektedirler[25].

3.2.1. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP)

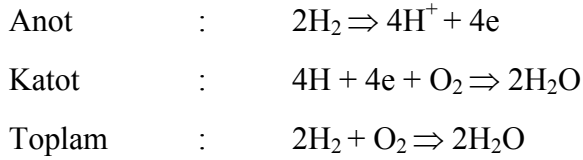
PEMYP özellikle ulaşım uygulamaları için geliştirilmiş bir yakıt pili türüdür. Polimer elektrolit membranlı, katı polimer elektrolit ve polimer elektrolit yakıt pilleri olarak da adlandırılan PEMYP'lerin temel yapısı Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Polimer elektrolit membran yakıt pili

PEMYP'lerdeki elektrotlar karbondan imal edilmektedir. Elektrolit ise genellikle ince bir polimer membran olan flüorlu sülfonik asit polimer elektrolittir. Bu tip elektrolit elektron yalıtkanı olarak hareket ederken hidrojen iyonların (H^+) geçişine izin verir. Sülfonik asit molekülleri elektrolite kimyasal bağla protonların elektrolit içinden serbest biçimde hareket etmesi için bağlanır. Yüksek elektrolit su içeriği kabul edilebilir iyon iletkenliği için istenir. Hidrojen anot üzerinden geçerken, elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlarına ve elektronlarına ayrılır. Hidrojen iyonları ince membrandan katoda doğru geçerken, elektrotlar dış devreden geçerek güç oluştururlar. Katot bölgesinde, havadan sağlanan oksijen, hidrojen iyonları ve dış

devreden gelen elektronlar ile birleşerek suyun oluşmasını sağlamaktadır. PEMYP elektrotları üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



PEMYP'ler 60°C ile 100°C sıcaklık aralığında çalıştılarından ve bu sıcaklık değerleri, gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için düşük olduğundan elektrotlar reaksiyon hızını arttırıcı ince platin tabakaları ile desteklenmektedirler.

PEMYP'de kullanılan elektrotlar tipik gaz difüzyon elektrotlarıdır ve hidrojen gazını proton ve elektronlarına ayırır. Katalizör tabakası 5-50µm kalınlığındadır ve 2-4mm çapında Pt mikrokristaller içerir. Gözenekli karbon üzerine hidrofobik kaplama yapılarak, gözenekli karbon tanecikler arasındaki boşluklar elektrolit çözeltisi ve PTFE ile doldurulur. Daha sonra bu tanecikler % 20-40 Pt/karbon olacak şekilde Pt ile yüklenir. Günümüzde Pt hem anot hem de katot reaksiyonları için uygun katalizör olarak belirlenmiştir. Ancak, pahalı olduğundan birçok yöntem kullanılarak minimum miktarda kullanılmaya çalışılmaktadır.

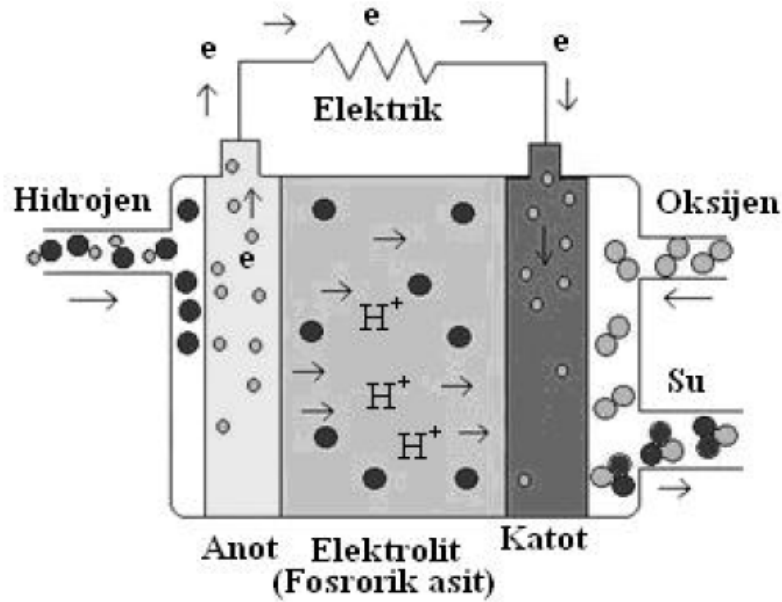
PEMYP'lerin çoğunda, akım toplama ve dağıtma, gaz dağıtımı ve ısı yönetim için karbon/grafit plakalar kullanılmaktadır. Bu tabaka yaklaşık 350µm kalınlığındadır ve bir tarafına katalizör tabakası tutturulmuştur. Hücre boyunca sıcaklık yükselmesinin 10°C'den az olması gerekmektedir. Isı yönetimi için soğutma, bir akışkanın, bipolar plakalara entegre edilmiş soğutucuların içinden pompalanmasıyla sağlanır. Su kullanımıyla soğutma ve elektrolitin nemlendirilmesi bir arada yapılmış olmaktadır.

PEMYP'ler yüksek akım yoğunluğunda çalışma, uzun ömür sunması, oldukça çabuk çalıştırma, pil imalindeki basitlik, talep edilen değişiklikler için oldukça hızlı cevap gibi avantajlara sahiptir. Yakıt ve oksitleyici anot ve katoda sağlandığı sürece PEMYP güç üretmeye devam eder. İstenen çalışma şartlarına ulaşmak için gerekli zaman PEMYP'lerinin düşük çalışma sıcaklıkları yüzünden birkaç saniyeden birkaç dakika arasında değişir. PEMYP'ler uzun periyotlar için yüksek akım yoğunluğunda

çalışabilir ve aynı zamanda yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. PEMYP'ler düşük ağırlık, maliyet ve hacim potansiyeline sahiptir[26].

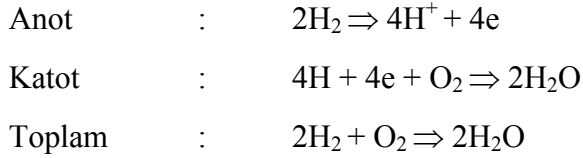
3.2.2. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Elektrolit olarak %100'lük fosforik asitin kullanıldığı yakıt pili türüdür. Elektrolit olarak görev yapan fosforik asit, elektrotlar arasında gözenekli bir tabakada sabitlenmiştir. FAYP'ler platinyum katalist parçacıkları tutmak için karbon siyahı içeren karbon kağıdından yapılmış anot ve katottan oluşur. Fosforik asit çok iyi iyonik iletkenliğe ve oldukça iyi dayanıklılığa sahiptir. 150°C 'nin altında fosforik asit zayıf iyonik iletkenliğe sahipken, 220°C 'nin üstünde fosforik asit dayanıksız olur. Bu sebeple FAYP çalışma sıcaklığı 150°C ile 220°C arasında değişir. Anot ve katotta platinyum katalist FAYP'nin çalışma sıcaklığında kimyasal reaksiyonu artırmak için kullanılmaktadır. FAYP'nin elektrotları, su geçirmez karbon kağıdından oluşan geri dönüşlü tabakaya sahiptir. Şekil 3.4 de FAYP'i gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Fosforik asit yakıt pilinin şematik gösterimi.

PEMYP ile aynı olan reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



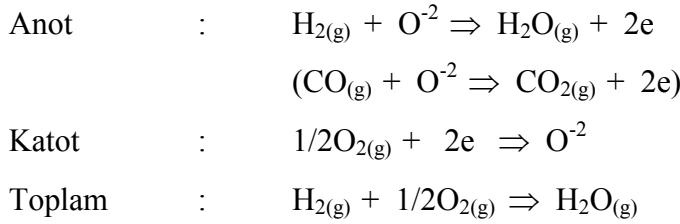
Yüksek çalışma sıcaklığı FAYP çalışmasını etkilerken istenen çalışma sıcaklığını gerçekleştirmek için uzun çalıştırma zamanı istenmektedir. İstenen yakıt pili grup sıcaklığını sürdürebilmek için ısı yönetimi grup içinde soğutma kanallarından akan sıvı veya soğutucu hava tarafından gerçekleştirilir. FAYP'ler için önemli bir problem olan karbon ve platinyum parçaların aşınmasını önlemek için her bir pil 0.8 voltun altında çalışmak zorundadır. Bu yakıt pillerinde %100'lük asit kullanımı suyun buhar basıncını minimize ettiğinden dolayı su yönetimi de kolay olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda fosforik asit kötü bir iletken olduğundan FAYP'ler yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırlar. Anottaki Pt katalizörün CO zehirlenmesi de ciddi bir sorundur. FAYP'de performansı sınırlayan bir faktör oksijen indirgeme reaksiyonunun kinetiğinin yavaş olmasıdır. Alkali elektrolitlerde asit elektrolitlere göre bu kinetik daha hızlıdır. Sonuç olarak FAYP'de soy metal elektrokatalizör kullanmak gerekmektedir. Bu dezavantajın yanı sıra fosforik asit bir elektrolit olarak mükemmel ısı, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı, 150°C'nin üzerinde diğer inorganik asitlerden göreceli olarak daha düşük uçuculuğa sahip olması gibi birçok avantaja da sahiptir.

FAYP'ler genellikle folyo konsepti adı verilen bir yöntem ile üretilirler. Bu yöntemde, anot, katot ve elektrolit içeren matris, folyolar şeklinde üst üste yerleştirildiğinden, çok ince bir yapı meydana gelmektedir. Hücreler bipolar tabakalarla ayrılırlar. Folyo teknolojisinin kullanılmasının düşük maliyetle geniş elektrot alanları sağlanabilmesi, büyük ölçekte üretim teknolojisine uygun olması ve gözenek ve kalınlıkta yapılacak ince ayarlamalar ile madde akışının düzenlenmesinin mümkün olması gibi avantajları bulunmaktadır.

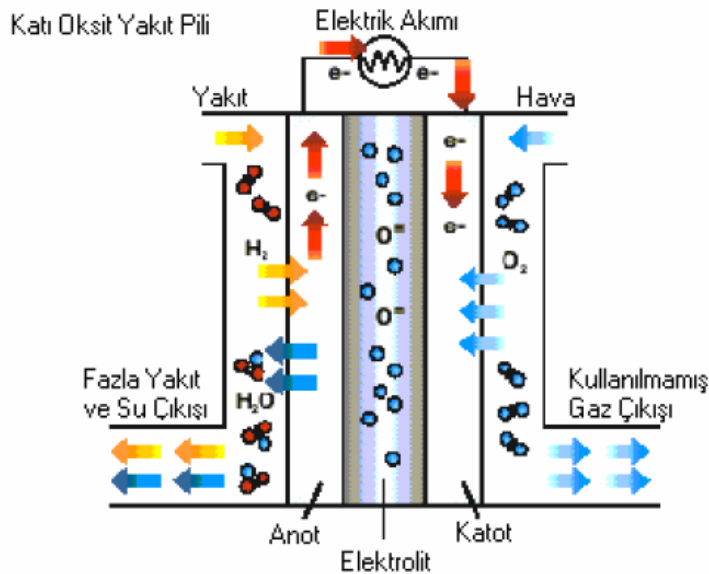
Bu yakıt pilinin bir başka avantajı diğer düşük sıcaklık yakıt pillerinde olduğu gibi karbon, PTFE ve SIC kullanılarak kolay kurulabilmesidir. FAYP'ler daha çok durağan (sabit) uygulamalar için uygun olup ısı ve güç açısından toplam verimi yaklaşık %80 ve elektrik verimi %40 civarındadır[27].

3.2.3. Katı oksit yakıt pili (KOYP)

Elektrolit malzemesi olarak, oksit iyonu (O^{2-}) geçiren bir seramik kullanılan yakıt hücrelerine katı oksit yakıt pili denilmektedir. KOYP’de negatif iyonlar katot tarafından anoda elektrolitten geçerek iletilirler. KOYP’ler günümüzde hala geliştirilme aşamasında olup henüz ticarileşmemiştir. Ticarileşmesini engelleyen bir takım sorunlar olduğu gibi diğer yakıt hücrelerine nazaran birçok artısı vardır. Şekil 3.5’te KOYP’ler çalışma ilkesi gösterilmektedir. Ayrıca hücre reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



KOYP anotu metal nikeldir. Katot lantan manganit karışımıdır. KOYP genellikle $1000^{\circ}C$ ’de çalışır. Elektrolit sıcaklığı $800^{\circ}C$ ’nin üzerinde olması negatif oksijen iyonlarının taşınması için gerekli aktivasyon enerjisine ulaşmak ve yeterli iletkenliği sağlamak için gereklidir.



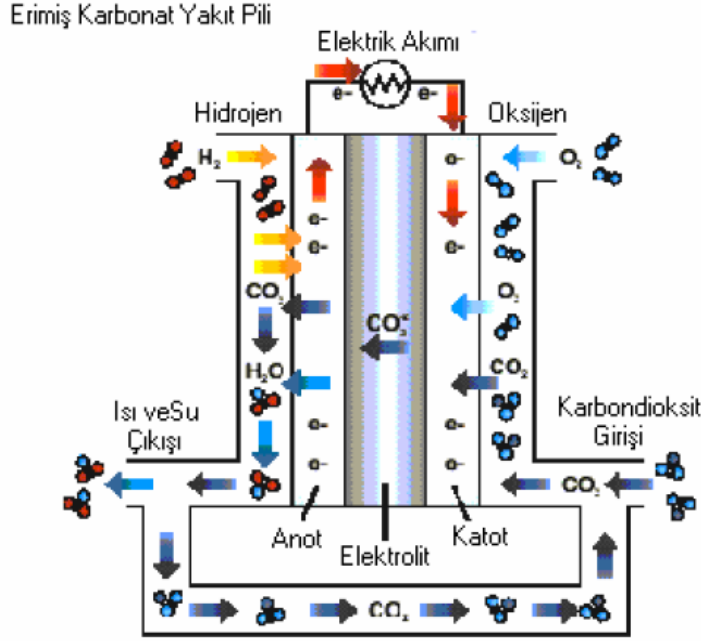
Şekil 3.5. Katı oksit yakıt pili

Hidrojen anotta, oksijen negatif iyonları tarafından oksitlenir. Böylelikle su ve elektronlar üretilmiş olur. Oksijen katottan negatif şarjlı olarak katı oksit elektrolit içinden anoda gider. Tüm reaksiyon ekzotermiktir. CO aynı zamanda anotta oksitlenebilir. CO anotta oksijenle reaksiyona girerek CO₂ ve elektronlar üretilir.

Elektrolitin katı olması aşındırıcı bir ortama neden olan sıvı elektrolite nazaran bu tip yakıt hücrelerinin tercih edilmesine sebep olmaktadır. Ayrıca sıvı elektrolitteki gibi pompa ile elektroliti çevirmek gerekmediğinden sistem bir elemandan kurtulmuş olur. Yüksek sıcaklıklarda çalışan KOYP'lerin anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonları aktive etmek için pahalı katalizörlere ihtiyacı yoktur. H₂ üretimi sırasında bu gaza karışan karbon monoksit (CO) ve metan (CH₄) gazları PEMYP'lerdekinin aksine katalizörlere zarar vermez, hatta bu gazlar yakıt olarak kullanılır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda yakıt hücresi için zararlı olan H₂S'in etkisi azalmaktadır. KOYP'lerin ticarileşmesini engelleyen bir takım nedenler de vardır. Bunların başında çalışma sıcaklığının yüksek olması gelir. Bu sebeple yakıt hücresinde korozyon gerçekleşmektedir. Ayrıca, yüksek çalışma sıcaklığı yüzünden uzun süreli çalıştırma zamanı, diğer sistem parçalarını korumak için ısı yalıtımının istenmesi, yakıt pili içinde kullanılan değişik maddeler boyunca uygunsuz ısı dağılımı, yüksek elektrik direnci ve zor imal edilmesi diğer dezavantajlarıdır[28].

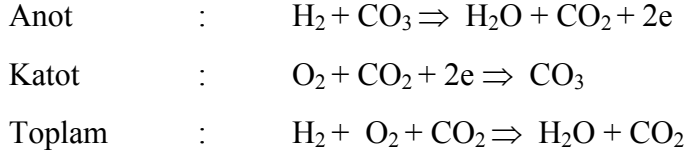
3.2.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)

EKYP 600°C ile 650°C sıcaklık aralığında çalışırlar. Nikel alaşımlı anot, nikel oksit katot ve LiAlO₂ seramik elektrolitten oluşur. Elektrolit lityum, sodyum ve/veya potasyum alkali karbonatların bileşiminden oluşur. Bu sıcaklıklarda alkali karbonatlar son derece iletken erimiş tuz şeklindedir. Anot ve katot içindeki nikel, yüksek çalışma sıcaklığı yardımıyla EKYP'nin kimyasal reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Şekil 3.6'da erimiş karbonat yakıt pili gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Erimiş karbonat yakıt pili

EKYP'lerde gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıda verilmiştir;



Hidrojenin karbonat iyonları tarafından oksitlenmesiyle anotta, su, CO₂ ve elektronlar üretilir. Katotta oksijen ve CO₂, anottan katoda bir dış devre yardımıyla gelen elektronlarla reaksiyona girerek karbonat iyonları üretirler. Anottan CO₂ ve su dışarıya atılırken, CO₂ katoda O₂ indirgenmesi esnasında kullanılmak üzere yol alır. Tüm bu reaksiyonlar ekzotermiktir. EKYP'ler oldukça yüksek sıcaklıkta çalışmaları ve katalist olarak platinyum kullanmadıkları için, yakıt işleme ünitesi tarafından üretilen CO yakıt pilinde kullanılabilir. Anotta hidrojenin oksitlenmesi CO oksitlenmesinden çok hızlı meydana gelir. Üretilen su anotta su-gaz değişim reaksiyonu ile CO ile reaksiyona girer ve yakıt pili için ek hidrojen üretir. Anot egzoz gazının yanması yakıt işleme ünitesi için gerekli ısı girişini sağlar.

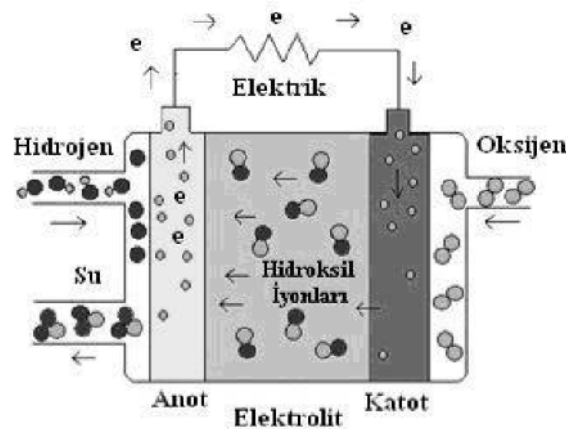
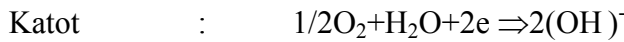
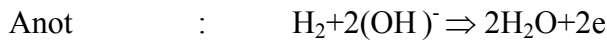
EKYP'ler metal levhalardan baskı tekniği ile üretilebilir. Hücre reaksiyonlarında pahalı olan değerli metal katalizörler yerine Ni katalizör yeterli olmaktadır. Yakıt

dönüştürme, gerekli katalizörün ilave edilmesiyle hücrenin içinde gerçekleştirilebilir. Bu sayede verimde artış sağlanabilmektedir. Sistemde açığa çıkan ısı, buhar türbinlerinde veya kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir kadar yüksektir.

EKYP, yakıtı içten dönüştürme kabiliyeti, daha az maliyetli nikel katalist, CO'in yakıt olarak kullanılması ve kojenerasyon potansiyeline sahip olması gibi avantajlara sahipken, erimiş karbonat elektrolitin yüksek aşındırma özelliği, katot yarı reaksiyonu için CO₂ ihtiyacı, düşük kükürt toleransı, elektrolit sızıntısı, yüksek sıcaklıklarda çalışmaya dayanıklı madde isteği de dezavantajlarıdır[29].

3.2.5. Alkali yakıt pilleri (AYP)

AYP'ler 100°C ile 250°C arasında çalışma sıcaklığı ile düşük sıcaklık yakıt pillerindedir. Bu yakıt pillerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. Hidroksit (OH) iyonlarının elektrolit içinden geçirilmesiyle iyonik iletkenlik, sağlanır. Elektrolit, CO₂ ile reaksiyona girerek potasyum karbonat oluşturarak azaldığından saf hidrojen kullanılması daha uygundur. Şekil 3.7'de bir AYP, anot ve katot reaksiyonlarıyla birlikte şematik olarak gösterilmektedir. Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.7. Alkali yakıt pili

Bu yakıt pillerinin iki türü bulunmaktadır. Bunlardan ilki sabit elektrolitli alkali yakıt pilidir. Bu tip AYP'lerde elektrolit olarak KOH ile doyurulmuş asbest membran kullanılmaktadır. Diğeri ise çevrimli elektrolitli alkali yakıt pilidir. Bu türde ise, KOH çözeltisi sürekli olarak çevrilmektedir. Elektrolit biriken safsızlıkları ve karbonatları kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca elektrolit soğutma ortamı ve su uzaklaştırma aracı olarak da kullanılmaktadır. Girdiler bu sistemlere sürekli beslenebilmektedir; ancak zamanla safsızlıkların birikmesi söz konusu olacağından karışan gazların periyodik veya sürekli olarak elektrolitten uzaklaştırılması gerekmektedir[30].

BÖLÜM 4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİ

DMYP'ler 30°C ile 130°C sıcaklıkları arasında çalışmaktadırlar. Bu tip yakıt pilleri, metanolün 95°C ye ısıtıldığı buhar beslemeli ve sıvı beslemeli olmak üzere iki tiptedir. Bu çalışmada sıvı beslemeli DMYP'ler ile ilgilenilecektir. Metanolün oda sıcaklığında sıvı bir yakıt olması ve yüksek hacimsel verimleri DMYP'ler ile ilgili çalışmaların artmasını sağlamıştır. Birçok şarj edilebilir pillerden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması sebebiyle taşıyabilir elektronik cihazlar için uygun bir enerji kaynağıdır. Ancak, DMYP'lerin daha verimli olabilmeleri için çözüm bekleyen dört önemli problem bulunmaktadır. Bunlardan ilki yakıt veriminde önemli kayıplara yol açan metanolün anottan katota geçişi, diğeri soy metallerin ve alaşımlarının yüksek yüklemelerde bile düşük elektro-katalitik aktivasyonları, üçüncüsü ise çift fazlı akışın problemleri ve sonuncusu ise katottaki su yönetimidir. Bu problemlerin ışığında bu çalışmanın konusu olan doğrudan metanol yakıt pillerinde ısı ve su yönetimi büyük öneme sahiptir.

4.1. DMYP'lerin Tarihsel Gelişimi

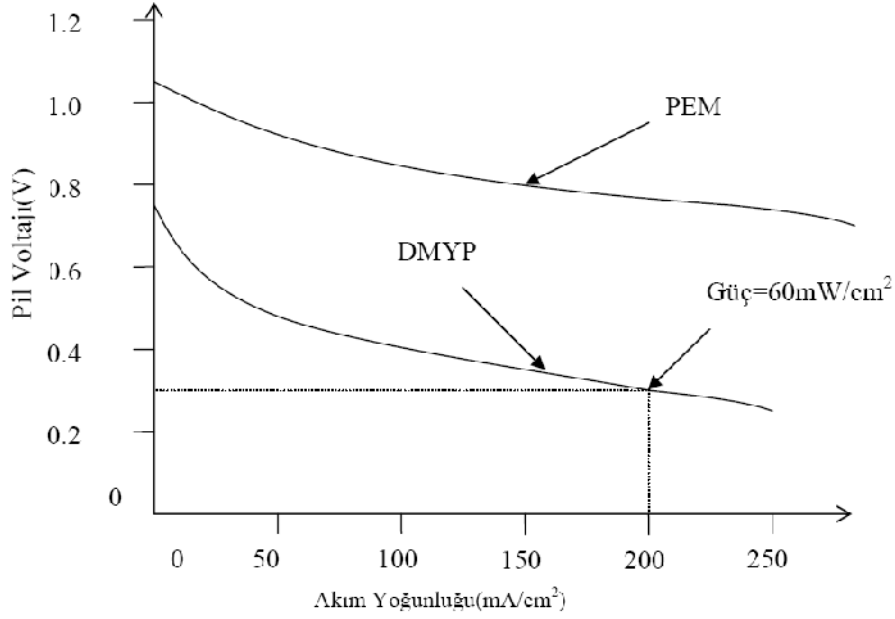
1960'lardan beri doğrudan metanol yakıt pilleri üzerine araştırma çalışmaları yürütülmektedir. 1970'li yılların başlarında ilk doğrudan metanol yakıt pili ile çalışan prototipler yapılmaya başlanmıştır. Ancak, bu konudaki çalışmalar 1990'lara kadar durmuştur. Daha sonraları PEMYP'lerin gelişimiyle Nafion membranların kullanılmaya başlanması DMYP'lerle ilgili çalışmaları tekrar gündeme getirmiştir. Anottan katota metanol atlamasının çözülmesi ve elektro-katalitik aktivasyonlarının iyileştirilmesi üzerine çalışmalar halen devam etmektedir.

4.2. DMYP'lerin PEMYP ile Karşılaştırılması

DMYP'ler ve PEMYP'ler, polimer elektrolit membrana sahiptirler ve hidrojen protonlarını elektrolit üzerinden taşımaktadırlar. Bu yakıt pillerinden PEMYP'ler anot tarafından hidrojenle beslenirken, DMYP'ler anot taraflarından metanol ve su karışımıyla beslenmektedirler. Metanol geçişi sebebiyle daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olan DMYP'ler, metanolü doğrudan kullanabilmektedirler. PEMYP'lerin ise yakıt dönüştürücüde metanolü hidrojene dönüştürmeden kullanmaları mümkün değildir. Ayrıca, metanolün depolanması hidrojen ile kıyaslandığında çok daha kolaydır. Ancak, metanolün en önemli problemi güvenilirliğidir. Yüksek konsantrasyonlarda metanol canlılarda öldürücü etki göstermektedir. Fakat, yakıt pillerinde metanol tamamen çevreden izole edildiği için bu problemin riski önemli ölçüde giderilmiştir. Başka bir problem ise doğrudan metanol yakıt pillerinin, yakıt anot reaksiyonlarının hidrojene göre daha yavaş gerçekleşmesidir. Çünkü hidrojen oksidasyonuna göre metanol oksidasyonu çok daha kompleks bir reaksiyondur. Bu da yakıt pilinde çok daha düşük bir güç çıkışı ile sonuçlanmaktadır[31].

DMYP'ler, hidrojenli yakıt pilleriyle kıyaslandığında görülen ikinci büyük problem ise yakıt geçişidir. DMYP'lerde en uygun elektrolit tipi olan PEM elektrolit kullanılmaktadır. Ancak, bu elektrolitin metanolü emen yapısı sebebiyle anottan katoda metanol geçişi yaşanmaktadır. Bu durum, açık devre voltajını düşürmekte ve yakıt pili performansını olumsuz etkilemektedir.

Şekil 4.1'de DMYP'lerin voltaj, akım yoğunluğu grafiğinin hidrojen yakıtlı PEMYP'ler ile karşılaştırılması görülmektedir. İki eğri şekil itibariyle birbirlerine benzese de, DMYP'lerin voltaj ve akım yoğunluğunun daha düşük olduğu görülmektedir.

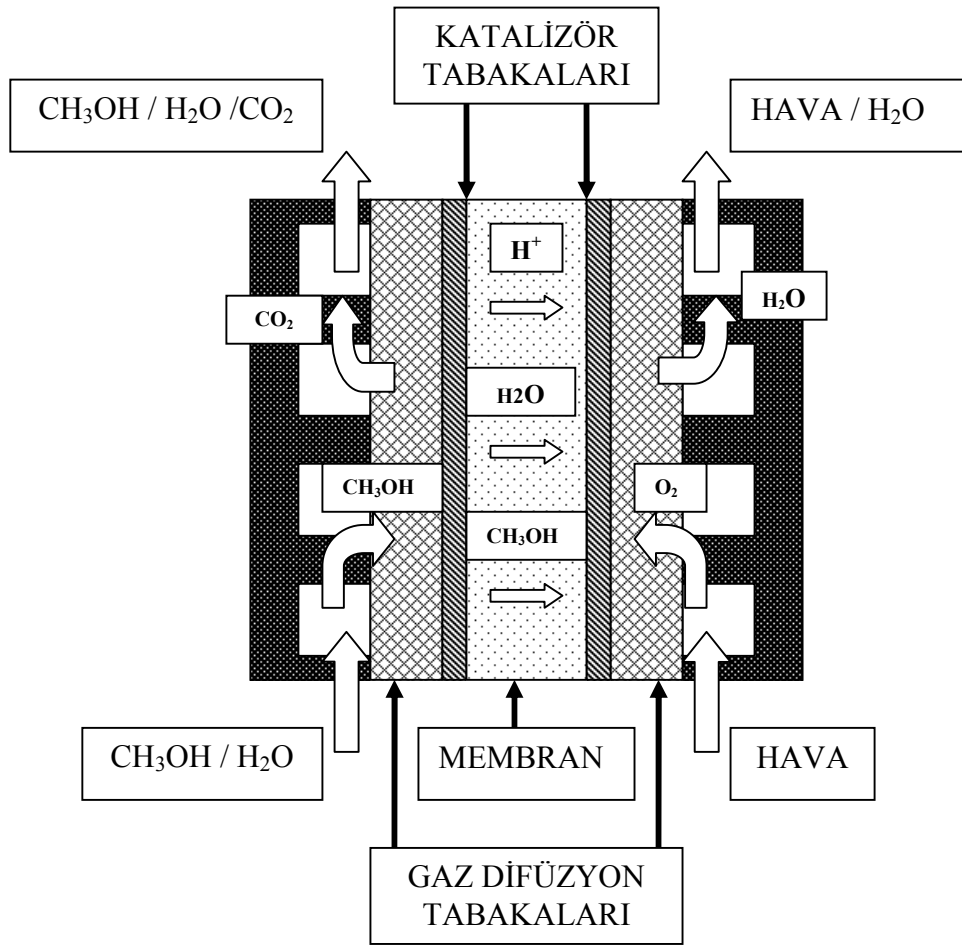


Şekil 4.1. Ortam şartları altındaki PEMYP ile DMYP'nin voltaj/akım yoğunluğu karakteristiklerinin karşılaştırılması

DMYP'ler, geliştirilebildikleri takdirde motorlu araçlar gibi yüksek güç uygulamaları içeren mobil yakıt pili uygulamalarında da kullanılabilir. DMYP uygulamalarının ilki yüksek enerji yoğunluğu gerektiren fakat daha az güç yoğunluğu gereken taşınabilir elektronik cihazlar olması beklenmektedir. Bu uygulamalara en iyi örnekler mobil telefonlar, yüksek özellikli dijital sistemler, dizüstü bilgisayarlar ya da dijital kameralardır. Kolay bir şekilde biraz metanol akıtılmasıyla çok hızlı bir şekilde şarj edilebilecek olan DMYP aslında lityum-iyon pillerinin en iyi rakibidir[32].

4.3. DMYP'lerin İncelenmesi

DMYP'lerde, PEMYP'lerde olduğu gibi elektrolit olarak Nafion 115, Nafion 117, veya Dow gibi asidik katılar, polimer elektrot olarak da Pt-Pd bindirilmiş karbon kullanılmaktadır. Aynı çalışma ilkesine sahip DMYP'leri ve PEMYP'leri birbirlerinden ayıran en önemli özellik metanolün yakıt dönüştürücü gerekmesiz DMYP'lerde kullanılabilmesidir. DMYP, yakıt işleme birimi içermediğinden diğer türlere göre daha az karmaşık, daha hafif ve daha ucuzdur. DMYP hücresi şeması Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Doğrudan metanol yakıt pili hücre şeması

DMYP'ler sıvı olan metanol su karışımı ile beslenirler. Asıl görevi metanolü taşımak olan su, ayrıca aşırı ısının uzaklaştırılmasını da sağlamaktadır. Su içinde sıvı metanol beslemesi, polimer membranda iletkenlik için gerekli nemi sağladığından, gaz sistemlere göre daha avantajlıdır.

Oda sıcaklığında ve ortam basıncında sıvı olması ve kükürt içermemesi nedeniyle yakıt pilleri için ideal yakıt kaynağı olarak görülen metanol, tek karbona bağlı 3 hidrojen ve OH grubu içeren basit bir moleküldür. Bu nedenle yapısından hidrojenin ayrılması, yapısında karbon-karbon bağı bulunan diğer sıvı yakıtlara göre daha kolaydır[33].

4.3.1. DMYP'lerdeki kimyasal olaylar

DMYP'ler metanol oksidasyon ve oksijen azalması ile elektrik üreten elektrokimyasal hücrelerdir. Anot tarafında düşük molariteli sulu metanol çözeltisi, indirgeyici olarak dağılarak anot akış kanallarında akar. Akış kanalından akan sulu çözelti karbon ihtiva eden difüzyon tabakalarından geçerek genellikle Platinyum-Rutenyum ile desteklenmiş olan anot katalizör tabakasına ulaşır. Sulu metanolün oksidasyonu sonucu oluşan elektronlar ise gaz difüzyon tabakaları tarafından toplanılarak, yükte kullanılmak üzere akım toplayıcılara iletilir. Pt – Ru katalizörlü anot tabakasında gerçekleşen genel oksidasyon denklemi aşağıda verilmektedir[34].



Eşitlik 1'de görüldüğü gibi metanol molekülleri karbondioksit, protonlar ve serbest elektronlara dönüşmektedir. Oluşan bu karbondioksit molekülleri gaz difüzyon tabakası üzerinden geçen sulu metanol çözeltisi sayesinde uzaklaştırılır. Protonlar su molekülleri ile bağ yaparak hidronium iyonlarını oluştururlar, bu iyonlarda membrandan geçerek katot tabakasına ulaşırlar.

Katot tarafında ise akış kanallarına hava beslenmektedir. Oksijen bu havadan ayrılarak, PEMYP'lerle karşılaştırıldığında çok daha fazla Platinyum yüklü olan katot katalizör tabakasına kadar ilerler. Böylece istenmeyen oksidasyona sebep olabilecek metanol iyonlarının anot bölgesinden katota geçmesi azaltılmış olur. Katalizör tabakasına ulaşan oksijen, membran etrafında serbest halde hareket eden hidrojen protonları ve elektronlarla birleşerek suyu meydana getirirler. Bu olayda aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.



Bu iki elektrokimyasal reaksiyon birleştirildiğinde hücre içerisinde oluşan toplam reaksiyon aşağıdaki hali alır[35].

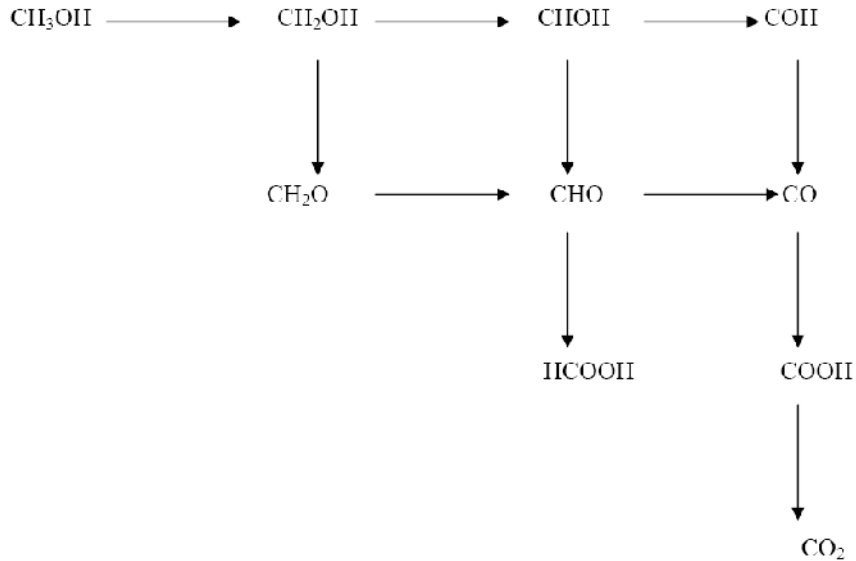


4.3.2. DMYP'lerde anot reaksiyonları

DMYP'lerde gerçekleşen reaksiyonlar hücrede kullanılan elektrolite bağlıdır. Genellikle kullanılan elektrolit polimer elektrolit membrandır. Bu yakıt pillerinde anot reaksiyonu;



olarak gerçekleşmektedir. Her bir mol metanol için altı elektron ortaya çıkmaktadır. Bu durum metanolün yakıt pilleri için önemli bir yakıt olduğunu göstermektedir. Reaksiyon sonucu oluşan H^+ iyonları elektrolite doğru yol alırlar. Elektronlar ise dış devreye doğru hareket etmektedirler. Anotta gereken su çok hızlı bir şekilde katotta gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon ile üretilmektedir.



Şekil 4.3. Doğrudan metanol yakıt pili anodunda gerçekleşen metanolün oksidasyon basamakları

Anotta metanol oksidasyonu hidrojenin ayrılmasıyla meydana gelir. Sağa doğru bir hidrojen atomu ayrılarak, proton ve elektron çifti meydana gelir. Aşağı doğru da hidrojen atomu ayrılarak, proton ve elektron çifti meydana gelir; ek olarak da OH atomu bazen eklenir bazen de ayrılır. Metanolün ayrışma reaksiyonlarında Şekil 4.3'te görüldüğü gibi önce metanol formaldehit ile oksitlenir:



Daha sonra metanol, metanoik (formik) aside dönüşür:



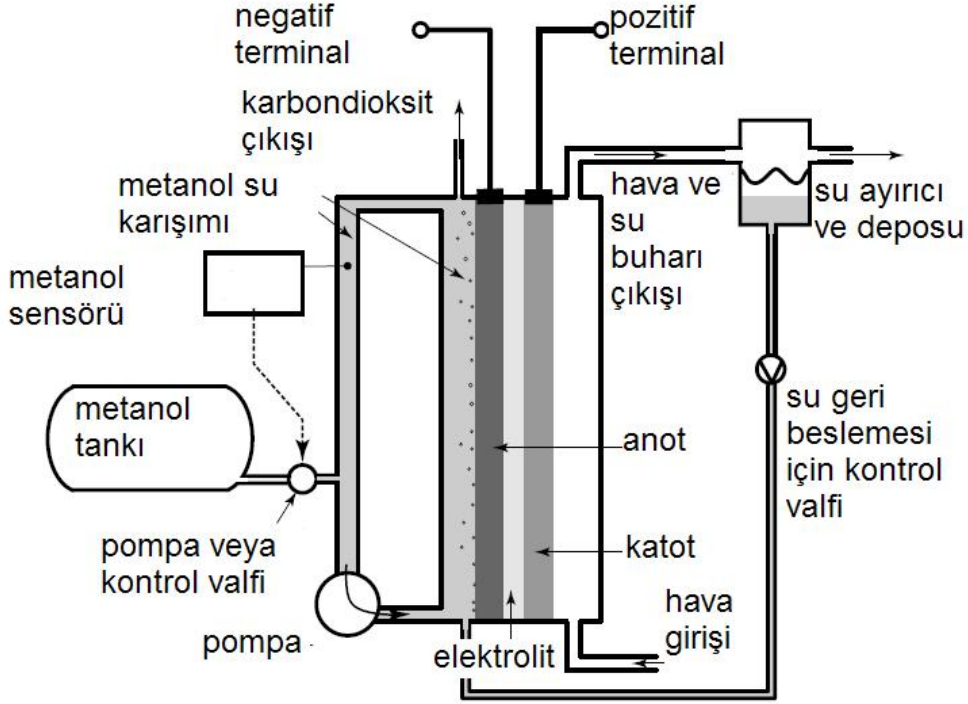
Son olarak da formik asit karbondioksiti oluşturmaktadır:



Metanolun direkt olarak ayrışmaması ve yukarıdaki reaksiyonların enerjiye ihtiyaç duyması DMYP'deki verim düşüklüğünün en önemli nedenlerindedir[36].

4.3.3. DMYP'lerde anot yakıt beslemesi

Metanol oksidasyonu sırasında suya olan ihtiyaç 4. ve 6. eşitlikler sayesinde görülmektedir. Bu gerekliliğin anot beslenmesi yönteminde hesaba katılması gerekmektedir. Saf metanol tek başına kullanılmaz. Ancak su ile karıştırılarak kullanılması mümkündür. Metanol saf olarak depo edilmeli ve yakıt pilinde bulunan su ile karıştırılarak sisteme verilmelidir. Ayrıca, sistemde metanol konsantrasyonu arttıkça anottan katoda metanol geçişi artacaktır. Bunun önüne geçebilmek için metanolu seyreltmek gerekmektedir. Bu sebeple de anotta devamlı su bulundurmaya gereklidir. Anotta sürekli yeteri derece su bulunması için bir çok dizayn geliştirilmiştir. Şekil 4.4'te anottaki su seviyesini korumak için önerilen bir sistemin şematik resmi verilmiştir.



Şekil 4.4. Doğrudan metanol yakıt pili sistemi

Bu tasarım kullanılan materyal sayısını arttırdığından sistemi biraz karmaşıklaştırmaktadır. Ancak, seyreltik metanol kullanımı anottaki bazı önemli problemleri de azaltmaktadır. Azalan metanol konsantrasyonu ile yakıt geçiş problemi iyileştirilmektedir. Ayrıca, polimer membranların, sulu ortamda iyonik iletkenlikleri arttığından sistem veriminde de artış görülmektedir.

Metanol konsantrasyonunun istenilen seviyeye ayarlanabilmesi için sistemde kullanılacak kontrol valfi önem arz etmektedir. Eşitlik 3'teki reaksiyon, yakıt pilinde suyun üretildiğini göstermektedir. Hava katot üzerinden geçerken, oluşan su da buharlaşmaktadır. Su buharı oranının üretilen sudan fazla olması durumunda anodun ihtiyacı olduğu kadar su buharını toplayabilmesi için hava çıkışına bir kondansör ilave edilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi karbondioksit kabarcıkları sistemden uzaklaştırılmaktadır.

4.3.4. DMYP'lerde anot katalizörü

DMYP'lerde, metanol, oksidasyon reaksiyonlarında ilerlemek için hidrojen kadar hazır olmadığından, katotta olduğu kadar anotta da oldukça büyük miktarda

aktivasyon aşırı gerilimi meydana gelir. Bu meydana gelen aşırı gerilim, yakıt pilinden elde edilecek performansın düşmesine sebep olmaktadır. Buna engel olmak için PEMYP'lerde olduğu gibi katalizör olarak platinyum kullanılmıştır. Ancak, çift metal katalizörleri daha iyi bir performans verdiği için günümüzde eşit oranlarda platinyum ve rutenyum karışımı katalizörler kullanılmaktadır. Metanol oksidasyonu çift basamakta oluştuğu ve her bir katalizörün farklı tipte reaksiyonu desteklediği düşünüldüğünde, çift metal katalizörünün kullanılması uygun olmaktadır. DMYP'lerin anot yüklemesi, PEMYP'ler ile karşılaştırıldığında on kat daha fazla olmaktadır. Bu sayede aktivasyon kayıplarını makul seviyeye indirebilmektedir. Yüksek maliyeti göz ardı edilebilirse aktif bir anot katalizörü kullanımıyla metanol geçiş problemi azaltılabilmektedir[37].

4.3.5. DMYP'lerde yakıt geçişi

DMYP'ler için en uygun elektrolitin PEM elektrolit olmasına karşın bu elektrolitin kullanımını bazı problemlere yol açmaktadır. Su ile çok kolay bir şekilde karışan ve su içinde çok kolay dağılan metanolün, geçişi tamamen önlenemez. Bu sebeple metanol su ile beraber katoda ulaşmaktadır. Bu olaya yakıt geçişi denilmektedir. Katoda geçen metanol, buradaki Pt katalizörü üzerinde anottaki Pt/Ru katalizöre göre çok daha zor oksitlenir. Metanolün katoda geçişi yakıt kirliliğine yol açtığı gibi pil voltajını da düşürmektedir[38].

Bu olay sırasındaki yakıt kullanım katsayısı (η_f), anotta reaksiyona giren metanolle elde edilen akımın (i), yine aynı akım ve metanol geçişi sırasında oluşan kayıp akım (i_{xover}) toplamına oranı olarak tanımlanır.

$$\eta_f = -\frac{i}{i + i_{xover}} \quad (4.8)$$

4.3.6. DMYP'lerde yakıt geçişini azaltacak uygulamalar

Reaksiyona giren metanol miktarı aktif anot katalizörü kullanımıyla artırılabilir. Bu sayede elektrolitten katoda difüzyonla geçen metanol miktarı azalacaktır. Ayrıca, anoda gönderilen yakıtın sürekli kontrol edilerek gerekenden

fazla gönderilmemesiyle yakıt geçişi azaltılabilmektedir. Yani anottaki metanol konsantrasyonu düşünce dolayısıyla elektrolitte ve katotta da düşecektir. Daha kalın elektrolitlerin kullanılması da yakıt geçişi azaltabilecek diğer bir yöntemdir. Hidrojen ile beslenen PEMYP'lerde, membran kalınlığı 0.05mm ile 0.10mm arasında iken, DMYP'ler için geliştirilen membran kalınlığının 0.15mm ile 0.20mm arasında olmaktadır. PEM elektrolitin kalınlığına ek olarak bileşimi de önemlidir.

4.3.7. DMYP'lerde yakıt geçiş tekniklerindeki gelişmeler

Katotta platinyum olmayan katalizörler kullanımı ile katot üzerinde yakıtın reaksiyona girmesi durdurulabilmektedir. Ancak bu durumda H⁺ iyonları ile birlikte oksidasyon reaksiyonu yavaş gerçekleşeceğinden, katottaki aktivasyon kayıpları normalden daha fazla olmaktadır. Daha uygun seçici katot katalizörler geliştirerek, yakıtın katotta reaksiyona girmeden buharlaşmasına engel olunması gerekmektedir. Protonların geçişine izin veren, fakat metanolun geçişine izin vermeyen gözenekli bir malzeme bulunduğu, problem tam anlamıyla çözülmüş olacaktır. Nafion membran yüzeyi ince bir paladyum tabakası ile kaplanarak, metanolün katoda daha az miktarda geçmesi sağlanmaktadır. Ancak bu durum proton iletkenliğini düşürmektedir. PEM elektrolitlerin geliştirilip kalın membranlar kullanıldığı takdirde katoda olan yakıt geçişi azalacaktır. Nafion tipi malzemelerden farklı polimerler kullanılarak yada normal sülfonatik PTFE malzemelerine katkı maddeleri ekleyerek membran geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

4.3.8. DMYP'lerde katot reaksiyonları ve katalizörler

DMYP'lerdeki katot reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Anot üzerinde kullanılan pahalı Pt/Ru katalizörünü katotta da kullanılmasının hiçbir avantajı yoktur. DMYP'lerde elektrolitin su ile yeterli şekilde beslendiğinden katottaki havanın nemlendirmeye ihtiyacı PEMYP'lerdekine göre çok daha azdır.

Katot çıkışından elde edilen suyun anoda geri beslenmesi de DMYP'lere özgüdür. Bunların dışında DMYP'lerin genel yapıları PEMYP'ler ile benzerdir.

4.3.9. DMYP'lerdeki membran

DMYP'lerde kullanılan membranlar aslında bir tür polimerdir. Sadece bir yalıtkan gibi davranarak anot ve katot katalizörlerini ayırmaktadır. Yeteri kadar suya doyduğunda küçük bir köprü gibi elektronların bir taraftan diğer tarafına geçişine izin vermektedir. Membranlarda kullanılan malzemeler hakkındaki çalışmalar fluoropolimerler, fluoroetilenler ve politetrafluoroetilenler üzerine yoğunlaşmıştır[39].

4.3.10. DMYP'lerde hücre voltajı

DMYP'lerdeki elektrik potansiyel eşitlikleri 1, 2 ve 3 nolu reaksiyon eşitliklerindeki Gibbs serbest enerjisinin değişimi yardımı ile hesaplanmaktadır.

$$\begin{aligned}\Delta \bar{g}_a^o &= (\Delta \bar{g}_f^o)^{CO_2} - (\Delta \bar{g}_f^o)^{MEOH} - (\Delta \bar{g}_f^o)^{H_2O} \\ &= -394.38 - (-166.29) - (-237.18) \\ &= 9.09 \text{ kJ/mol}\end{aligned}\quad (4.10)$$

Böylece anot standart potansiyeli aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$U_a^o = \frac{-\Delta \bar{g}_a^o}{6F} = \frac{-9.09 \text{ kJ/mol}}{6 \times 96485 \text{ C/mol}} = -0.016 \text{ V}\quad (4.11)$$

Benzer şekilde katot standart potansiyeli de aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$U_c^o = \frac{-\Delta \bar{g}_c^o}{6F} = \frac{711.54 \text{ kJ/mol}}{6 \times 96485 \text{ C/mol}} = 1.229 \text{ V}\quad (4.12)$$

DMYP hücresindeki elektrik potansiyel eşitlikleri Gibbs serbest enerjisinin değişimi yardımıyla aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\Delta U^o = \frac{-\Delta \bar{g}}{6F} = \frac{702.45 \text{ kJ/mol}}{6 \times 96485 \text{ C/mol}} = 1.213 \text{ V}\quad (4.13)$$

DMYP'lerin bu ideal hücre voltajı PEMYP'ler ile özdeş şartlarda aynı değer olan 1.23V'dur. Ancak gerçekte DMYP'lerde, bu teorik ideal hücre voltajına ulaşılmasını

engelleyen bir kaç parametre vardır. Bunlardan en önemlileri metanol geçişi ve iç akımlardır. Geçen metanol elektronlarını anot katalizörüne bırakmaz ve katot katalizöründe oksijen ile reaksiyona girer. Buda hücre verimini düşürür. Aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve kütle transferi kayıpları da hücre verimini etkileyen diğer parametrelerdir.

Reaksiyonların elektrot yüzeylerinde yavaş bir şekilde oluşması aktivasyon kayıplarına yol açmaktadır. Üretilen voltajın bir kısmı elektronların, elektrotlara veya elektrotlardan dışarı transferini sağlayan elektrokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için kullanılmaktadır.

Sadece iyon geçirmesi gereken elektrolitin, bir miktarda elektron geçirmesinden ve elektrolitten katot tarafına geçen metanolün, burada kısa devrelere yol açması yakıt geçişi ve içsel akımlara sebep olmaktadır.

Elektrot malzemeleri, akım toplayıcılar yada kullanılan diğer parçaların elektron geçişine ve elektrolitinde iyon geçişine direnç göstermesiyle ohmik kayıplar meydana gelmektedir. Ohmik kayıplar akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Kütle taşınımı yada konsantrasyon kayıpları elektrot yüzeyinde yakıt ve oksijen konsantrasyonunun, yeterince malzeme taşınmamasından dolayı azalmasından kaynaklanmaktadır[40].

4.3.11. DMYP'lerin teknik problemleri

DMYP'ler, bataryalarla karşılaştırıldığında yüksek enerji yoğunlukları sayesinde avantaj sağlamaktadırlar. Ancak buna ulaşmak için birçok önemli teknik problemlerin çözülmesi gerekmektedir. İlk olarak anottaki düşük metanol oksidasyon kinetikleri ve metanolün polimer membran üzerinden geçişi, hücre performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sorunu çözmek için çalışmalar daha reaktif anot katalizör malzemesi ve daha kararlı katot katalizör malzemesi geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sayede, metanol geçişi azaltılıp kütle transferinin kontrolünü kolaylaştırmak hedeflenmektedir. Geleneksel DMYP'ler su pompası ve kondenser içeren harici su çevrim sistemleri sebebiyle küçük elektronik sistemlerde güç kaynağı

olarak kullanılamamaktadır. Bu sebeple ek sistemler kullanmadan hücre içi verimli bir su yönetimi gereklilik arz etmektedir.

Isı yönetimi de DMYP'lerdeki diğer önemli problemlerden biridir. Her ne kadar yüksek sıcaklık hücre performansını iyileştirse de, elektrokimyasal kinetikleri ve reaktantların kütle transferlerini hızlandırarak hücre performansı üzerinde ciddi kayıplara yol açmaktadır. Örnek olarak, harici su çevrim sistemi olmayan ortamdaki hava ile beslenen DMYP'lerin su taşınım karakteristikleri, büyük bir oranda çalışma sıcaklığına bağlıdır. Eğer yüksek sıcaklık sebebiyle çok fazla su buharlaşırsa, hücre kuruyabilir ve çalışamaz hale gelebilir. Optimize edilmiş sıcaklık kontrol planı, hassas bir algılama ve iyi bir kontrol sistemi ile mümkün olmaktadır. Son olarak DMYP'lerin makul fiyatlara ulaşması, kullanımlarının yoğunlaşması için gereklidir. Ancak, kullanılan malzemelerin pahalılıkları bunu zorlaştırmaktadır. Özellikle hücrenin maliyetinin yaklaşık %70'ini oluşturan Pt–Ru katalizörleri ucuzlatma çalışmaları sürmektedir.

4.3.12. DMYP uygulamaları

DMYP'ler yaklaşık $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 'lık enerji yoğunluğu ile hidrojen yakıt pillerinden daha düşük bir performansa sahiptir. Bu nedenle kullanım alanı sınırlanan DMYP'ler, güç yoğunluğunun az, enerji yoğunluğunun çok olduğu alanlarda kullanılabilir. Eğer cihazın tükettiği ortalama güç düşük ise bu güç, küçük bir metanol yakıt tankıyla uzun süre sağlanabilecektir. Cep telefonları, fotoğraf makinaları, dizüstü bilgisayarlar bu uygulama alanlarındandır[41].

DMYP'ler en büyük rakipleri olan lityum-iyon bataryaların yerini aldığı takdirde birçok uygulamada kullanımı mümkün olacaktır. DMYP'lerin, performansı temel olarak sıcaklık ve basınca bağlıdır. Sıcaklık artışı anottaki reaksiyonları hızlandırdığı gibi katottakileri de hızlandırdığından, performansı artırmaktadır. Anot performansının artması yakıtın çoğunun anotta kullanılması ve katoda geçecek yakıtın azalması nedeniyle yakıt geçişini azaltmaktadır. Bu durum sadece katodun performansını iyileştirmekle kalmamakta, verimi de arttırıcı rol oynamaktadır. Aynı şekilde basıncın artırılması da bazı gelişmelere sebep olabilmektedir. Fakat havanın

basınçlandırılması için gereken güç DMYP'lerin uygulama alanıyla değişmektedir[42].

Güç yoğunluğu geleneksel lityum-iyon bataryalardan çok daha yüksek olan DMYP'lerdeki gelişmeler henüz erken aşamalarda olsa bile yakın gelecekte yüksek enerji yoğunluğu gerektiren motorların ve otomobillerinde doğrudan metanol yakıt pilleri ile çalıştırılması mümkün olacaktır.

4.3.13. Metanol

Oda sıcaklığı ve basıncında renksiz organik bir sıvı olan metanol, genel olarak metil alkol veya odun ispiertosu olarak bilinir. Metanol içerisinde metil alkol bulunan, odun, kömür gibi fosil yakıtların ısı altında damıtılmaları yolu ile, doğalgaza birtakım distilasyon işlemleri uygulanarak veya CO ve H₂'nin katalitik ortamda sentezleri sonucunda elde edilebilir. Metanol üretimi düşük basınçta sentez prosesi yaparak gerçekleştirilir. Üretimde, hidrojen sağlamak için doğalgaz (%96 metan (CH₄)) ve oksijen sağlamak için su olmak üzere iki ana ham madde kullanılır. Bu ham maddeler ile bir dizi kimyasal reaksiyon zinciri sonunda arıtılmamış ham metanol üretilir ve metanol rafine edilerek %99.9 oranında saflık sağlanır. Tablo 4.1'de metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

Tablo 4.1. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal denklemi	CH ₃ OH
C / H oranı	0.25
Moleküler kütle	32.04
Özgül kütle (Sıvı) (kg / dm ³)	0.79
Stokiyometrik hava/yakıt (kütleli)	6.44
Isıl değeri (MJ/litre)	15.9
Tutuşma sınırları (% hacim)	6 - 37
Laminar alev hızı (m/s)	0.52
Adyabatik alev sıcaklığı (°C)	1878
Kaynama noktası (°C)	65.1
Donma noktası (°C)	-97.6
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı (°C)	470
Oktan sayısı (ROS)	110
Oktan sayısı (MOS)	87

Üretilen metanol dağıtılmak için yüksek güvenlik seviyesine sahip depolarda tutularak bekletilir. Çünkü metanol son derece korozif olduğundan metanolün depolanmasında standart çelik tanklar yerine, paslanmaz çelik tanklar

kullanılmaktadır. Metanol aynı zamanda iyi bir çözücüdür. Bu yüzden sızdırmazlık malzemelerini seçerken dikkat edilmeli ve plastik kauçuk gibi malzemeler tercih edilmemelidir. Metanol deniz aşırı pazarlara gemi tankerleri, lokal satışlar içinde borular yada varillerle sevk edilir. 2007 yılında dünya genelinde tüketimi 40 milyon tonu bulan metanolün en çok üretildiği yerler Karayipler ve Basra Körfezidir[43].

Metanol kullanımında dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Çünkü metanol havada kolaylıkla yanabilen bir kimyasaldır. Ayrıca, metanol buharı da bazı ortamlarda patlayıcı olabilmektedir. Zehirli bir kimyasal olduğu içinde insanlarda kalıcı körlüğe hatta ölümlere bile sebep olabilir. Su ile her oranda karışılarak yanıcı bir çözelti meydana getirir. Üretilen metanolün yaklaşık %40'ı formaldehit yapımı için kullanılmaktadır. Ayrıca metanol; yakıt, yakıt katkısı, çözücü ve soğutu olarak da kullanılabilir. Ancak en çok gelecek vaat ettiği teknolojiler, hidrojen taşıyıcı olarak kullanıldığı yakıt pilleri ve türbin yakıtı olarak kullanıldığı güç jeneratörleridir.

4.3.14. Metanolün hidrojen ile karşılaştırılması

Metanol litre başına 15.9MJ enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu değerler sıvı hidrojen için 8.41MJ, 700 bar basınçta gaz halinde depolanmış hidrojen için ise yaklaşık 6MJ olmaktadır. Tablo 4.2'de metanolün ve hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Tablo 4.2. Metanolün ve hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

	METANOL	HİDROJEN
Kimyasal denklemi	CH ₃ OH	H ₂
C / H oranı	0.25	0
Moleküler kütle	32.04	2.02
Özgül kütle (Sıvı) (kg / dm ³)	0.79	0.07
Stokiyometrik hava/yakıt (kütlesel)	6.44	34.32
Isıl değeri (MJ/kg)	20.1	119.93
Isıl değeri (MJ/litre)	15.9	8.41
Tutuşma sınırları (λ)	0.24 – 2.22	0.15 – 4.35
Laminar alev hızı (m/s)	0.52	2.91
Adyabatik alev sıcaklığı (°C)	1878	2110
Kaynama noktası (°C)	65.1	- 253
Donma noktası (°C)	-97.6	-259

Ufak hacimlerin önem arz ettiği uygulamalarda bu enerji yoğunluğu değerleri dikkat çekicidir. Bu sebeple metanolün sıvı halde depolanıp bir yakıt dönüştürücüsü yardımıyla hidrojene dönüştürülmesi de farklı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır[44].

4.3.15. Metanolün hidrojene dönüştürülmesi

Depolanan metanolün reformasyonla parçalanarak hidrojene dönüştürülebilir. Metanolün buhar reformasyonu endotermik bir prosestir ve 25°C’de 138kJ/mol enerji gereklidir. Bu endotermik reaksiyon için gerekli enerji katalitik yakıcı tarafından üretilir. Sistemde metanol su ile birlikte karıştırıcıdan geçtikten sonra buhar refermasyon ünitesinde okside edilerek karbondioksit ve oksijene ayrılır. Reformatörde CO oluşmasına karşı sisteme su gönderilerek CO₂ oluşumuna yardımcı olunur. Dönüşüm reaksiyon ürünü %67 hidrojen, %21 CO₂, %10 su ve %1-2 CO içerir. Prosesin toplam reaksiyonu aşağıda görülmektedir.



Sistemin verimi, ortalama metanol tüketimi, reformatörde kullanılan metanol miktarı ve yakıcıda kullanılan metanol miktarına bağlıdır. Oluşacak maksimum verim 25°C’de %94 civarlarındadır. Yakıcının egzozunda meydana gelen ısı kaybı sistemin verimini düşürmektedir.

BÖLÜM 5. DMYP'LERDE ISI VE SU YÖNETİMİ

DMYP'lerde meydana gelen metanol, su ve ısı taşınımı olayları hücrenin performansını etkilemektedir. Metanol taşınımı, DMYP'lerin performansı açısından kritik role sahiptir. DMYP'lerin anot tarafında, PEMYP'lerdeki hidrojenin aksine, oda şartlarında sıvı olan metanol ve su karışımı yer almaktadır. Kullanılan membranların yapısı sebebiyle metanol anot bölgesinden katot bölgesine geçebilmektedir. Verimin düşmesine sebep olan metanol geçişi olarak ifade edilen bu durum, difüzyon ve elektro-ozmotik sürtünme sebebiyle meydana gelmektedir. Polimer membran üzerinden geçen metanol, katot bölgesinde platin katalizör ile reaksiyona girerek katot potansiyelini etkilemektedir. Bu da hücre voltajı ve yakıt verimini düşürerek DMYP'nin enerji yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Daha kalın membranlar kullanarak veya anot tarafına mikro geçirgen yapıda bariyer ekleyerek, metanol geçişini azaltıp hücre verimini arttırmak mümkün olabilmektedir.

5.1. DMYP'lerde Su Yönetimi

DMYP sistemlerinde suyun taşınması çok büyük öneme sahiptir. DMYP'ler için bir diğer problem olan metanol geçişinin sonucu olarak anottaki yakıt çözeltisi çok seyrek bir hale gelir. Sistemdeki yakıt karışımının enerji içeriğinin azaltılabilmesi için yüksek miktarlarda suyun sisteme taşınması gerekir. Ek olarak metanolün oksidasyonu sırasında her bir mol metanol için bir mol suya ihtiyaç vardır. Her bir proton için elektro-ozmotik direnç katsayısını 2.5 olarak kabul edildiğinde, 2.5x6 mol su, membran üzerinden katoda geçmektedir. Her bir mol metanol başına 16 su molekülünün anotta tükendiği ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple sisteme su takviye edilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak katotta, anottan gelen 15 molekül su ve metanolün oksidasyonunda 6 proton tüketilerek üretilen 3 molekül su bulunmaktadır. Katottaki bu su sebebiyle hücre performansında düşüş meydana gelmektedir. Su

yönetimindeki en büyük problemler, katottaki suyun hızlı akmasını önlemek ve anottaki elektro-ozmotik sürüklenme sonucu oluşan su kaybını gidermektir.

Su taşınımının kontrolünde katotdaki hızlı akımı önlemek amacıyla en çok kullanılan yöntem, yüksek katot gaz akış oranına (yüksek stokiyometri) ulaşmaktır. Bu strateji sadece ek güç kullanımı arttırmakla kalmayıp, dışa atılan suyun geri kazanımını da zorlaştırmaktadır. Katottan uzaklaştırılan suyun nasıl azalacağı ve katotdaki akış hızını çok arttırmadan anoda su beslenmesi çözüm bekleyen sorunlardır. Su taşınımı için en ideal yaklaşım suyun hareketsiz olmasıdır[13].

Ek su besleme sisteminden kurtulmak için en yaratıcı çözüm, daha iyi bir su dengesi sağlayan iç su taşınım kontrolüdür. Bu yaklaşım, geçirgen tabakalardan difüze olan suyun, membrandan geçen net suyun, katalizör tabakalarında üretilen ve tüketilen suyun, elektro-ozmotik sürüklenmenin de dahil edilerek, dikkatlice kontrol edilmesiyle iç su dengesinin sağlanmasına dayanır. Sonuç olarak hiç bir ekstra su kullanmadan sistemin gereksinimleri karşılanabilmektedir. Membrandan geçen net su akışı, α ile tabir edilen net su transfer katsayısı da kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$N_m^{H_2O} = \alpha \frac{i}{F} \quad (5.1)$$

5.2. DMYP'lerde Isı Yönetimi

Doğrudan metanol yakıt pillerinde ısı yönetimi sistemin performansını doğrudan etkilediğinden önem arz etmektedir. Diğer enerji üreten sistemlerde de olduğu DMYP'lerde verilen enerjinin %100'ünü elektrik enerjisine çeviremediğinden bu enerjinin bir kısmı ısıya dönüşmektedir. Açığa çıkan ısı, anot ve katot kanallarında başta sıcaklık ve basınç olmak üzere bir çok parametreyi etkilemektedir. Artan sıcaklık, reaksiyon kinetiklerini artırarak yakıt pilinin performansını artırabilmektedir. Ancak, membranın sıcaklığının artması doyma basıncını artırarak membrandaki su aktivasyonunun ve proton iletkenliğinin azalmasına sebep olmaktadır[17].

5.3. DMYP'lerde Isı ve Su Yönetiminin İncelenmesi

DMYP'lerde ısı ve su yönetimi, bu çalışma kapsamında teorik ve deneysel olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. DMYP'lerde ısı ve su yönetimi, metanol konsantrasyonu, yakıt debisi, oksijen debisi, pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı ve oksijen nemlendirme sıcaklıkları kontrol altında tutularak sağlanabilmektedir. Geliştirilen matematiksel model yardımıyla metanol konsantrasyonunun doğrudan metanol yakıt pilinin performansına olan etkisi incelenmiştir. Literatürde metanol konsantrasyonun etkileri 0.1M ile 8M arasında deneysel ve modelleme çalışmalarıyla incelenmiştir. En önemli aralığın 0.5M ile 3M arasında olduğu görüldüğünden, modelleme 0.5M, 1M, 2M ve 3M'lık metanol konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Modelleme sonucunda optimum metanol konsantrasyonu belirlenerek deneysel çalışmaya geçilmiştir. Deneysel çalışma ile de, yakıt debisi, oksijen debisi, pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı ve oksijen nemlendirme sıcaklıklarının hücre performansına ortak etkileri incelenmiştir. Son olarak modelleme çalışmasıyla elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

5.4. DMYP'nin Üç Boyutlu Modellenmesi

Doğrudan metanol yakıt pillerinde ısı ve su yönetimini incelemek amacıyla, üç boyutlu, tek fazlı ve çok bileşenli, süreklilik, momentum ve genel korunum eşitliklerini içeren bir model geliştirilmiştir. Modelde yakıt pilinin anot tarafında sıvı faz, katot tarafında ise gaz faz bulunmaktadır. Ek olarak anot ve katot taraflarında elektro-kimyasal eşitlikler kullanılmıştır.

Bu modelde, akışkanların sıkıştırılmaz olduğu, akışın laminer olduğu, hücre ortamının izotermal olduğu ve prosesin kararlı olduğu kabul edilmiştir. Anot bölgesinde üretilen karbondioksitin etkileri ihmal edilmiştir. Membran gaz geçirmez ve tam sulandırılmıştır. Gaz difüzyon tabakaları ise izotropik ve homojen geçirendir. Anot bölgesinde metanol ve su, katot bölgesinde ise oksijen gazı ve su buharı yer almaktadır.

5.4.1. Kütle korunum eşitlikleri

Kütle korunum eşitlikleri gaz difüzyon tabakaları, katalizör tabakaları ve kanalların anot ve katodunda ve membranda geçerli olmaktadır. Bu korunum eşitliği;

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla(\rho u) = \dot{m} \quad (5.2)$$

olarak ifade edilmektedir. Anot katalizör katmanında;

$$\dot{m} = M^{MeOH} S^{MeOH} + M^{H_2O} S^{H_2O} \quad (5.3)$$

değerini alırken, katot katalizör katmanında ise;

$$\dot{m} = M^{O_2} S^{O_2} + M^{H_2O} S^{H_2O} \quad (5.4)$$

değerini alır. Anot katalizör katmanında kütle kaynağı, metanol tüketimi ve membrandan geçişi ile katot katalizör katmanında ise kullanılan oksijen ve oluşan su buharı ile hesaplanmaktadır.

5.4.2. Momentum eşitlikleri

Momentum eşitliği;

$$\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial(\rho \bar{u})}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla(\rho \bar{u} \bar{u}) \right] = -\nabla p + \nabla \tau + S_u \quad (5.5)$$

olarak ifade edilmektedir. Anot ve katot gaz difüzyon katmanlarında ve katalizör tabakalarında ise;

$$S_u = -\frac{\mu}{K} \bar{u} \quad (5.6)$$

değerini almaktadır. Membranda ise

$$\bar{u} = 0 \quad (5.7)$$

dır. Anot ve katot gaz difüzyon katmanlarında ve katalizör tabakalarında akışkan hızı, Darcy kanunu ile ifade edilmiştir. Membranda nano yapı yüzünden hız sıfır olarak kabul edilmiştir.

5.4.3. Genel korunum eşitlikleri

Kütle oranı göz önüne alınarak bileşenler için genel korunum denklemi;

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y^k) + \nabla(\rho \bar{u} Y^k) = \nabla[\rho D_m^k \nabla Y^k] + \dot{m}^k \quad (5.8)$$

olarak ifade edilir. Burada Y^k metanol, su ve oksijenin kütle karışım kesridir. Kütle kesri ve molar konsantrasyon arasında ilişki ise;

$$\rho Y^k = c^k M^k \quad (5.9)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklem kullanılarak bileşenler için genel korunum eşitliği, molar konsantrasyona bağlı olarak;

$$\frac{\partial c^k}{\partial t} + \nabla[uc^k] = \nabla[D_m^k \nabla c^k] + S^k \quad (5.10)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda anot tarafındaki metanolün genel korunum eşitliği;

$$\frac{\partial c^{MeOH}}{\partial t} + \nabla[uc^{MeOH}] = \nabla[D_m^{MeOH} \nabla c^{MeOH}] + S^{MeOH} \quad (5.11)$$

halini alır. Anot katalizör katmanında;

$$S^{MeOH} = -\frac{j}{6F} - \frac{j_{xover}}{6F} \quad (5.12)$$

değerini alır. Metanolün membrandan geçişi elektro-osmotik çekme ve difüzyondan kaynaklanmaktadır. Bu kuvvet;

$$\frac{j_{xover}}{6F} = \nabla(n_d^{MeOH} \frac{i}{F}) + \frac{(D_m^{MeOH} \frac{c_l^{MeOH}}{\delta_m} |_{cata})}{\delta_{cata}} \quad (5.13)$$

ifadesiyle hesaplanabilir. Katot tarafında oksijenin genel korunum denklemi;

$$\frac{\partial c^{O_2}}{\partial t} + \nabla[uc^{O_2}] = \nabla[D_m^{O_2} \nabla c^{O_2}] + S^{O_2} \quad (5.14)$$

halini alır. Katot katalizör katmanında;

$$S^{O_2} = -\frac{j}{4F} - \frac{j_{xover}}{4F} \quad (5.15)$$

olarak hesaba katılır. Suyun genel korunum eşitliği ise;

$$\frac{\partial c^{H_2O}}{\partial t} + \nabla[uc^{H_2O}] = \nabla[D_m^{H_2O} \nabla c^{H_2O}] + S^{H_2O} \quad (5.16)$$

olarak ifade edilir. Anot katalizör katmanında kaynak terimi;

$$S^{H_2O} = -\frac{j}{6F} \quad (5.17)$$

halini alır. Katot katalizör katmanında ise kaynak terimi;

$$S^{H_2O} = \frac{j}{2F} + \frac{j_{xover}}{3F} \quad (5.18)$$

olarak ifade edilir. Bu modelde ayrıca proton ve elektron transferlerini içeren tam elektrokimyasal bir modelin kullanılması öngörülmektedir. Buna göre proton taşınım eşitliği;

$$0 = \nabla(K_{eff} \nabla \Phi_e) + S_\Phi \quad (5.19)$$

olarak tanımlanır. Anot katalizör katmanında kaynak terimi;

$$S_\Phi = j \quad (5.20)$$

olarak ifade edilirken, katot katalizör katmanında;

$$S_\Phi = -j_c + j_{xover} \quad (5.21)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikler anot katalizör katmanında üretilen protonu, katot katalizör katmanında ise tüketilen protonu içermektedirler.

Katalizör katmanlarının, gaz difüzyon katmanlarının ve akım toplayıcılarının anot ve katot olmak üzere her ikisinde de elektron taşınım eşitlikleri çözülür. Bu sayede akım dağılımı ve hücre performansına olan etkileri tamamıyla incelenebilir. Metanol oksidasyonu ve oksijen indirgenmesi, anot ve katot katalizör katmanlarında elektron üretimi veya tüketimi olarak incelenir. Elektronların hareketi düşük potansiyelden yüksek potansiyele doğru olmaktadır. Genel eşitlik olarak;

$$0 = \nabla(\sigma_{s,eff} \nabla \Phi_s) + S_\Phi \quad (5.22)$$

kullanılır. Bu denklemden anot katalizör katmanında kaynak terimi;

$$S_\Phi = -j \quad (5.23)$$

olarak ifade edilirken, katot katalizör katmanında kaynak terimi;

$$S_\Phi = j_c - j_{xover} \quad (5.24)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikler anot katalizör katmanında tüketilen elektronu, katot katalizör katmanında ise üretilen elektronu içermektedirler.

5.4.4. Elektrokimyasal kinetikler

Anot ve katottaki proton ve elektron eşitliklerindeki transfer akım yoğunluğu Butler-Volmer eşitliklerine Tafel'in yapmış olduğu yaklaşımla aşağıdaki gibi açıklanabilir.

$$j_a = ai_a^{ref} \left(\frac{X_{MeOH}}{X_{MeOH}^{ref}} \right)^{\gamma_a} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a \right) \quad (5.25)$$

$$j_c = ai_c^{ref} \left(\frac{X_O}{X_O^{ref}} \right)^{\gamma_c} \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right) \quad (5.26)$$

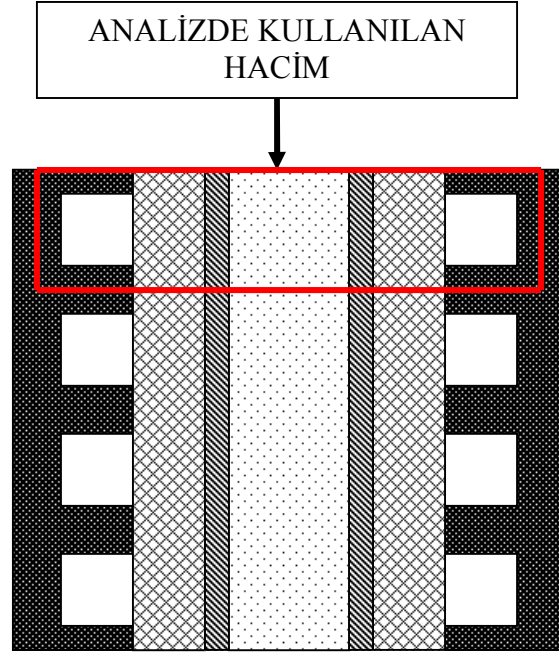
Burada ai_a^{ref} ve ai_c^{ref} referans akım yoğunluğu değişimlerinin anot ve katot bölgelerinin alanlarıyla çarpımını, γ_a ve γ_c reaksiyon sıralarını, η_a ve η_c anot ve katot bölgelerinin aşırı potansiyellerini, α_a ve α_c ise anot ve katot bölgelerinin transfer katsayılarını ifade etmektedir. Hücredeki voltaj değeri ise;

$$E_{cell} = E_0 - \eta_a + \eta_c - IR_m \quad (5.27)$$

eşitliği ile hesaplanabilmektedir. Burada E_0 hücre açık akım gerilimini, R_m membran direncini, I ise hücredeki ortalama akım yoğunluğunu ifade etmektedir[13].

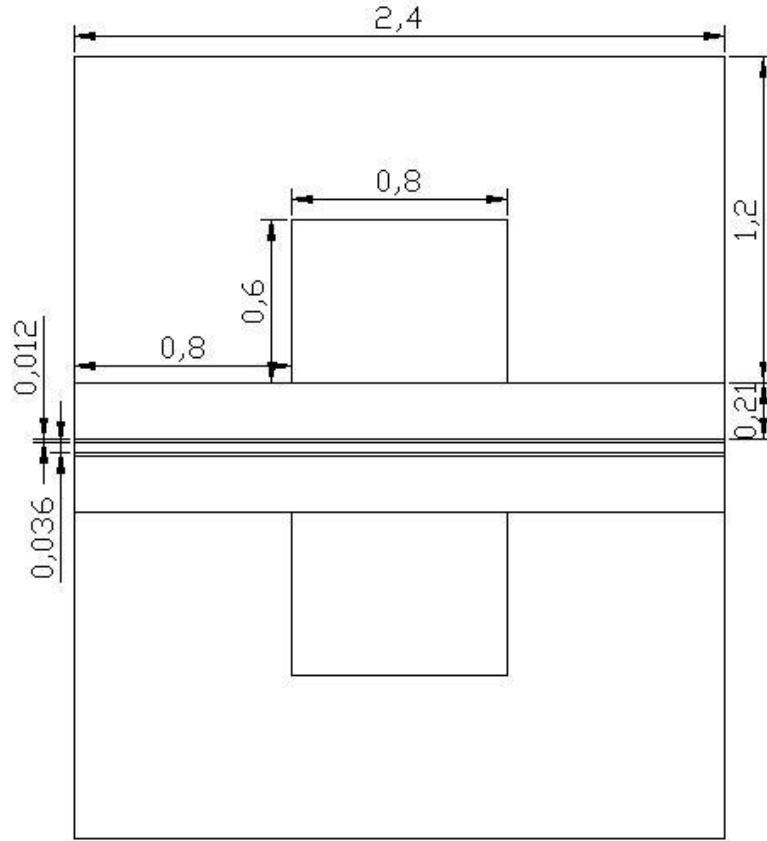
5.4.5. DMYP'nin katı modeli

İlk etapta DMYP hücresinin CAD yazılımı ile üç boyutlu modeli hazırlanmıştır. Hazırlanan çizim meshlendikten sonra eşitliklerin çözüleceği yazılım programı olan FLUENT yazılımına aktarılmıştır. Katı model hücre içerisindeki bir kanalı içermektedir ve Şekil 5.1'de analiz yapılacak bölge hücre üzerinde gösterilmektedir.



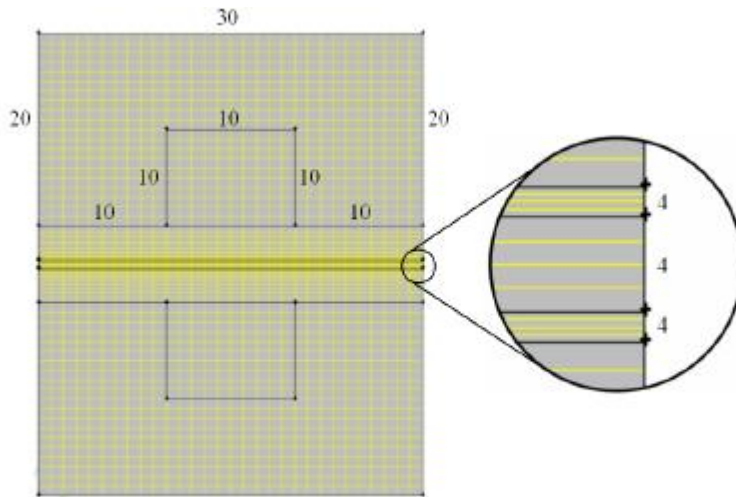
Şekil 5.1. DMYP hücresinin analizinde kullanılan hacim

Hesaplamlarda kullanılacak hücrenin dış boyutları x, y ve z eksenlerinde sırasıyla 2.4 mm, 2.88 mm, ve 125 mm'dir. Şekil 5.2'de x ve y eksenlerindeki boyutlar görülmektedir.



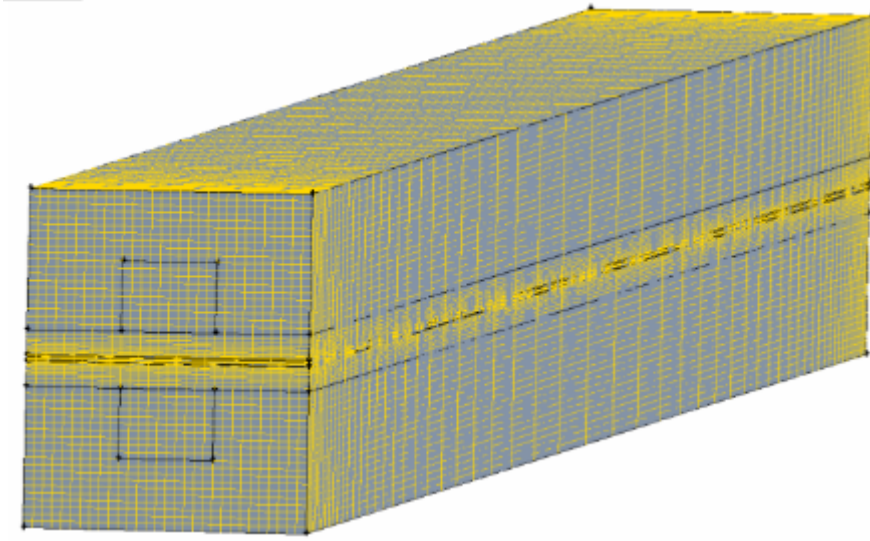
Şekil 5.2. DMYP hüresinin analizinde kullanılan hacmin boyutları

Analizi yapılacak hacmin sonlu elemanlara ayrılması ise Şekil 5.3’de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 5.3. Analizi yapılan hacmin sonlu elemanlara ayrılması

Tüm kanalın sonlu elemanlara ayrılmış halde gösterimi ise Şekil 5.4’te verilmektedir.

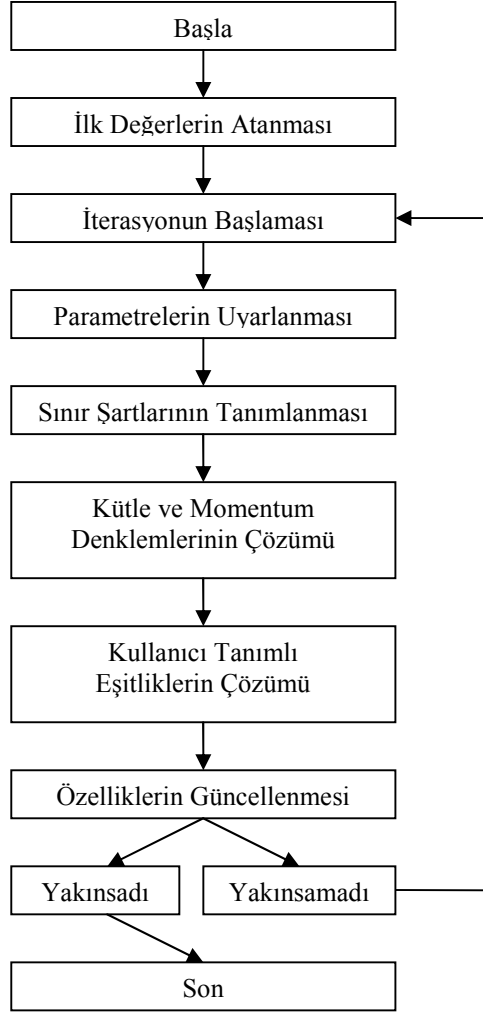


Şekil 5.4. Analizi yapılan hacmin sonlu elemanlara ayrılmış hali

Anot ve katot girişlerinde kütle akım, çıkışlarında ise basınç hesaba katılır. Daha önce 7 bölümde incelenilen DMYP hücresi, akım toplayıcılarda kanalların akışkan olarak toplayıcılarında katı olarak nitelendirilmesi ile 9 bölümde incelenmeye başlanılır.

5.4.6. Nümerik çözüm

Üç boyutlu, tek fazlı doğrudan metanol yakıt hücresinin modellenmesinde ticari bir yazılım olan FLUENT programı kullanılmıştır. Bu modelleme çalışması için geçerli olan eşitlikler kullanıcı tanımlı fonksiyonlar diye tabir edilen bölümler ile programa aktarılmıştır. DEFINE adı verilen makrolar sayesinde, korunum denklemlerine kaynak terimleri eklenmiş, yayılım katsayıları tanımlanmış, malzeme özellikleri eklenmiş ve de başlangıç şartları tanımlanmıştır. Metanol, su ve oksijen taşınım eşitlikleri ise kullanıcı tanımlı sayısal ifadeler diye adlandırılan bölüm sayesinde programa aktarılmıştır. Programda öncelikle korunum eşitlikleri çözümlenip daha sonra da taşınım ve elektrokimyasal denklemler çözülerek sonuca ulaşılmıştır. Şekil 5.5'te programın akış şeması verilmektedir[45].



Şekil 5.5. Modelleme programının akış şeması

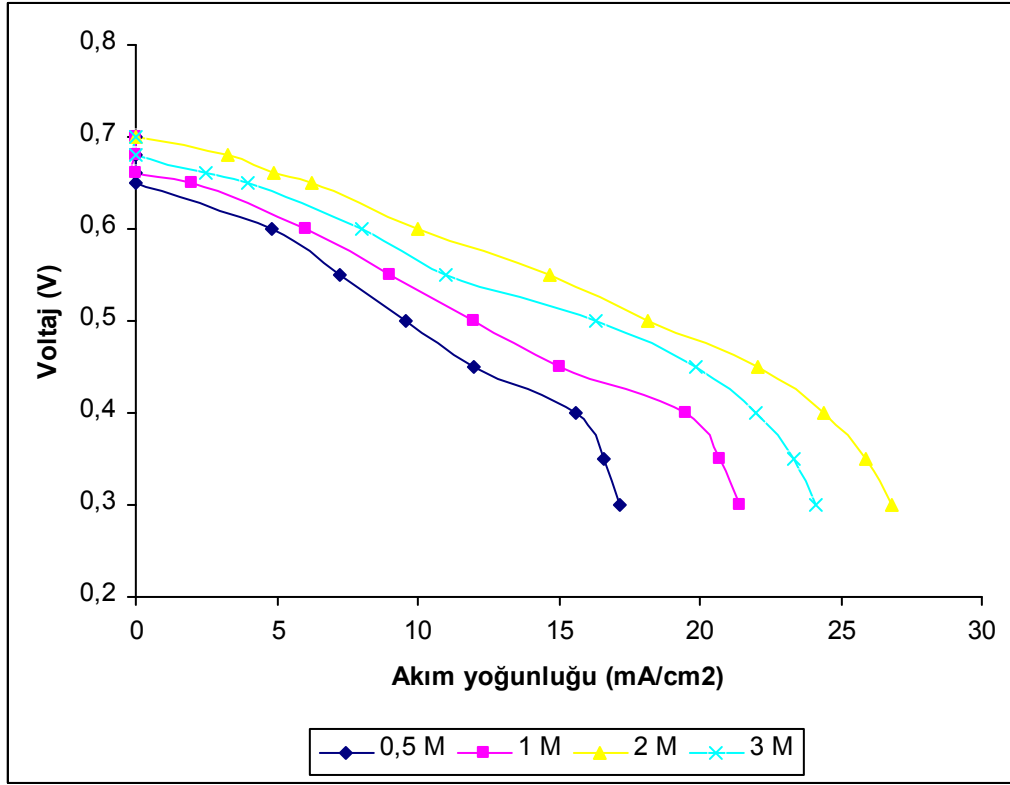
5.4.7. Model sonuçları ve yorumlar

Modelleme çalışmasının ilk aşamasında metanol konsantrasyonunun hücre performansına etkisi araştırılmıştır. Bu deneylerde pil sıcaklığı 30°C, yakıt sıcaklığı 30°C, nemlendirme sıcaklığı 70°C, metanol debisi 2 ml/d ve oksijen debisi ise 100 ml/d olarak sabit tutulmuştur. Modelleme çalışmasında kabul edilen değerler Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Modelleme çalışmasında kullanılan değerler

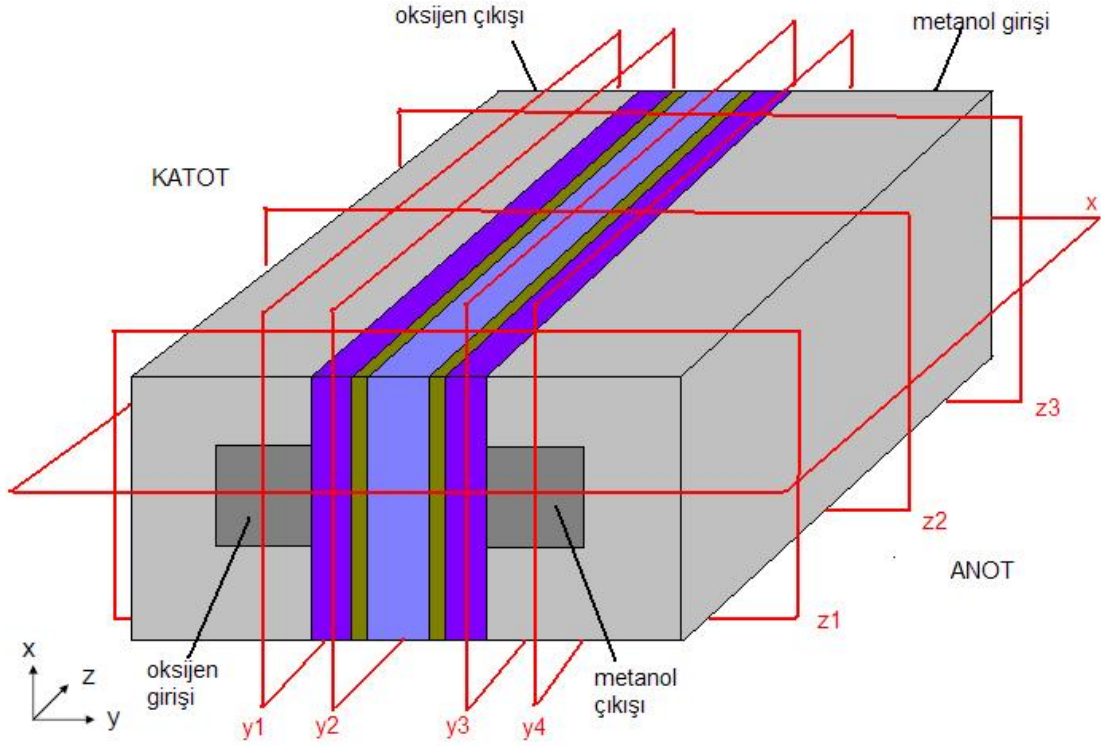
Parametre	Değer
Pil sıcaklığı, °C	30
Yakıt sıcaklığı, °C	30
Nemlendirme sıcaklığı, °C	70
Metanol konsantrasyonu, kmol/m ³	2
Metanol debisi, ml/d	2
Oksijen debisi, ml/d	100
Çalışma basıncı, N/m ²	1.013x10 ⁵
Gaz difüzyon tabakasının porozitesi,	0.5
Katalizör tabakasının porozitesi,	0.5
Membranın porozitesi,	0.3
Oksijenin havadaki difüzyon katsayısı, m ² /s	1.22x10 ⁻¹⁰
Metanolün sudaki difüzyon katsayısı, m ² /s	2.8x10 ⁻⁹
Havanın yoğunluğu, kg/m ³	1
Suyun yoğunluğu, kg/m ³	1000
Gaz sabiti, J/(mol.°C)	8.314
Akım yoğunluğu değişiminin anot bölgesinin alanıyla çarpımı, A/m ³	1x10 ⁶
Akım yoğunluğu değişiminin katot bölgesinin alanıyla çarpımı, A/m ³	200
Anot reaksiyon sırası,	1
Katot reaksiyon sırası,	1
Anot transfer katsayısı,	0.5
Katot transfer katsayısı,	1
Faraday sabiti, C/mol	96485

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda en iyi performans, 2 molarlık konsantrasyon değerinde elde edilmiştir. Düşük konsantrasyon değerlerinde sisteme yeteri kadar metanol sağlanamadığından istenilen performansa ulaşılamazken, metanol konsantrasyonunun gerektiğinden fazla bir değerde olması da hücre performansını önemli ölçüde düşürmektedir. Konsantrasyon artışı ile hücre performansındaki düşüşü, metanolün anottan katoda istenmeyen geçişi ile açıklamak mümkündür. Yüksek konsantrasyonlarda anottan katoda geçen metanol miktarı arttığı için katotta metanol oksidasyonu artmakta ve lokal kısa devrelerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum yakıt pilinin performansının önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır. Şekil 5.6'da hücre performansının metanol konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.6. DMYP'lerde hücre performansının metanol konsantrasyonuna göre değişimi

Simulasyon sonuçlarının daha iyi açıklanabilmesi için akış kanalı üzerinde eksenler oluşturulmuştur. Şekil 5.7'de eksenlerin akış kanalı üzerindeki konumları görülmektedir.



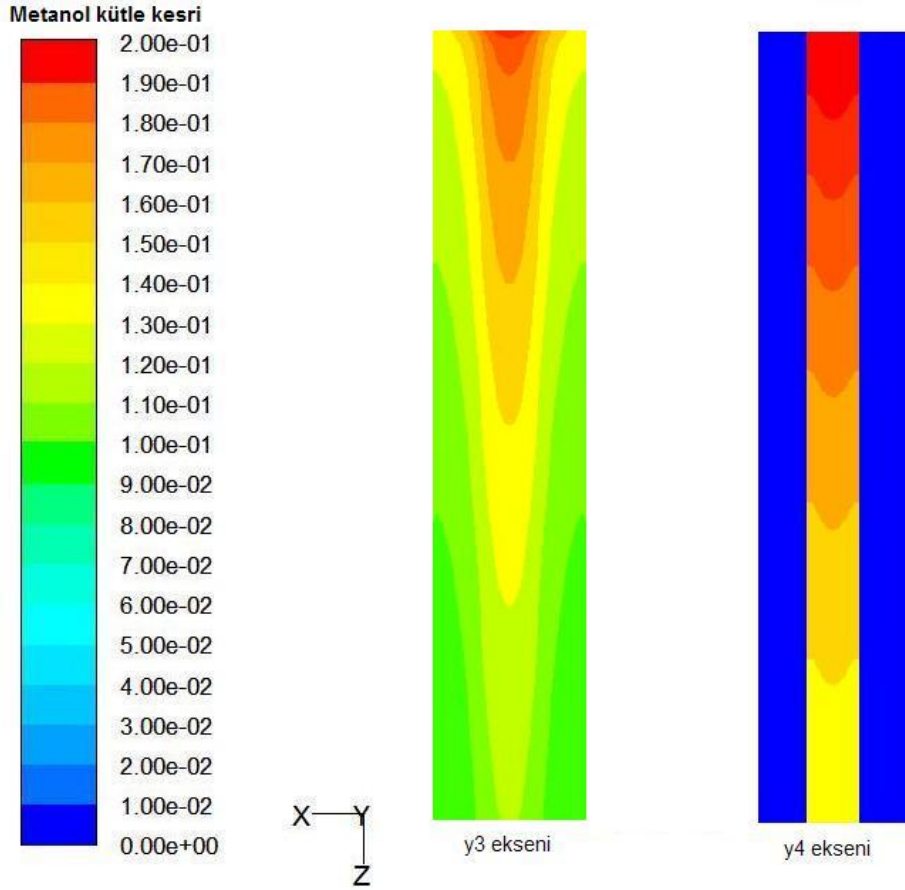
Şekil 5.7. Eksenlerin akış kanalları üzerindeki konumları

Tablo 5.2'de ise akış kanalı üzerindeki eksenlerin konumları sayısal olarak ifade edilmiştir.

Tablo 5.2. Akış kanalı üzerinde seçilen eksenlerin konumları

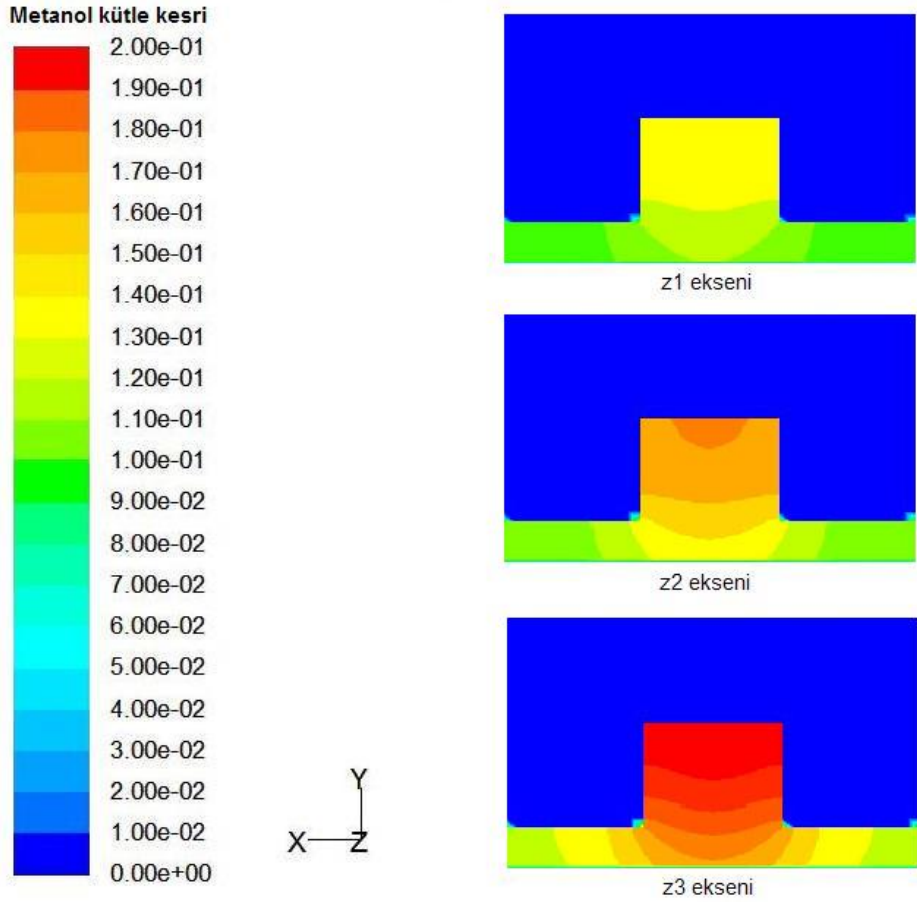
Eksen	Konum
y1	Katot kanal kalınlığının 1/2'si
y2	Katot gaz difüzyon tabakası kalınlığının 1/2'si
y3	Anot gaz difüzyon tabakası kalınlığının 1/2'si
y4	Anot kanal kalınlığının 1/2'si
z1	Akış kanal uzunluğunun 1/10'u
z2	Akış kanal uzunluğunun 1/2'si
z3	Akış kanal uzunluğunun 9/10'u
x	Akış kanalı genişliğinin 1/2'si

Akış kanalı boyunca metanol konsantrasyonu taşınımın etkisiyle belirlenirken, anot difüzyon katmanında ağırlıklı olarak difüzyon tarafından belirlenmektedir. Şekil 5.8'de anot gaz difüzyon tabakasının tam ortasından geçen y3 eksenini ve anot akış kanalının tam ortasından geçen y4 eksenlerindeki metanol konsantrasyonu görülmektedir.



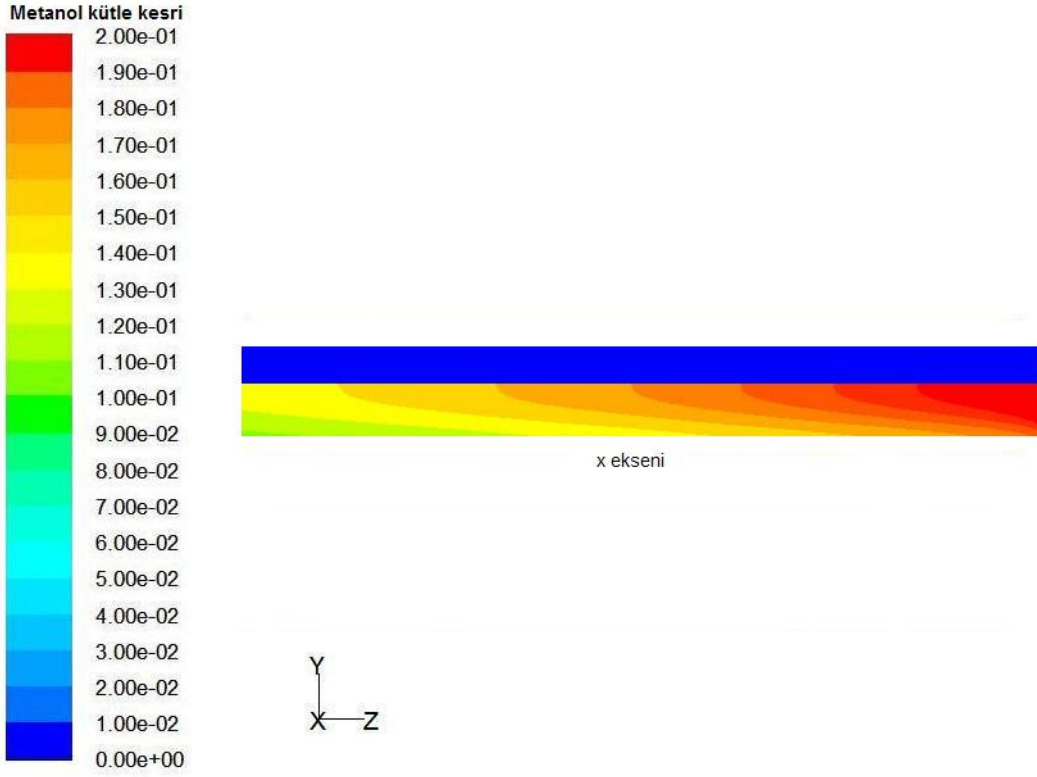
Şekil 5.8. Metanol konsantrasyonunun anot gaz difüzyon tabakasında ve akış kanalındaki durumu

Gaz difüzyon tabakasının akış kanalının tam altında kalan bölümündeki metanol konsantrasyonu, kanal duvarlarının altında kalan bölüme göre daha yüksektir. Şekil 5.9'da metanol konsantrasyonunun anot bölgesinin üç farklı noktasında yer alan z1, z2 ve z3 eksenlerindeki durumu görülmektedir.



Şekil 5.9. Metanol konsantrasyonunun üç farklı anot bölgesindeki durumu

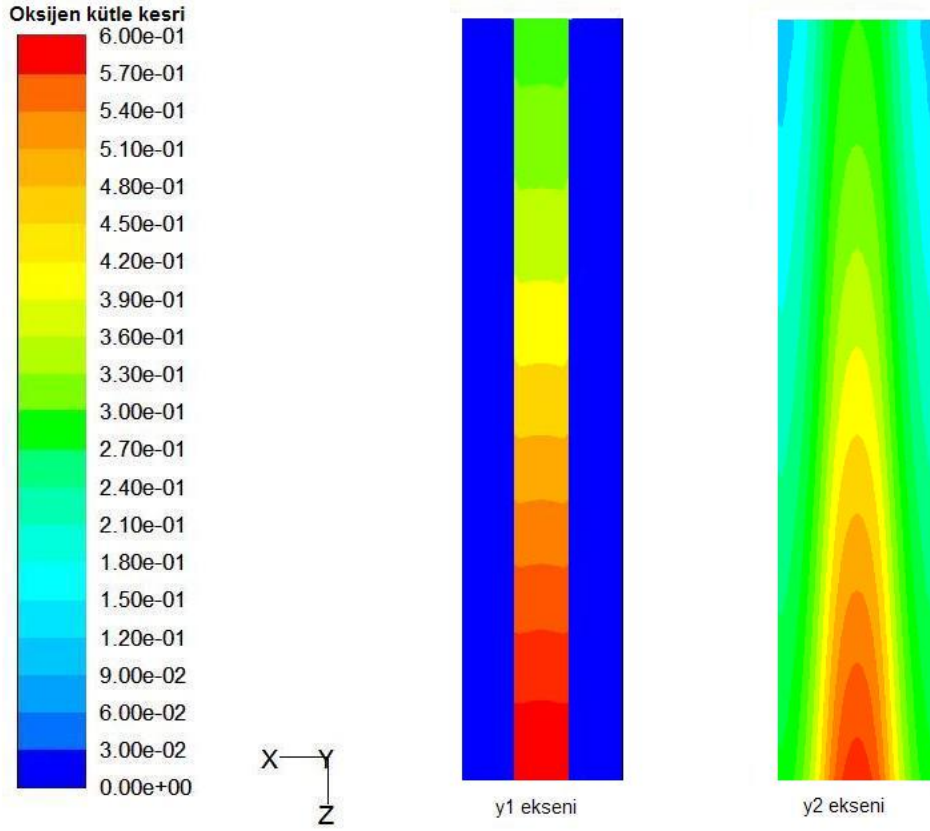
Metanolün akış kanalına girişine en yakın eksen olan z3'te metanol konsantrasyonu en yüksek değerinde iken çıkışa doğru düşüş göstermektedir. Şekil 5.10'da ise metanol konsantrasyonunun akış kanalının ortasında yer alan x eksenini boyunca değişimi görülmektedir.



Şekil 5.10. Metanol konsantrasyonunun anot akış kanalı boyunca değişimi

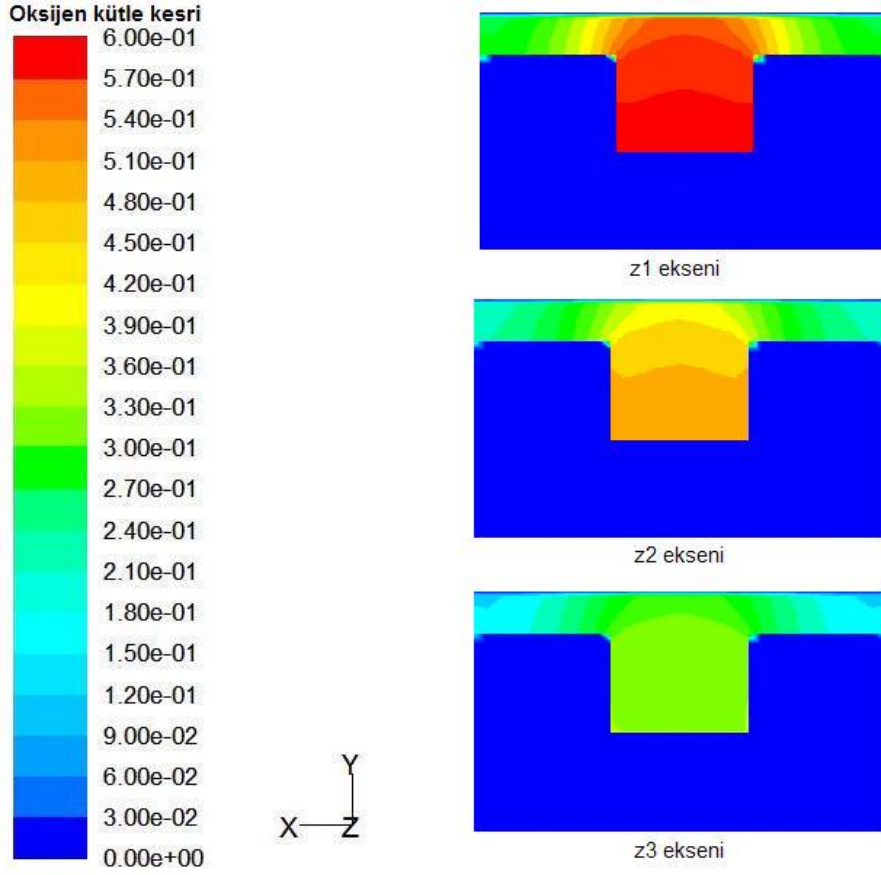
Akış kanalı boyunca metanol konsantrasyonundaki değişim metanolün taşınımı tarafından belirlenmektedir. Katalizör tabakasında kullanılan metanol gaz difüzyon tabakasından geçerek kanaldan uzaklaşmaktadır. Kullanılmayan metanol ise kanalın çıkışından hücreyi terk etmektedir.

Şekil 5.11'de katot akış kanalının tam ortasından geçen y1 eksenı ve katot gaz difüzyon tabakasının tam ortasından geçen y2 eksenlerindeki oksijen konsantrasyonu görülmektedir.



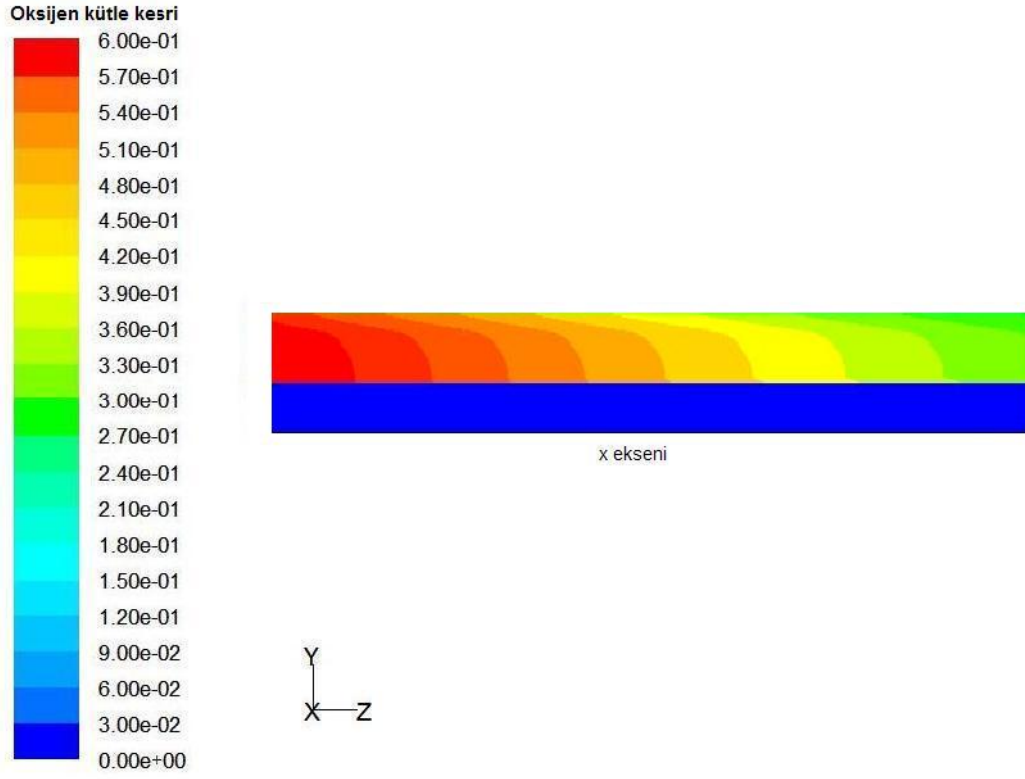
Şekil 5.11. Oksijen konsantrasyonunun katot akış kanalında ve gaz difüzyon tabakasındaki durumu

Anot bölgesindeki metanol konsantrasyonu gibi katot bölgesindeki oksijen konsantrasyonu da kanalda ve gaz difüzyon tabakasında büyük farklılık göstermektedir. Şekil 5.12’de akış kanalının üç farklı noktasında yer alan z1, z2 ve z3 eksenlerindeki oksijen konsantrasyonu görülmektedir.



Şekil 5.12. Oksijen konsantrasyonunun üç farklı katot bölgesindeki durumu

Oksijen, akış kanalında z1 ekseninden z3 eksenine doğru ilerlemektedir. Bu ilerleyiş sırasındaki oksijen konsantrasyonunda değişim meydana gelmektedir. Şekil 5.13'te ise oksijen konsantrasyonunun akış kanalının ortasında yer alan x eksenini boyunca değişimi görülmektedir.



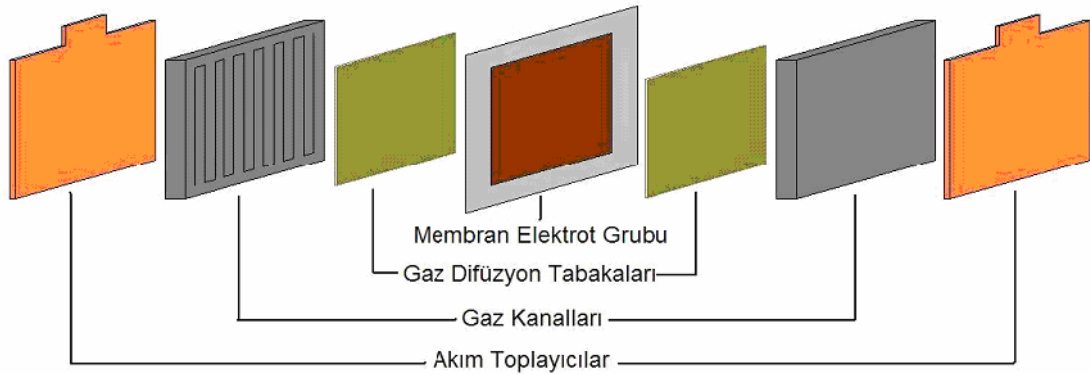
Şekil 5.13. Oksijen konsantrasyonunun katot akış kanalı boyunca değişimi

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

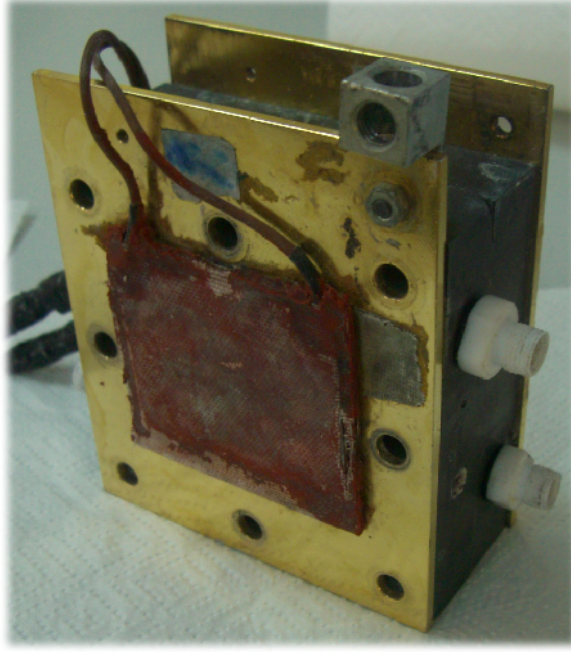
Bu bölümde ilk olarak doğrudan metanol yakıt pillerinin ısı ve su yönetiminin hücre performansına etkilerinin görülebilmesi amacıyla kullanılan DMYP test hücresi, deney düzeneği ve deney yöntemi anlatılmıştır. Deney sisteminin optimizasyonu için kullanılan yüzey cevap yöntemi anlatıldıktan sonra deney sonuçları verilmiştir.

6.1. DMYP Test Hücresi

Çalışmada kullanılan DMYP test hücresi yedi bölümden oluşmaktadır. Hücrenin en dışında akım toplayıcılar yer alır. Hücrede elde edilen akım buradan iletilmektedir. Merkeze doğru ilerlendiğinde sırası ile akış kanalları, gaz difüzyon tabakaları ve membran elektrot grubu yer almaktadır. Membran elektrot grubu ise membran, anot katalizörü ve katot katalizöründen meydana gelmektedir. Şekil 6.1’de doğrudan metanol yakıt pili hücre şeması ve Şekil 6.2’de deneyde kullanılan DMYP test hücresi görülmektedir.

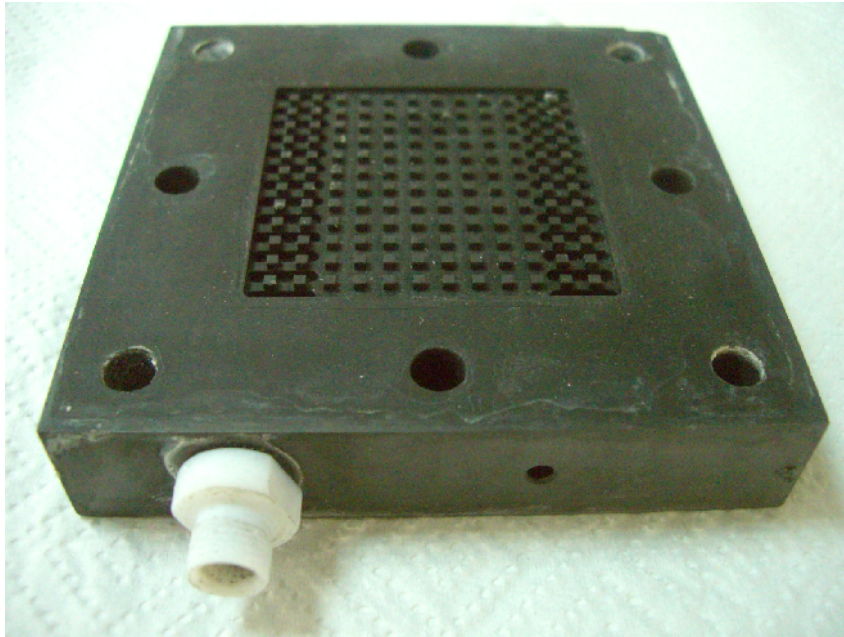


Şekil 6.1. Doğrudan metanol yakıt pili hücre şeması



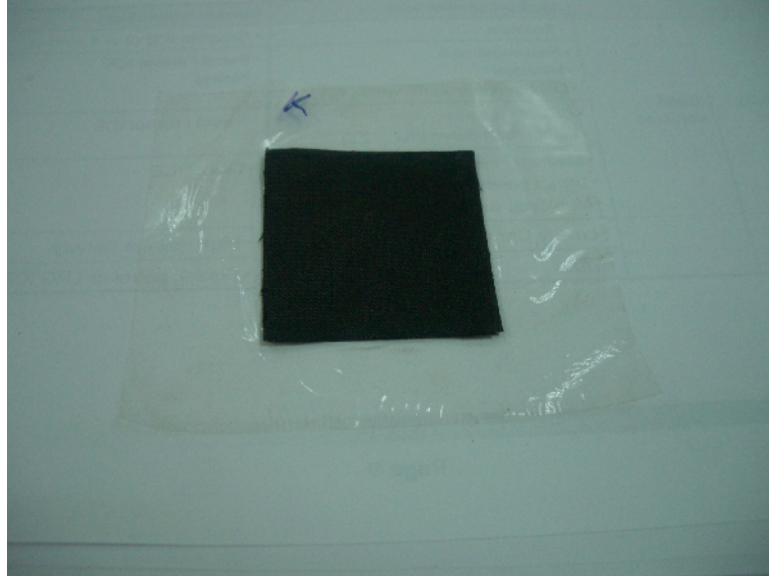
Şekil 6.2. Deneyleerde kullanılan doğrudan metanol yakıt pili hücresi

DMYP test hücresi içerisinde yakıt ve oksitleyicinin dağılımını sağlayan, suyun kullanımını ve ısı dağılımını yöneten ve oluşan akımın hücreden taşınımını sağlayan gaz kanalları Şekil 6.3’de görülmektedir.



Şekil 6.3. Gaz kanalları

DMYP test hücresinde teflonla desteklenmiş dokuma kumaştan üretilmiş gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır. Membran elektrot grubu için $2\text{mg}/\text{cm}^2$ anot elektrot yüklemesi ve $1\text{mg}/\text{cm}^2$ katot elektrot yüklemesi dokuma kumaş üzerine yapılmıştır. Nafion 117 membran ise 80°C 'deki % 5'lik H_2O_2 çözeltisinde 30 dakika bekletildikten sonra 80°C 'deki saf suda 30 dakika daha bekletilmiştir. 80°C 'deki % 5'lik H_2SO_4 çözeltisinde de yarım saat bekletilen nafion 117 membran son olarak 80°C 'deki saf suda 30 dakika bekletilmiştir. Nafion 117 membran 110°C 'deki sıcak preste $20\text{ kg}/\text{cm}^2$ 'lık kuvvet altında 1 dakika boyunca ön işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra elektrot yüklenmiş dokuma kumaşlar membranın her iki yüzeyine gelecek şekilde aynı kuvvet ve sıcaklıktaki sıcak preste 3 dakika bekletilir[46]. Bu yöntem ile hazırlanan membran elektrot grubu Şekil 6.4'te gösterilmektedir.

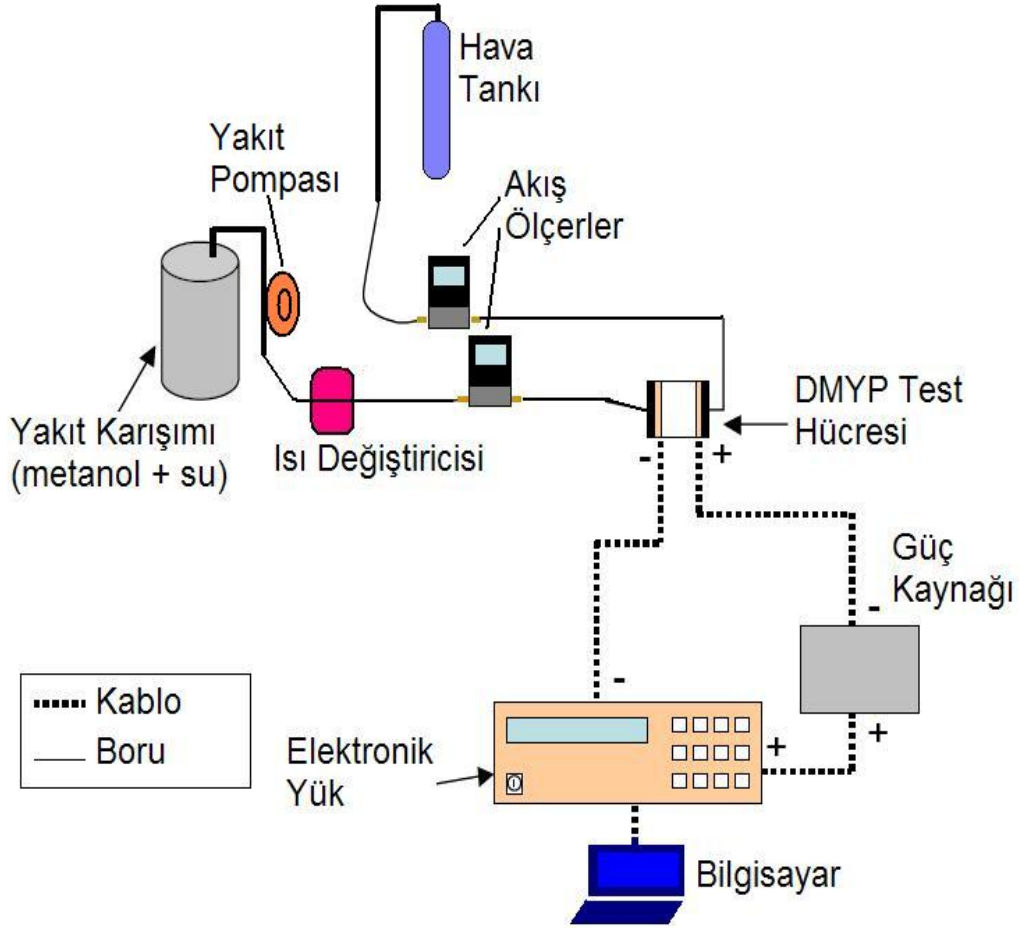


Şekil 6.4. Membran elektrot grubu

6.2. DMYP Deney Düzenegi

Doğrudan metanol yakıt pillerinde ısı ve su yönetiminin hücre performansına etkilerinin görülebilmesi amacıyla bir test düzenegi hazırlanmıştır. Metanol ve su karışımının yer aldığı yakıt tankı, karışımın sisteme iletilmesini sağlayan yakıt pompası, yakıtın sisteme giriş sıcaklığının ayarlanmasını sağlayan ısı değiştiricisi, hava tankı, yakıtın ve havanın debilerini ölçmeye yarayan akış ölçerler, doğrudan metanol yakıt pili test hücresi, güç kaynağı, sistemden akım çekilmesini sağlayan

elektronik yük ve test datalarının toplandığı bilgisayardan oluşan bu düzenek Şekil 6.5'te görülmektedir.

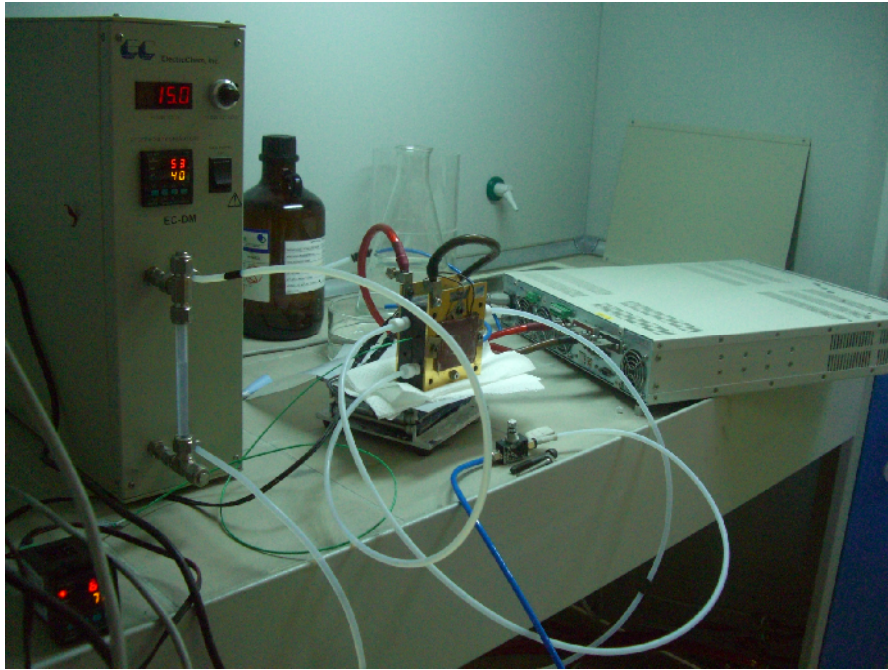


Şekil 6.5. Doğrudan metanol yakıt pili test düzeneği şematik resmi

Bu düzenekte metanolün sistem içinde devir-daim yapmasını sağlayan bir hidrolik pompayı, yakıtın debisini ölçen akış ölçeri, sıcaklığın istenilen değere getirilmesini sağlayan ısı değiştiricisini ve yakıt tankını içeren bir cihaz kullanılmıştır. Bu cihazın çıkışları şeffaf borular ile DMYP test hücreğine bağlanmıştır. Sisteme giren metanolün kullanılmayan miktarı da yakıt pilinin anot tarafının egzoz borusuna bağlı şeffaf bir boru ile yine çözelti kabına geri dönmektedir. Bir diğer akış ölçer de sisteme yollanan havanın debisinin ölçülmesi amacıyla hava tankı ile yakıt hücresi arasındaki iletim hattına yerleştirilmiştir. Sıcaklık parametresinin yakıt pili performansı üzerindeki etkisini incelemek için üç farklı noktada sıcaklık kontrol cihazı kullanılmıştır. İlk cihaza bağlı thermocouple metanolün sisteme girmeden hemen önceki sıcaklığını ölçmektedir. Sıcaklık kontrol ünitesi metanolün sisteme

giriş sıcaklığını ölçmekte ve sıcaklığın set edilen değerde kalmasını sağlamaktadır. Oksijenin nemlendirme sıcaklığı ve DMYP test hücresinin sıcaklığı da aynı yöntemle ölçülmektedir. Deneylere metanolün giriş sıcaklığı dengeye ulaştınca başlanmıştır.

Yakıt pilinin çalışma parametrelerine bağlı olarak performans değerlerini ölçmek için bir elektronik yük ve bununla beraber çalışan bir bilgisayar yazılımı kullanılmıştır. Bu sayede standart V-I eğrisi gibi temel elektrokimyasal testler yapılabilmektedir. Şekil 6.6'da deney düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 6.6. Doğrudan metanol yakıt pili test düzeneği

6.3. DMYP Deney Parametreleri

Bu çalışmanın konusu ısı ve su yönetiminin doğrudan metanol yakıt pillerinin performansına olan etkilerinin incelenmesi olduğundan deneysel çalışmada incelenen parametreler sıcaklık ve su yönetimidir. Ancak yakıt ve hava debisi değerleri de sistemin performansını etkileyen önemli parametrelerdir. Deneyde kullanılan sıvı yakıt CH_3OH sulu çözeltisidir. Deneysel 2M'lık yakıt konsantrasyon değerinde gerçekleştirilmiştir. Yakıt pilinin, yakıt tankındaki metanolün ve oksijen nemlendirmesinin sıcaklık değerleri gözlemlenmiştir. Pil sıcaklığı 30°C ile 80°C arasında, metanolün sıcaklığı 30°C ile 70°C arasında ve oksijen nemlendirme

sıcaklığı 30°C ile 70°C arasında olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Ayrıca metanol debisi ve oksijen debisi deneyin diğer değişkenleri olarak ele alınmıştır. Metanol debisi 2 - 50 ml/d arasında, oksijen debisi ise 100 - 1000 ml/d arasında değişecek şekilde deneyler yapılmıştır.

Yakıt pilinin anot tarafından giriş yapan metanolün debisi, hidrolik pompa ile ayarlanmıştır. Metanolün, anot katalizörü üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon ile parçalanması sonucunda ürün olarak protonlar ve elektronlar oluşmaktadır. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip Nafion 117 zardan geçerek katoda geçmektedir. Yakıt pilinin katot tarafına ise oksijen tüpünden beslenen oksijen, oksijen debi ölçer aracılığıyla istenilen değere ayarlanarak yollanmaktadır. Yakıt pilinin katot katalizörüne beslenen oksijen, katoda göç eden protonlarla reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan H₂O, su buharı şeklinde olup yakıt pilinin katot tarafının üst kısmından sistemden uzaklaşmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller yakıt pilinin akım toplayıcı ızgaraları üzerinde elektrik üretilmesini sağlamaktadır. Deney düzeneğindeki akım toplayıcı levhalar üzerinden alınan akım ve voltaj değerleri elektrokimyasal ölçüm istasyonuna iletilmektedir. Elektrokimyasal ölçüm istasyonunun okuduğu akım ve voltaj değerleri ile bilgisayar üzerinden voltaj-akım ve voltaj-zaman grafikleri çizilebilmektedir.

Deney süresince sisteme beslenen metanol solüsyonu, gelen sistemde meydana elektrokimyasal reaksiyonlar sonrası, bir miktar konsantrasyon değerini kaybetmektedir. Harcanan metanol çok fazla olmadığı için daha sonraki deneylerde de kullanılmak üzere yakıt pilinin anot bölgesinin üst kısmından sistemi terk etmekte ve bir boru aracılığıyla metanol çözelti kabına dönmektedir.

6.4. Deney Sisteminin Optimizasyonu ve Yüzey Cevap Yöntemi

Endüstriyel uygulamalar için, bir işletmenin tasarımında en önemli öncelik, istenilen kalitede ürünün elde edilebileceği en ekonomik işletme maliyetine sahip tesisi kurmaktır. Bu koşulları sağlayan parametreleri bulmak çok fazla sınımayı beraberinde getirmekte, dolayısıyla zaman ve ekipman maliyeti artmaktadır.

Bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi varsa, bu durumda girdiler ile çıktılar arasında mekanistik bir model kurmak mümkündür[47]. Ancak, bazı reaksiyonlarda mekanistik bir model kurmak için yeterince bilgi olmayabilir. Bu durumda deneysel modeller ve istatistiksel analiz yöntemleri ön plana çıkar. Bilimsel çalışmalar ve mühendislik problemlerinin çözümünde araştırmacılar tarafından en çok kullanılan yöntemlerin başında yüzey cevap yöntemi gelmektedir[48].

6.4.1. Deneysel verilerden matematiksel modelin geliştirilmesi

Yüzey cevap yöntemi (YCY), matematiksel ve istatistiksel verileri bir arada değerlendiren bir algoritmaya sahiptir. Endüstriyel bir çok alanda kullanılmasının yanında, son zamanlarda Ar-Ge çalışmalarında optimum deney koşullarını belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır[49].

Birçok deneysel çalışmada, istenen cevap (bağımlı değişken y) sistem içerisinde kontrol edilebilen bağımsız değişkenlere bağlıdır. Çoğu YCY probleminde, cevap ile bağımsız değişken arasındaki ilişki bilinmemektedir. Pratikte YCY'nin uygulanmasında ilk basamak cevap (bağımlı değişken) ve işletim parametreleri (bağımsız değişkenler) arasında matematiksel bir model geliştirmektir. Geliştirilen yaklaşım modeli, tamamen sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile gözlenen sonuçlardan üretilmektedir. Bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemede yardımcı olan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model, proses değişkenlerini içeren ve deney sonuçlarını temsil eden matematiksel bir ifadedir.

Geliştirilen model düşük veya yüksek dereceli bir polinom fonksiyonu şeklinde olabilir. Polinomun derecesini seçilen bağımsız değişken aralığı belirler. Eğer istenen cevap, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal değişiyorsa, model birinci dereceden bir polinom olur. Eşitlik 6.1, doğrusal bir modeli temsil etmektedir[50].

$$y = \beta_0 + \beta_1 \xi_1 + \beta_2 \xi_2 + \dots + \beta_k \xi_k + \varepsilon \quad (6.1)$$

Eşitlik 6.1’de; y cevap (bağımlı değişken), β_i regresyon katsayısı, ξ_i bağımsız değişken ve ε deneysel hata (sistemde oluşan gürültü) olarak tanımlanır. Modeldeki β_0, β_1, \dots katsayıları araştırmacının elde ettiği deney verilerinden regresyon uygulanarak hesaplanır ve model kullanılacak deneysel tasarıma göre değerlendirilir. Eşitlik 6.1’de bağımsız değişkenler (ξ_i) doğal birimleri cinsinden verilebilir. Birçok YCY’de, uygun olan bu doğal değişkenler kodlanmış formlarında kullanılmaktadır. Eşitlik 6.2, 6.3 ve 6.4, doğal değişkenlerin kodlanmış forma dönüşümlerini göstermektedir.

$$x_i = \frac{\xi_i - \xi_i^0}{\Delta \xi_i} \quad (6.2)$$

$$\Delta \xi_i = \xi_i^{\max} - \xi_i^{\min} \quad (6.3)$$

$$\xi_i^0 = \frac{\xi_i^{\max} + \xi_i^{\min}}{2} \quad (6.4)$$

Eşitlik 6.2 kodlanmış formda yazılırsa;

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (6.5)$$

elde edilir.

Bu kodlamada boyutsuz koordinat sisteminde en yüksek seviye +1, en düşük seviye -1 ve merkez nokta ise 0 ile gösterilir. Eğer istenen cevap, sistemde değiştirilen bağımsız değişkenlere göre bir kavislenme içeriyorsa bu durumda cevap fonksiyonunu iyi bir uyum için daha yüksek dereceden ifade etmek gerekir. Aynı zamanda bağımsız parametrelerin içsel etkileşimleri de istenen cevap üzerinde etkili olabilir. Bu durumda matematiksel modeli tanımlarken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurmak gerekir. Cevabın ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu k bağımsız değişkenli bir matematiksel model Eşitlik 6.6’da verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (6.6)$$

Deneysel tasarım yapılırken, kaç tane deneyin yapılacağı Eşitlik 6.7 ve 6.8'e göre hesaplanır;

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad k < 5 \quad (6.7)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n_0 \quad k > 5 \quad (6.8)$$

Bu eşitliklerde; N deney sayısını, k bağımsız değişken sayısını, n_0 merkezdeki deney sayısını göstermektedir. Bu deneylerde bağımsız değişken düzeyleri, Eşitlik 6.9 ve 6.10'a göre hesaplanır.

$$\alpha = 2^{k/4} \quad k < 5 \quad (6.9)$$

$$\alpha = 2^{(k-1)/4} \quad k > 5 \quad (6.10)$$

6.4.2. Model katsayılarının hesaplanması

Elde edilen sonuçlara göre elde edilen cevap fonksiyonu doğrusal veya polinom şeklinde olabilir. Bu durumda en küçük kareler farkı yöntemi kullanılarak regresyonla matematiksel modeldeki katsayılar hesaplanır. Aşağıda verilen algoritma önerilen modelin doğrusal olduğu durum için geçerlidir. Bu algoritma birkaç matematiksel değişiklikle matematiksel modelin polinom olduğu koşullara da uygulanabilir[50].

Bağımsız değişken sayısının k olduğu bir deneysel tasarımda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen cevaplar ve değişken seviyeleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Deneysel tasarım sonuçları

Y	X ₁	X ₂	X _k
Y ₁	X ₁₁	X ₁₂	X _{1k}
Y ₂	X ₂₁	X ₂₂	X _{2k}
.....
Y _n	X _{n1}	X _{n2}	X _{nk}

Bu deney sistemi için Eşitlik 6.5, yazılacak olursa

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon \quad (i=1,2,n) \quad (6.11)$$

Yukarıdaki eşitlik matris formunda yazılarak Eşitlik 6.12 elde edilir.

$$y = x\beta + \varepsilon \quad (6.12)$$

Bu eşitlikteki her terim bir matrisi ifade etmektedir.

$$y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad \text{cevap matrisi}$$

$$x = \begin{pmatrix} x_{11} & \dots & a_{1k} \\ x_{21} & \dots & a_{2k} \\ x_{n1} & \dots & a_{nk} \end{pmatrix} \quad \text{bağımsız değişkenler matrisi}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix} \quad \text{regresyon katsayıları matrisi}$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \dots \\ \varepsilon_k \end{pmatrix} \quad \text{hata matrisi (deneysel değer – model değeri)}$$

En küçük kareler farkı yöntemi (L) uygulanırsa; Eşitlik 6.13 elde edilir.

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon' \varepsilon = (y - X\beta)' (y - X\beta) \quad (6.13)$$

Bu eşitlikte β katsayıları saptanarak L minimize edilir, Eşitlik 6.14, L'yi minimize etmektedir.

$$\frac{dL}{d\beta} = -2X'y + 2X'X\beta = 0 \quad (6.14)$$

6.15 ve 6.16 eşitlikleri kullanılarak Eşitlik 6.14'deki regresyon katsayıları hesaplanabilir.

$$\beta (X'X)^{-1} = X'y \quad (6.15)$$

$$\beta = (X'X)^{-1} X'y \quad (6.16)$$

Regresyon katsayıları çözüm eşitlikleri matris formunda gösterimi Eşitlik 6.17'de verilmiştir.

$$\begin{pmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik} \\ \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Hesaplanan regresyon katsayıları Eşitlik 6.1 de yerine konursa istenen cevap için matematiksel model elde edilmiş olur[50].

6.4.3. Yüzey cevap yönteminde model seçilmesi

Design-Expert® programı deneysel verilere en uygun polinom modelini kendi vermektedir. Ancak model uyumunda belirtilen istatistiksel bilgiler incelenerek farklı modellerde tercih edilebilir. Model sonuç değerleri 6.18 ve 6.19 eşitliklerinde tanımlanır.

$$\text{Sonuç Değeri1} = (M)(K)(\text{Pred R-Squared}) \quad (6.18)$$

$$\text{Sonuç Değeri2} = (M)(K)(\text{Adj R-Squared}) \quad (6.19)$$

Eşitlik 6.18 ve 6.19'daki M ardışık modeldeki karelerin toplamı, K ise uyum göstermeyen sonuç değerleridir. *Pred R-Squared*, modelde tanımlanan yeni verilerin varyasyonunun ölçüsü; *Adj R-Squared* ise modelde terimler için belirlenmiş değerlerin ortalamadaki varyasyonunun ölçüsüdür. Adj R-Squared modele değer katkısı olmayan terimlerin sayısı arttıkça azalır. Pred R-Squared ve Adj R-Squared değerlerinin birbirinin 0.2'sinden fazla olduğu durumlarda deneysel verilerde veya uygulanan modelde bir sorun olduğu anlaşılmaktadır[51].

6.4.4. Sayısal optimizasyon

Design-Expert programında optimizasyon modülü, cevapların ve faktörlerin gereksinimlerini karşılayan farklı faktör seviyelerinin kombinasyonlarını araştırır. Optimizasyonun uygulanabilmesi için her cevap analiz edilerek en uygun model kurulmalıdır. Bir tek cevabın veya çoklu cevapların optimizasyonu grafiksel ya da sayısal olarak elde edilebilir. Ayrıca bütün cevap modelleri için bağımsız değişkenlerin herhangi bir değeri tahmin düğüm noktası analizi ile hesaplanabilir[51].

Optimizasyon için uygulanabilen amaçlar doğrultusunda istenen yaklaşım fonksiyonu maksimize ve minimize edilebilir, hedef gösterilerek veya istenen değerler arasında hesaplanabilir. Öncelikle her parametre için minimum ve maksimum seviyeler belirlenmelidir. Her amaç için istenen yaklaşım fonksiyonunun şekli ve büyüklüğü belli bir ağırlık oranı atanarak ayarlanabilir. Amaçların önem sırası, amaçlar karşılaştırılarak belirlenebilir veya değiştirilebilir. Eğer farklı cevaplar değişen önem sırası ile belirlenirse, hedef fonksiyon Eşitlik 6.20’de tanımlanabilir. Eşitlik 6.20’deki n ölçümdeki cevap sayısını, D hedef fonksiyonunu, d her bir cevabı göstermektedir. Eğer bütün önem sırası değerleri aynı ise hedef fonksiyonu normal formuna indirgenir.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (6.20)$$

Amaçlar genel fonksiyon içinde Design - Expert® programı tarafından bir araya getirilerek maksimize edilir. Tarama sırasında herhangi bir noktadan başlayarak maksimum eğime doğru işlemler gerçekleştirilir. Sayısal optimizasyonda tercih oranını maksimum yapacak noktalar belirlenmeye çalışılır. Amacın niteliği, ağırlık oranı veya önem sırası ile değiştirilebilir. Yüzey cevapların eğriliğine ve fonksiyondaki kombinasyonlara bağlı olarak birden fazla maksimum elde edilebilir. Design - Expert® programı tasarımdaki birçok noktadan başlayarak en iyi yerel maksimumu bularak çözülmesi sağlanır[51].

Optimum koşullar belirlenirken Design-Expert 6.0 programı deneme sürümü altındaki Yüzey Cevap Yöntemi (YCY) kullanılmıştır. Bu program, deneysel sonuçlar kullanılarak bir matematiksel model oluşturmak ve seçilen kriterlere göre optimum üretim koşullarını belirlemek amacıyla değerlendirilmiştir. Bu programın kullanılmasının ana nedeni en az sayıda deney yaparak sistemin bütünleşik cevabını fonksiyon olarak görebilmek ve optimizasyonu gerçekleştirmektir. Bu programın genel işleyişinde sistemden alınan cevap, cevaba etkiyen parametrelerin aynı anda değiştirilmesi ile sağlanır. Böylece sistemden alınan cevaba, etkiyen faktörlerin iç etkisinin olup olmadığı da incelenmiş olur.

Program uygulanırken ve etkin parametreler saptanırken aşağıda verilen temel kriterler izlenmiştir.

Deney sistemini etkilediği düşünülen ve araştırmacı tarafından bağımsız ve kolay olarak değiştirilebilen parametreler göz önüne alınmıştır. Bu parametreler seçilirken literatür taraması yapılmış ve bu doğrultuda üretimi etkileyen kritik parametrelere karar verilmiştir.

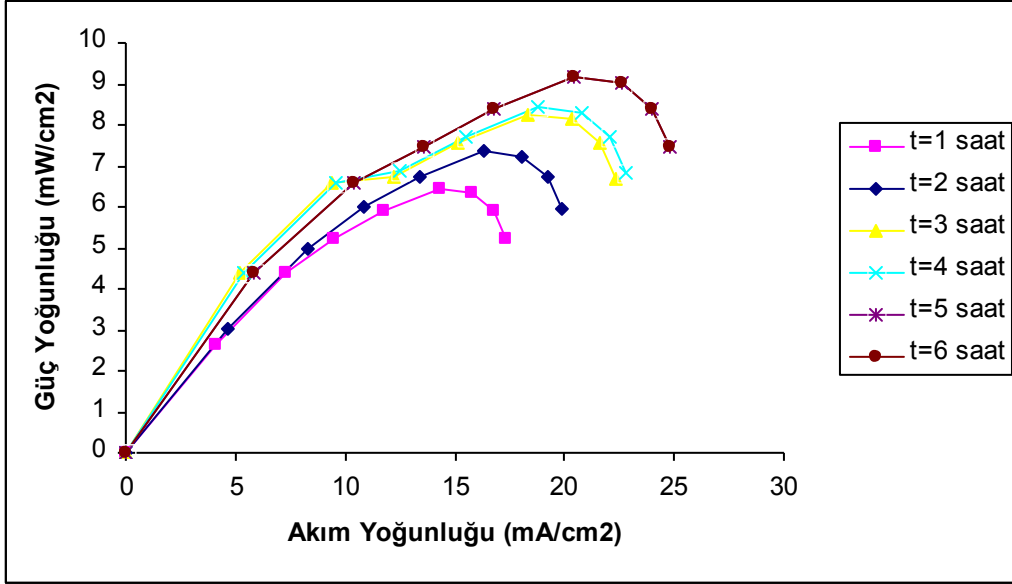
Sistemde değiştirilen her bağımsız değişkene karşı sistemin tepkisinin net olarak ölçülebilmesi bağımsız değişkenlerin saptanmasında göz önüne alınan temel unsur olmuştur.

Bağımsız değişkenler için, değişim aralığının mümkün olduğu kadar dar seçilmesine önem verilmiştir.

Deney sayısını en aza indirmek için bağımsız değişken sayısı mümkün olan en az seviyeye düşürülmüştür.

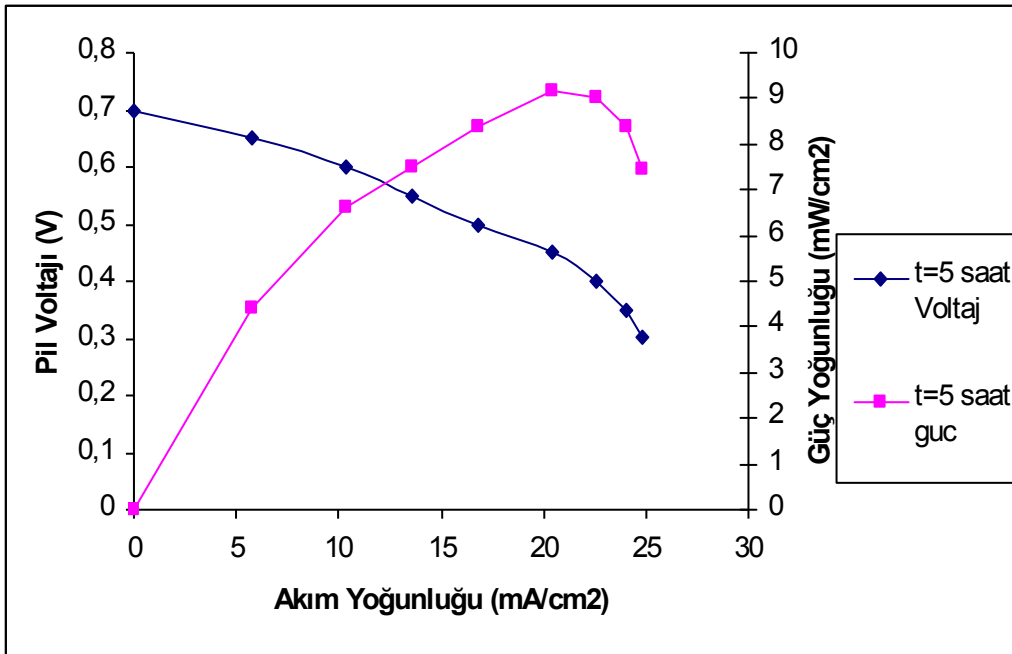
Yakıt pili çalışmalarında yakıt pilinden çekilen akım, çalışma ortamı koşulları ile etkin olarak bağımlıdır. Çok farklı değişkenlerin etkilediği bir proseste performans için en uygun koşulların belirlenmesi zorlu bir işlemdir. Yakıt pili çalışmalarında sistemi etkileyen parametrelerin ortak etkilerini gözlemlemek konusunda literatürde oldukça büyük bir boşluk bulunmaktadır. Ortak etkileri incelemek adına yüzey cevap yöntemi son zamanlarda bilimsel ve endüstriyel çalışmalarda sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Bu kriterler doğrultusunda en yüksek akımı elde etmek için 5 bağımsız parametre ve değişim aralıkları seçilmiş olup; 8 tanesi merkezde olmak kaydıyla 50 set deney yapılmıştır. Deneyler yapılırken yakıt pilinden sabit bir değer alınması için geçmesi gereken sürenin tespit edilmesi amacıyla her saatte bir olmak üzere toplam altı saat boyunca veriler alınmıştır. Şekil 6.7’de görüldüğü gibi 5. ve 6. saatteki veriler birbirleriyle örtüşmektedir. Bu sebeple testler boyunca 5. saatteki veriler baz alınmıştır.



Şekil 6.7. Yakıt pili hücrenin zamana bağlı güç ve akım yoğunluğunun değişimi

Bu testin yapıldığı şartlarda 5. saatteki voltaj ve güç eğrileri Şekil 6.8'de verilmektedir.



Şekil 6.8. Deneysel için baz alınan saatteki voltaj ve güç değerlerinin akıma göre değişimi

Deneysel bağımsız parametre olarak pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı, nemlendirme sıcaklığı, katot ve anot yakıt debisi değerleri seçilmiştir. Bunlara karşın yakıt

pilinden çekilen maksimum akım bağımlı değişken (cevap) olarak değerlendirilmiştir. Deneylede, 0.4 V değerine karşılık gelen akım değeri baz alınmıştır. Tablo 6.2’de bağımlı ve bağımsız değişken ile bunların değişim aralıkları verilmiştir.

Tablo 6.2. Bağımlı ve bağımsız değişken ve değişim aralıkları

Değişken	Birim	En düşük	En yüksek
Pil sıcaklığı	°C	30	80
Yakıt sıcaklığı	°C	30	70
Nemlendirme sıcaklığı	°C	30	70
Oksijen debisi	ml/d	100	1000
Yakıt debisi	ml/d	2	50

Tablo 6.3’te ise Design Expert tarafından tanımlanan deney düzeni verilmiştir.

Tablo 6.3. Deney düzeni

No:	a: pil sıcaklığı	b: yakıt sıcaklığı	c: nem. sıcaklığı	d: oksijen debisi	e: metanol debisi	f: akım
1	80	70	70	100	50	400
2	30	30	70	1000	50	565
3	30	70	70	1000	2	540
4	30	30	70	1000	2	609
5	80	30	70	1000	50	512
6	80	30	30	1000	2	947
7	80	70	30	100	2	472
8	55	50	50	550	26	1085
9	30	30	30	1000	50	372
10	80	70	30	1000	50	500
11	80	30	70	100	50	585
12	30	30	70	100	2	710
13	55	50	50	100	26	975
14	80	30	70	100	2	845
15	55	50	50	550	26	1090
16	30	30	30	100	2	440
17	80	70	70	1000	2	758
18	30	70	30	100	2	420

Tablo 6.3. Deney düzeni (devam)

No:	a: pil sıcaklığı	b: yakıt sıcaklığı	c: nem. sıcaklığı	d: oksijen debisi	e: metanol debisi	f: akım
19	80	70	30	100	50	372
20	30	70	70	100	2	435
21	80	30	30	1000	50	541
22	80	50	50	550	6	460
23	30	30	30	100	50	406
24	80	70	70	100	2	745
25	30	70	70	1000	50	430
26	80	30	30	100	50	879
27	55	50	70	550	26	237
28	55	50	50	550	26	1075
29	55	50	50	550	26	1050
30	30	70	30	1000	2	465
31	55	50	50	550	2	1217
32	30	70	30	1000	50	340
33	80	30	70	1000	2	473
34	30	70	70	100	50	420
35	55	50	50	550	26	1100
36	80	30	30	100	2	1082
37	55	70	50	550	26	855
38	30	30	70	100	50	473
39	55	50	50	550	26	1085
40	30	30	30	1000	2	406
41	55	30	50	550	26	1099
42	55	50	50	550	26	1082
43	55	50	50	1000	26	1090
44	55	50	30	550	26	879
45	80	70	70	1000	50	650
46	30	50	50	550	26	665
47	55	50	50	550	26	1075
48	80	70	30	1000	2	750
49	55	50	50	550	50	879
50	30	70	30	100	50	400

Design-Expert® 6.0 paket programı yardımı ile gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda, akım değerini tanımlayan modelin quadratik model olduğuna karar verilmiştir.

İstatistiksel analizler sonucunda akım değerini seçilen bağımsız üretim ortamı parametrelerine bağlayan matematiksel ifade, aşağıda verilmiştir.

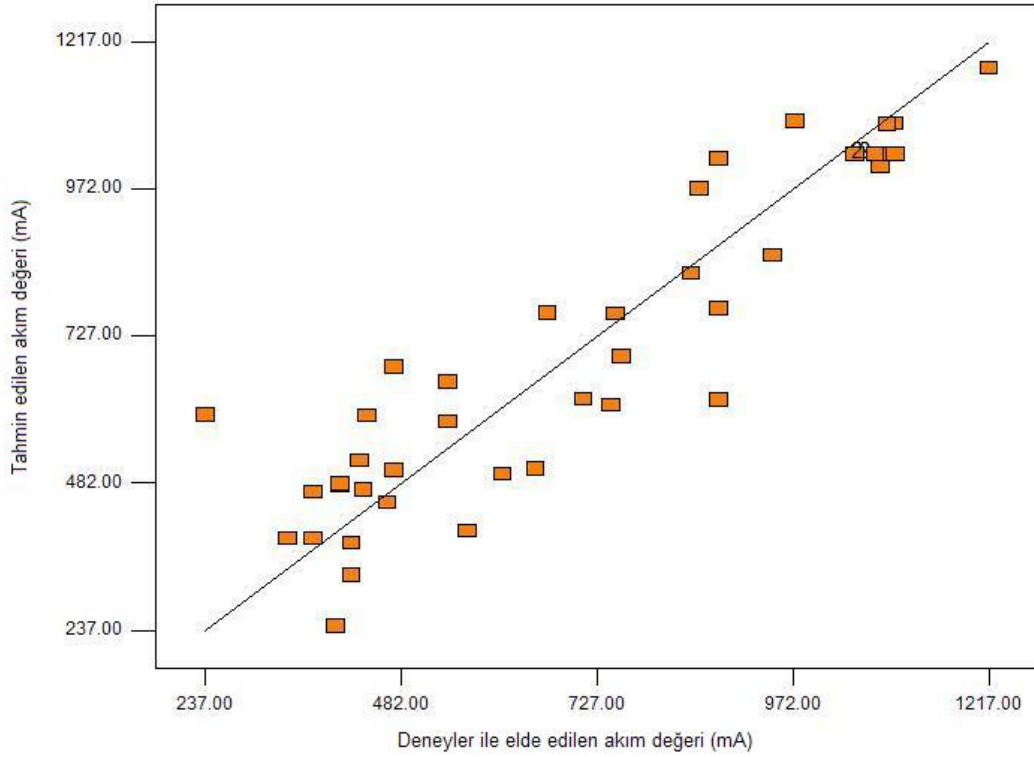
$$\begin{aligned}
 f = & -2333.94 + 41.67 * a - 7.59 * b + 107.22 * c - 0.58 * d \\
 & - 7.37 * e - 0.26 * a^2 - 8.77E - 3 * b^2 - 1.05 * c^2 + 2.56E - 4 * d^2 \\
 & + 0.11 * e^2 - 0.03 * a * b - 0.10 * a * c - 6.88E - 4 * a * d \\
 & - 0.05 * a * e + 0.07 * b * c + 6.61E - 3 * b * d + 0.01b * e \\
 & - 2.23E - 4 * c * d - 2.50E - 3 * c * e + 5.78E - 4 * d * e
 \end{aligned} \tag{6.21}$$

Tablo 6.4’de farklı model varsayımları için R^2 değerleri görülmektedir. R^2 değeri quadratik model için yaklaşık 0.85 olarak bulunmuştur. Kübik model R^2 değeri yüksek olmasına rağmen, diğer istatistiksel analizler neticesinde uygun model olarak seçilmemiştir.

Tablo 6.4. Model istatistiklerinin özeti

Kaynak	R^2	R^2 (Uyarlanmış)	R^2 (Tahmini)
Lineer	0.2003	0.0978	-0.0040
2FI	0.2501	-0.1378	-0.9228
<u>Quadratik</u>	<u>0.8412</u>	<u>0.8089</u>	<u>0.7956</u>
Kübik	0.9989	0.9947	-

Şekil 6.9’da deneysel sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması görülmektedir. Deneysel sonuçlarının yaklaşık 450-500 mA civarında yoğunlaştığı görülmektedir.

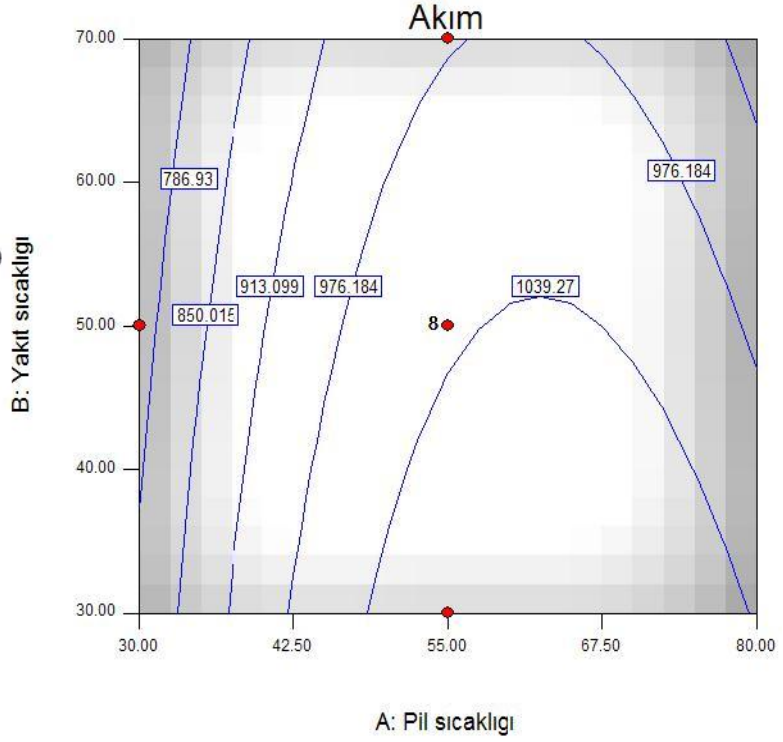


Şekil 6.9. Deneysel sonuçları ile model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 6.10'da akım değerinin pil sıcaklığı ve yakıt sıcaklığı ile değişimi görülmektedir. Kutucukların içerisinde yazılı olan değerler o noktaya ait akım değerlerini ifade etmektedir. Yaklaşık 65°C 'ye kadar olan pil sıcaklıklarında, pil sıcaklığı arttıkça akım değeri artarken; yakıt sıcaklığı arttıkça akım değeri azalmaktadır. 65°C 'nin üzerindeki pil sıcaklıklarında ise, pil sıcaklığı arttıkça akım değeri azalırken, yakıt sıcaklığı arttıkça akım değeri de artmaktadır.

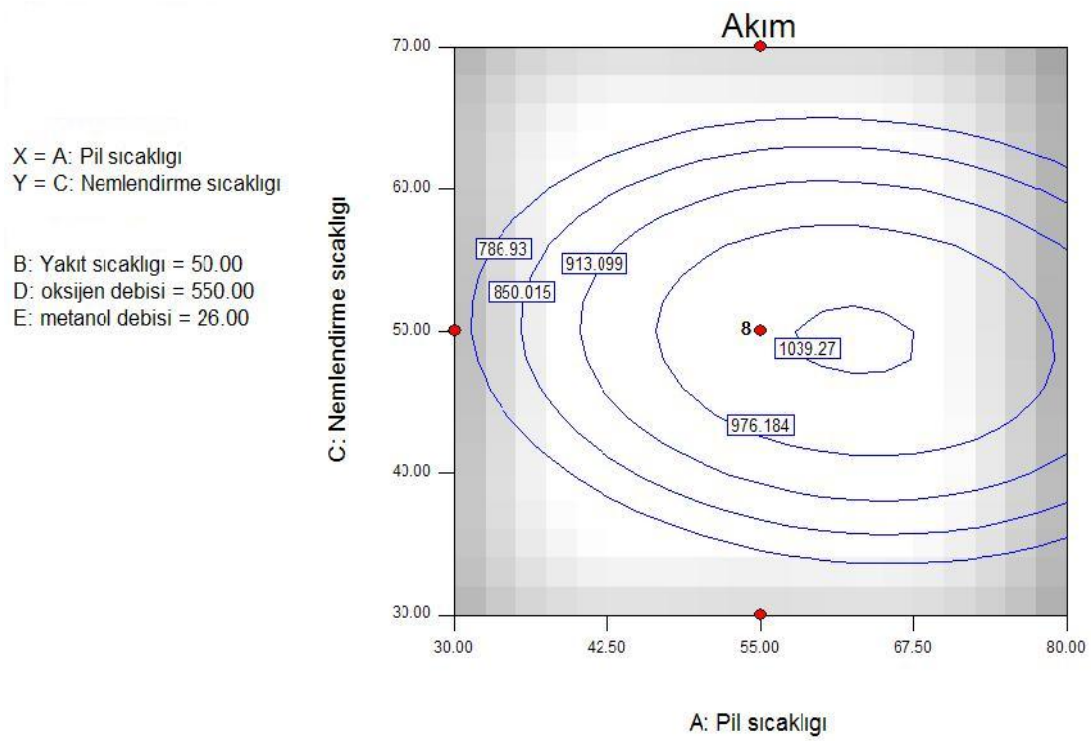
X = A: Pil sıcaklığı
Y = B: Yakıt sıcaklığı

C: Nemlendirme sıcaklığı = 50.00
D: oksijen debisi = 550.00
E: metanol debisi = 26.00



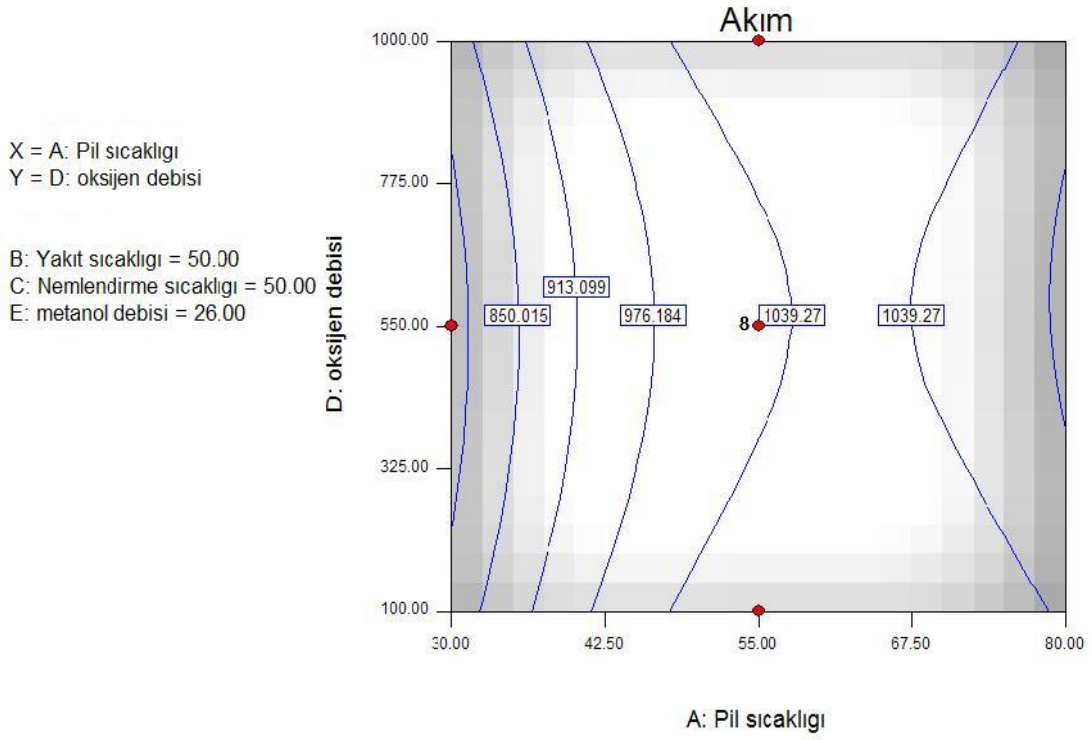
Şekil 6.10. Yakıt ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.11’de pil ve nemlendirme sıcaklığının akım üzerine etkisi görülmektedir. Pil sıcaklığı ile başlangıçta artış gösteren akım değeri, 65°C ve üstünde yerini düşüşe bırakmıştır. Sabit pil sıcaklığında, nemlendirme sıcaklığı arttırıldığında akım değeri artmaktadır. Nemlendirme sıcaklığı 50°C’yi geçtikten sonra ise akım değeri düşmektedir.



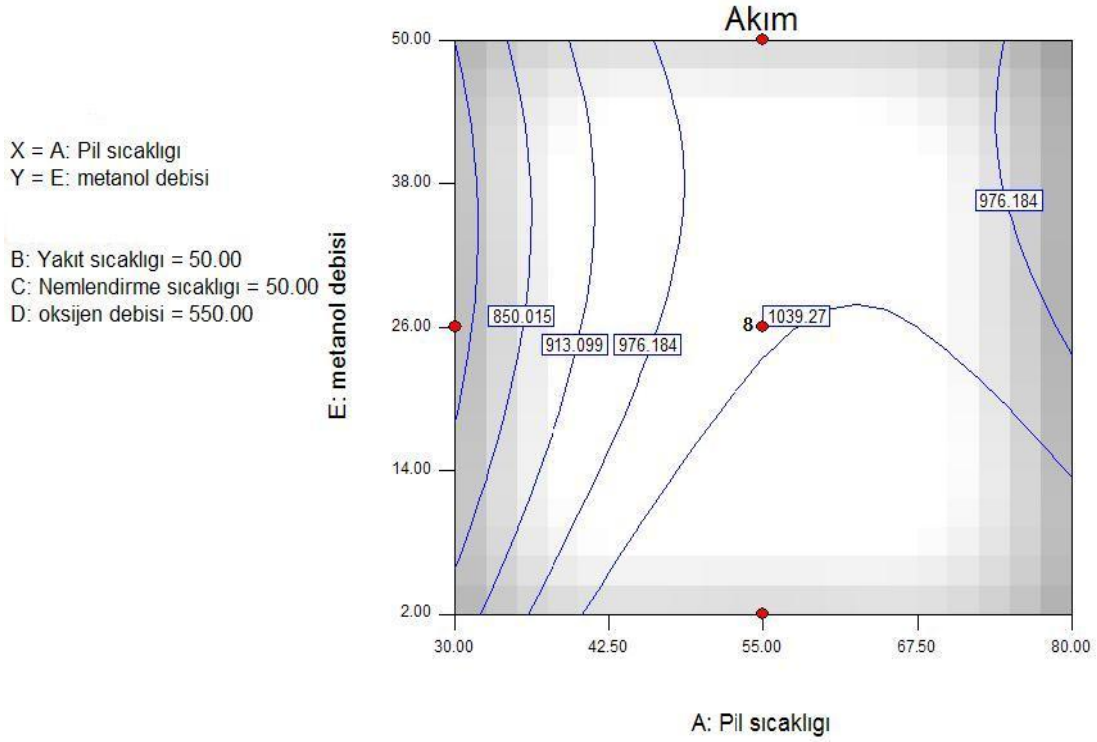
Şekil 6.11. Nemlendirme ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Oksijen debisi ve pil sıcaklığının akım üzerine etkisi Şekil 6.12’de verilmiştir. Yaklaşık 65°C’ye kadar olan sabit pil sıcaklıklarında oksijen debisi 100ml/d’dan 550ml/d’ya doğru arttırıldığında akım değerinde düşüş gözlenmektedir. Bu değerden sonra ise durum tersine dönmekte ve oksijen debisi arttıkça akım değeri de artmaktadır.



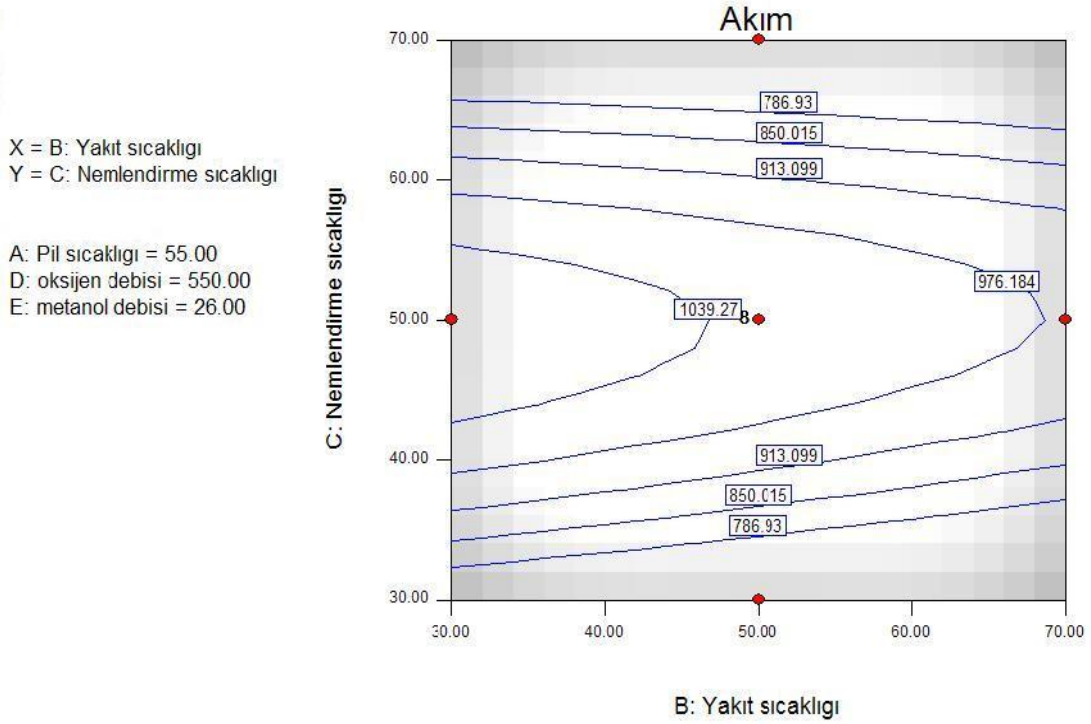
Şekil 6.12. Oksijen debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.13'te metanol debisi ve pil sıcaklığının akım üzerine etkisi görülmektedir. Sabit pil sıcaklığında metanol debisi yaklaşık 35ml/d oluncaya kadar debideki artış ile akım değeri artarken; bu değerin üstünde debi arttıkça akım değeri düşmektedir.



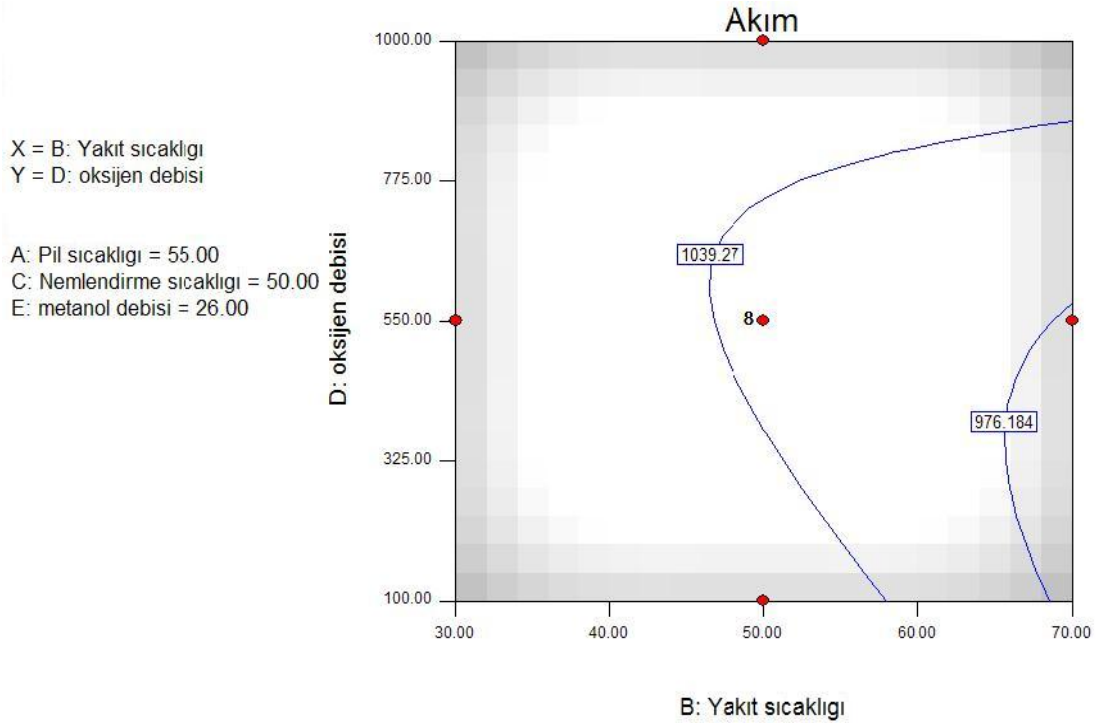
Şekil 6.13. Metanol debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.14'te nemlendirme sıcaklığı ve yakıt sıcaklığının akım değeri üzerine etkisi görülmektedir. Akım değeri sabit yakıt sıcaklığında 50°C'ye kadar artış göstermekte; bu değerden sonra ise düşüş eğilimine girmektedir. Nemlendirme sıcaklığı sabit bir değer alındığında ise artan yakıt sıcaklığıyla beraber akım değerinin azaldığı görülmektedir.



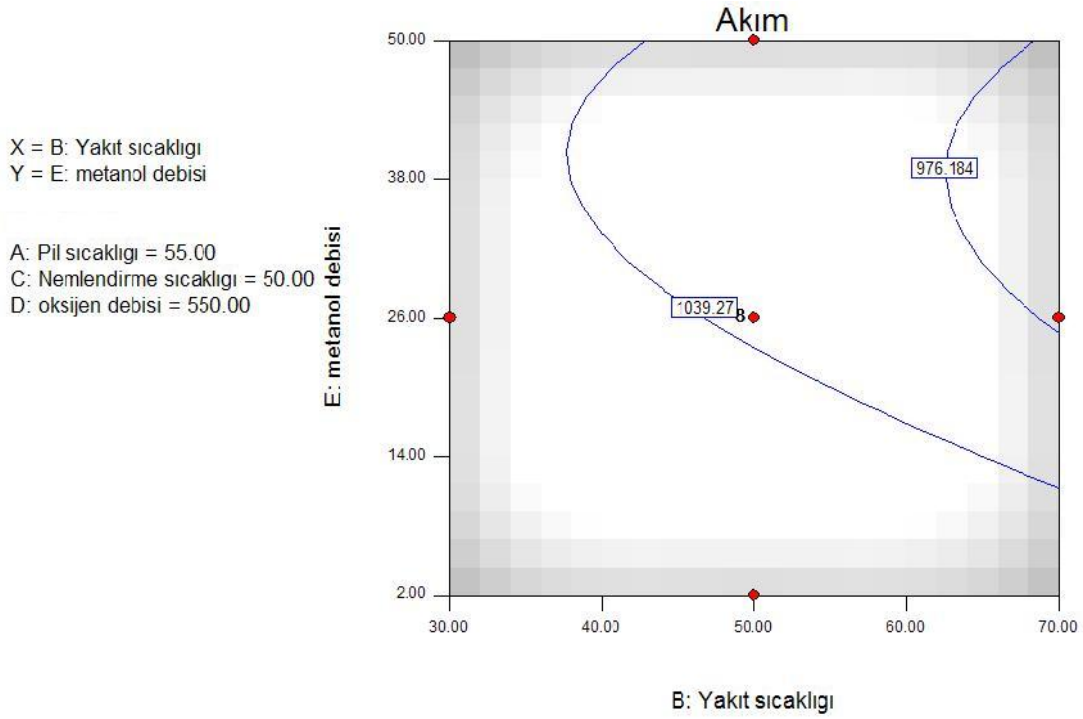
Şekil 6.14. Nemlendirme ve yakıt sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Oksijen debisi ve yakıt sıcaklığının akım üzerine etkisi Şekil 6.15'te verilmektedir. Akım değeri, yakıt sıcaklığı 50°C civarlarında iken oksijen debisi 620ml/d'ya kadar düşmekte, bu değerden sonra ise artmaya başlamaktadır. Yakıt sıcaklığı 70°C civarlarında iken ise oksijen debisi 100ml/d'dan 350ml/d'ya çıkarıldığında akım değeri düşerken, 350ml/d'dan 800ml/d'ya çıkarıldığında akım değeri artmaktadır. 550ml/d ile 800ml/d arasındaki artış daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.



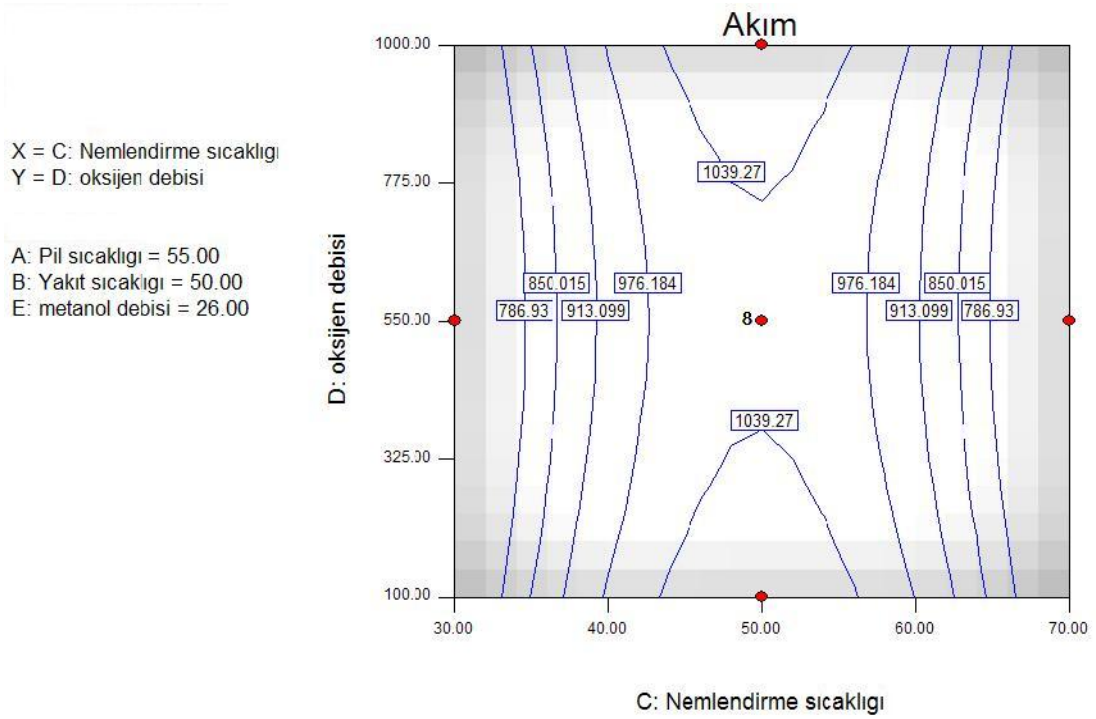
Şekil 6.15. Oksijen debisi ve yakıt sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.16'da metanol debisi ve yakıt sıcaklığının akım değeri üzerine etkisi görülmektedir. Akım değeri sabit yakıt sıcaklığında metanol debisi 2ml/d'dan 40ml/d'ya artarken düşüş göstermesine karşın, 40ml/d'dan sonra artış eğilimine girmektedir.



Şekil 6.16. Metanol debisi ve yakıt sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.17’de oksijen debisinin ve nemlendirme sıcaklığının akım değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Artan oksijen debisi ile, akım değerinde azalma meydana gelmektedir. Ancak 550ml/d’lık oksijen debisinden sonra ise akım değerinde bir miktar artış meydana gelmektedir. Sabit oksijen debisinde, nemlendirme sıcaklığı 50°C oluncaya kadar nemlendirme sıcaklığında artış ile akım değeri artarken, 50°C üstünde nemlendirme sıcaklığı arttıkça akım değeri düşmektedir. Artan nem ile beraber hücre içine taşınan su miktarı artmaktadır. İçeride biriken su bir taraftan kanalları tıkarken, diğer taraftan da gaz difüzyon tabakası üzerinde bir film tabakası oluşturarak difüzyon direnci meydana getirmektedir. Bu olaylar sistem performansını olumsuz yönde etkilemektedir.

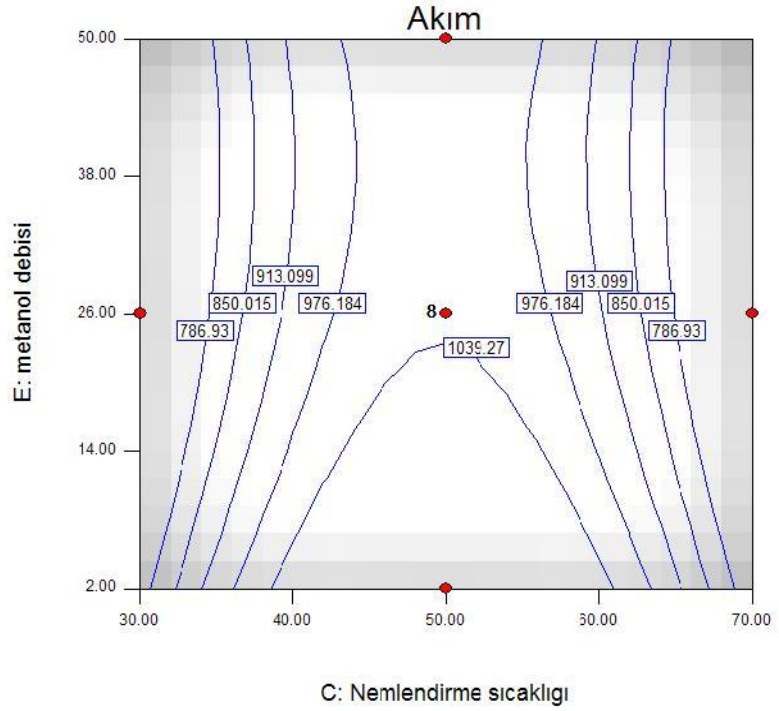


Şekil 6.17. Oksijen debisi ve nemlendirme sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.18'de metanol debisinin ve nemlendirme sıcaklığının akım üzerine etkisi görülmektedir. Artan oksijen debisiyle düşüş gösteren akım değeri yaklaşık 38ml/d'lık debi değerinin üstünde yerini artışa bırakmıştır. Sabit metanol debisinde nemlendirme sıcaklığı 50°C oluncaya kadar nemlendirme sıcaklığında artış ile akım değeri artarken 50°C üstünde nemlendirme sıcaklığı arttıkça akım değeri düşmektedir.

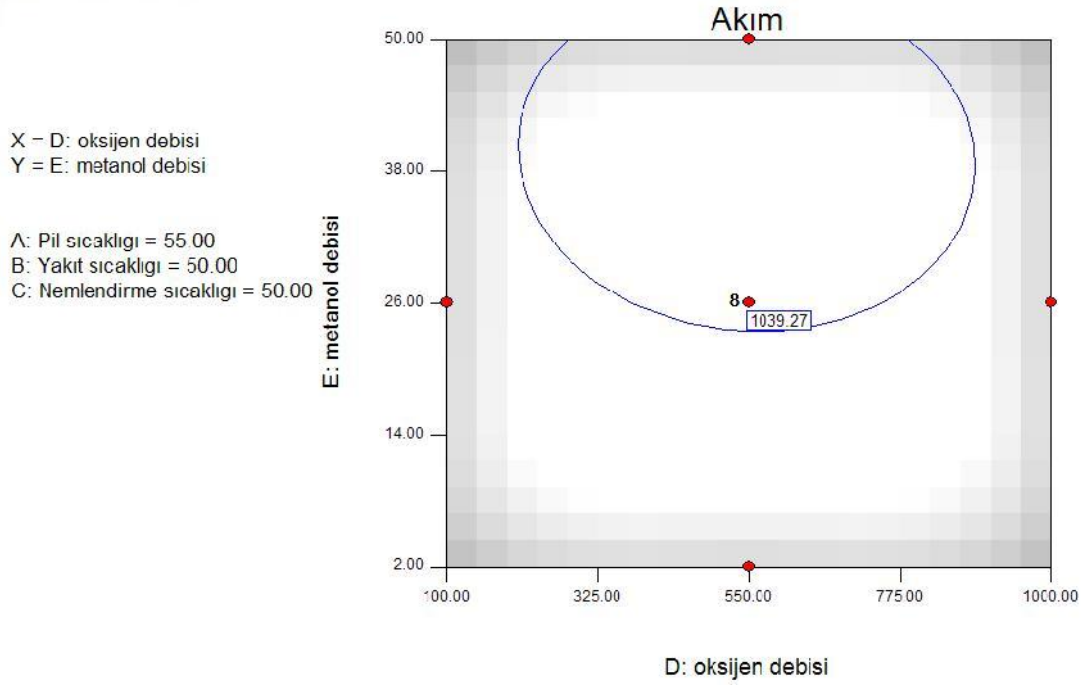
X = C: Nemlendirme sıcaklığı
Y = E: metanol debisi

A: Pil sıcaklığı = 55.00
B: Yakıt sıcaklığı = 50.00
D: oksijen debisi = 550.00



Şekil 6.18. Metanol debisi ve nemlendirme sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Metanol debisi ve oksijen debisinin akım üzerine etkisi Şekil 6.19'da verilmektedir. Akım değeri, sabit oksijen debisinde metanol debisi 40ml/d'ya çıkartılırken düşmektedir. Bu değerden sonra ise artmaya başlamaktadır. Sabit metanol debisinde 100ml/d'lık oksijen debisinden, 550ml/d'lık değere doğru gidildikçe akım değeri düşmekte ancak bu değer geçildikten sonra tekrar artmaya başlamaktadır.



Şekil 6.19. Metanol debisi ve oksijen debisinin akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.10 ile Şekil 6.19 arasındaki grafiklerde pil sıcaklığının, metanol sıcaklığının, nemlendirme sıcaklığının, metanol debisinin ve oksijen debisinin akım değeri üzerindeki etkileri görülmektedir. Sıcaklığın DMYP'nin performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla beraber kimyasal reaksiyonların hızları artmaktadır. Bu sayede metanol oksidasyonu ve katot elektrokimyasal kinetikleri artarak, sistemin performansının artmasını sağlamaktadır. Ayrıca artan sıcaklık, metanolün anot difüzyon tabakasındaki taşınımını artırarak performansa katkı sağlamaktadır. Görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça performans önemli ölçüde artmaktadır. Ancak bu artış membranın yüksek sıcaklık özellikleriyle sınırlıdır. Belirli bir değeri aşan sıcaklığın etkisiyle, metanolün membrandan katot bölgesine geçişi hızlanmaktadır. Ayrıca suyun membran üzerinden anottan katoda geçişi artmaktadır. Böylece katot katalizör ve difüzyon tabakalarındaki su yoğunluğu artmaktadır. Bu olaylar sonucunda performansta kayıplar meydana gelmektedir. Bu nedenlerle optimum sıcaklığın belirlenip sistemin bu bölgede çalıştırılması önem arz etmektedir.

Metanol debisi arttıkça elde edilen akım değerinin artması beklenirken grafiklerden artan debi ile akım değerinin düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni metanol debisi

arttıkça anot tarafından katot tarafına istenilmeyen metanol geçişinin artması ve buna bağlı olarak lokal kısa devrelerin artması olarak açıklanabilir. Metanol debisi belirli bir noktayı geçtikten sonra ise, akım değerinde önemli bir değişim görülmemektedir. Yüksek performans elde edilmesi amacıyla sistemin düşük metanol debilerinde çalıştırılması avantaj sağlamaktadır.

Oksijen debisi değişiminin etkisi, metanol debisinin değişimine benzemektedir. Optimum değerler deney aralığının en alt ve en üst noktalarında elde edilebilmektedir. 500ml/d civarındaki oksijen debi değerlerinde, oksijen molekülleri, katot katalizörü üzerinde aktif bölgeyi gereksiz yere işgal ederek, anottan katoda geçmesi gereken H^+ iyonlarının oksidasyonuna engel olmaktadır. Artan nem ile beraber hücre içine taşınan su miktarı artmaktadır. İçeride biriken su bir taraftan kanalları tıkarken, diğer taraftan da gaz difüzyon tabakası üzerinde bir film tabakası oluşturarak difüzyon direnci meydana getirmektedir. Bu olaylar sistem performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Daha yüksek oksijen debilerine çıkıldığında ise, sistemde biriken bu suyun dışarı atılması sağlandığından akım değerinde artış görülmektedir.

6.4.5. Yakıt pili çalışma ortamı optimizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde farklı optimizasyon şartları içeren çalışma ortamı koşulları belirlenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar, optimizasyon koşullarından ve maliyetten bağımsız olarak maksimum akım değerini verecek çalışma ortamı koşulları ve minimum maliyetli maksimum akımı elde edecek deney koşulları olmak üzere iki farklı durum için gerçekleştirilmiştir.

Maksimum akım değerini verecek ortam koşullarını belirlemek için Design Expert 6.0 programı altındaki optimizasyon sekmesi kullanılmıştır. Çalışma ortamı kriterleri belirlenirken, hedefin maksimum akım değerini elde etmek olduğu için, akım değeri maksimum olarak seçilmiş ve önem derecesi de en üst seviyeye çıkarılmıştır. Bağımsız parametre olarak seçilen pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı, yakıt debileri ve nemlendirme ise çalışma aralığında tutulmuştur. Bu şartlar altında seçilen aralıklar Tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5. Maliyetten bağımsız maksimum akım değerini verecek ortam koşulları

Değişken	Hedef	Alt limit	Üst limit	Önem
Pil sıcaklığı	Çalışma Aralığı	30	80	3
Yakıt sıcaklığı	Çalışma Aralığı	30	70	3
Nemlendirme sıcaklığı	Çalışma Aralığı	30	70	3
Oksijen debisi	Çalışma Aralığı	100	1000	3
Metanol debisi	Çalışma Aralığı	2	50	3
Akım	Maksimum	237	1217	5

Bu veriler doğrultusunda program maliyetten bağımsız maksimum akım değerini sağlayan 20 farklı optimum nokta vermektedir. Bu değerler Tablo 6.6'da verilmiştir.

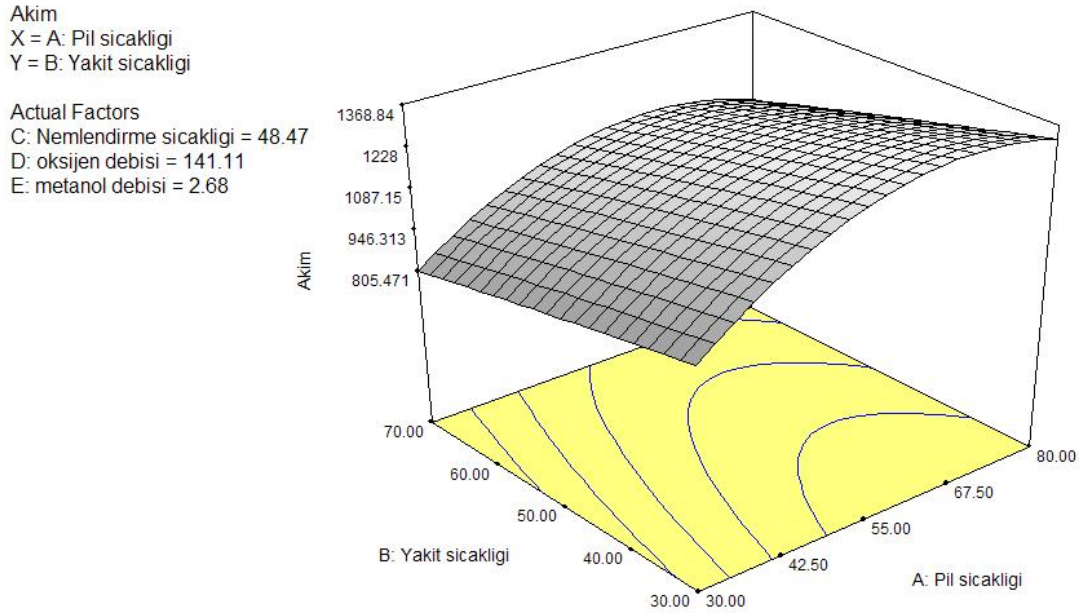
Tablo 6.6. Maliyetten bağımsız maksimum akım değerini verecek farklı optimum noktalar

No	Pil sic.	Yak. sic.	Nem. sic.	Ok. deb.	Met. deb.	Akım	Olasılık
1	<u>68.92</u>	<u>52.06</u>	<u>48.47</u>	<u>141.11</u>	<u>2.68</u>	<u>1230.27</u>	<u>1.000</u>
2	64.07	53.95	49.65	123.71	2.45	1227.85	0.995
3	66.42	62.60	50.14	989.51	2.91	1218.95	0.990
4	59.07	30.94	46.97	527.26	3.93	1232.27	0.965
5	60.52	30.40	48.15	238.89	16.22	1217.03	0.962
6	56.23	59.84	50.24	995.70	2.03	1217.84	0.958
7	67.93	66.07	50.48	991.26	2.31	1218.13	0.955
8	60.37	32.50	49.27	871.94	3.47	1218.48	0.951
9	58.37	34.34	49.27	989.46	2.26	1229.25	0.942
10	59.15	45.23	52.21	971.16	2.16	1218.73	0.938
11	61.52	45.11	47.64	993.03	3.00	1226.83	0.936
12	61.96	53.56	48.93	979.85	2.69	1225.78	0.935
13	61.42	66.02	48.00	993.81	2.63	1217.95	0.931
14	56.92	30.53	49.61	127.28	15.65	1243.99	0.911
15	67.03	43.08	51.70	931.60	2.13	1222.96	0.910
16	56.54	33.57	48.92	428.52	2.25	1248.09	0.908
17	64.18	31.95	51.33	432.09	6.20	1234.95	0.907
18	63.20	49.90	50.79	938.22	2.73	1218.97	0.905
19	59.46	33.37	49.60	913.85	2.66	1223.65	0.903
20	69.11	35.15	46.51	874.47	2.49	1225.05	0.901

Program, 20 optimum deney noktası arasından 1 numaralı deney şartlarını önermektedir. Maksimum akım değeri 1230.27mA olarak belirlenirken pil sıcaklığı 68.92°C, yakıt sıcaklığı 52.06°C, nemlendirme sıcaklığı 48.47°C, oksijen debisi 141.11ml/d ve metanol debisi 2.68ml/d olarak seçilmiştir. 16 nolu deneyde

maksimum akım değeri 1248mA olarak belirlenmişse de tekrarlanabilirlik göz önüne alınarak analiz edildiği zaman 1 nolu deneyin daha yüksek olasılıkla istenen sonucu vereceği kanısına varılmıştır.

Şekil 6.20’de nemlendirme sıcaklığı 48.47°C, oksijen debisi 141.11ml/d ve metanol debisi 2.68ml/d iken akım değerinin pil sıcaklığı ve yakıt sıcaklığı ile değişimi görülmektedir. Sabit pil sıcaklıklarında yakıt sıcaklığı arttırdığında akım değerinde azalma görülmektedir. 60°C ile 80°C arasındaki pil sıcaklıklarında, yakıt sıcaklığındaki artışla beraber akım değerindeki azalma, 30°C ile 60°C arasındaki pil sıcaklıklarındaki akım değerindeki azalmadan daha fazladır. Sabit yakıt sıcaklıklarında en yüksek akım değeri 55°C civarlarında elde edilmektedir. Pil sıcaklığı 55°C’nin altında olduğu durumlarda her yakıt sıcaklığı değerinde elde edilen akımdaki düşüş yaklaşık aynı oranda olmaktadır. 55°C’nin üzerindeki pil sıcaklıklarında ise yüksek yakıt sıcaklıklarında akım değerindeki azalma, düşük yakıt sıcaklıklarındakine oranla daha fazla olmaktadır. Yakıt sıcaklığının 70°C’ye pil sıcaklığının ise 80°C’ye yaklaştığı durumlardaki akım değerindeki hızlı azalma dikkat çekmektedir.

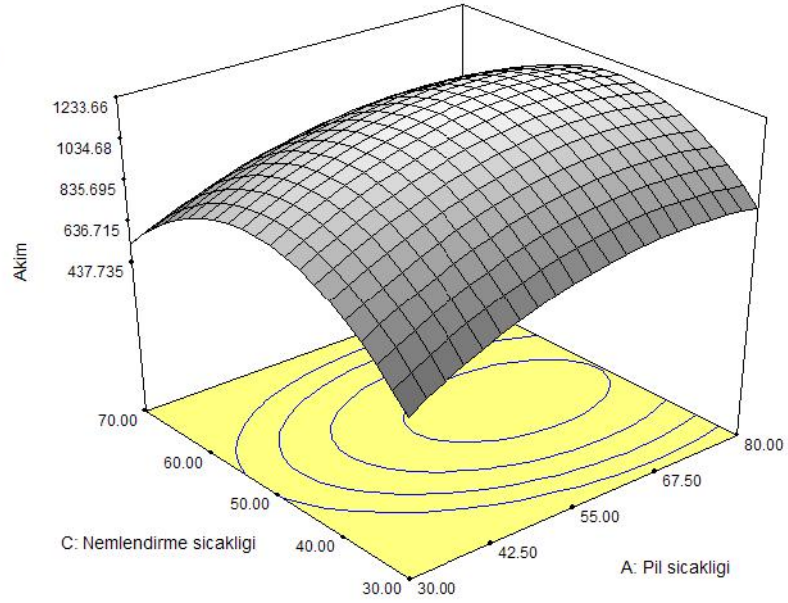


Şekil 6.20. Pil sıcaklığı ve yakıt sıcaklığının maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Yakıt sıcaklığı 52.06°C, oksijen debisi 141.11ml/d ve metanol debisi 2.68ml/d iken akım değerinin pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığına göre değişimi Şekil 6.21’de verilmektedir. Sabit nemlendirme sıcaklıklarında artan pil sıcaklığı ile akım değeri artmaktadır. Sabit pil sıcaklıklarında ise nemlendirme sıcaklığı 30°C’den 50°C ye çıkartıldığında akım değeri artmakta ve bu değerden sonra düşmektedir. Düşük pil sıcaklıklarında bu değişim yüksek pil sıcaklıklarına göre daha belirgindir.

Akim
X = A: Pil sıcaklığı
Y = C: Nemlendirme sıcaklığı

Actual Factors
B: Yakıt sıcaklığı = 52.06
D: oksijen debisi = 141.11
E: metanol debisi = 2.68

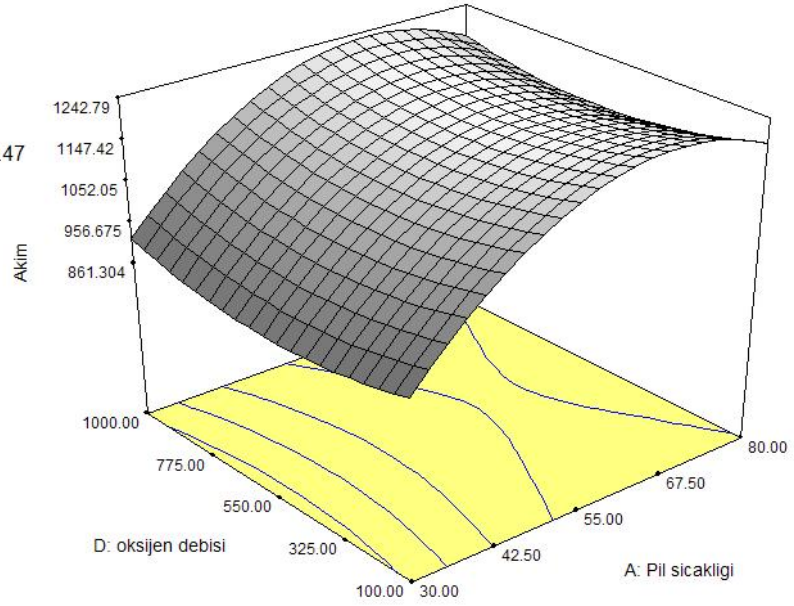


Şekil 6.21 Pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şeki 6.22’de yakıt sıcaklığı 52.06°C, nemlendirme sıcaklığı 48.47°C ve metanol debisi 2.68ml/d iken akım değerinin pil sıcaklığı ve oksijen debisi ile değişimi gösterilmektedir. Sabit oksijen debilerinde yaklaşık 60°C’ye kadar artan pil sıcaklığı elde edilen akımın artmasını sağlamaktadır. 60°C’den 80°C’ye doğru ise akım değerinde az da olsa bir azalma meydana gelmektedir. Sabit pil sıcaklıklarında ise düşük ve yüksek oksijen debilerindeki akım değerinin orta değerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Akim
 X = A: Pil sıcaklığı
 Y = D: oksijen debisi

Actual Factors
 B: Yakıt sıcaklığı = 52.06
 C: Nemlendirme sıcaklığı = 48.47
 E: metanol debisi = 2.68

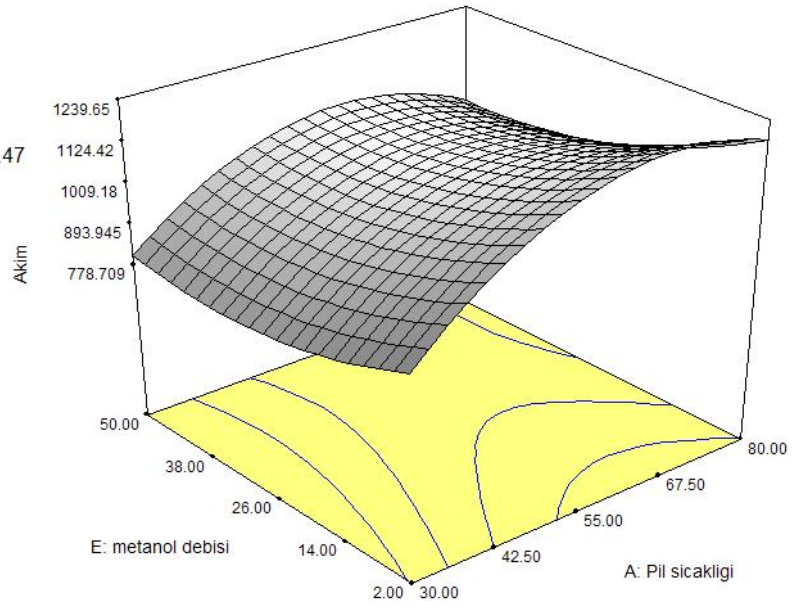


Şekil 6.22. Pil sıcaklığı ve oksijen debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Yakıt sıcaklığı 52.06°C, nemlendirme sıcaklığı 48.47°C ve oksijen debisi 141.11ml/d iken değişen pil sıcaklığı ve metanol debisinin akım değerine olan etkileri Şekil 6.23'te verilmiştir. Sabit pil sıcaklıklarında metanol debisi arttırıldığında akım değerinde azalma görülmektedir. 38ml/d'lık metanol debisine ulaşıldıktan sonra ise, akım değerinde bir miktar artış gözlenmektedir. Bu değişim yüksek pil sıcaklıklarında daha belirgin olmaktadır. Yüksek metanol debilerinde en yüksek akım değeri 55°C civarındaki pil sıcaklıklarında elde edilirken, düşük metanol debilerinde 65°C civarlarındaki pil sıcaklıklarında maksimum akım değerlerine ulaşılmaktadır.

Akım
X = A: Pil sıcaklığı
Y = E: metanol debisi

Actual Factors
B: Yakıt sıcaklığı = 52.06
C: Nemlendirme sıcaklığı = 48.47
D: oksijen debisi = 141.11

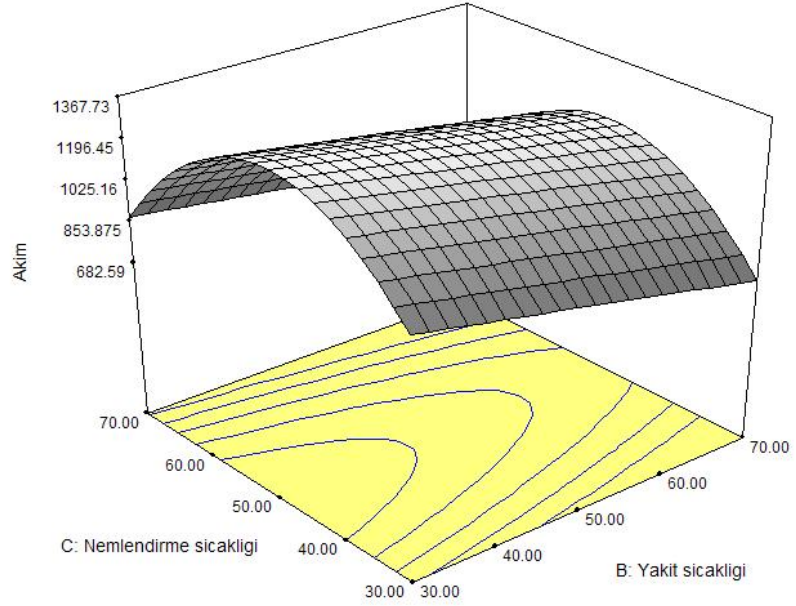


Şekil 6.23 Pil sıcaklığı ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.24'de pil sıcaklığı 68.92°C, oksijen debisi 141.11ml/d ve metanol debisi 2.68ml/d iken nemlendirme sıcaklığı ve yakıt sıcaklığının akım değerine olan etkisi görülmektedir. Akım değerinin pik noktası nemlendirme sıcaklığı yaklaşık 50°C ve yakıt sıcaklığı yaklaşık 30°C iken elde edilebilmektedir. Nemlendirme sıcaklığının her değerinde yakıt sıcaklığı arttırıldığında akım değerinde de artış meydana gelmektedir. Sabit yakıt sıcaklığında nemlendirme sıcaklığı 30°C'den 50°C'ye arttırıldığında akım değerinde artış meydana gelmektedir. Bu değer aşıldıktan sonra, artan sıcaklıkla beraber akım değerinde azalma görülmektedir.

Akım
 X = B: Yakıt sıcaklığı
 Y = C: Nemlendirme sıcaklığı

Actual Factors
 A: Pil sıcaklığı = 68.92
 D: oksijen debisi = 141.11
 E: metanol debisi = 2.68



Şekil 6.24. Yakıt sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.25’de pil sıcaklığı 68.92°C, nemlendirme sıcaklığı 48.47°C ve metanol debisi 2.68ml/d iken akım değerinin yakıt sıcaklığı ve oksijen debisi ile değişimi verilmiştir. Sabit oksijen debilerinde yakıt sıcaklığı arttırıldığında akım değerinde azalma görülmektedir. Bu azalma düşük oksijen debilerinde yüksek oksijen debilerine göre çok daha belirgindir. Yüksek yakıt sıcaklıklarında artan oksijen debisi ile beraber akım değeri artarken düşük yakıt sıcaklıklarında artan oksijen debisi ile beraber akım değeri azalmaktadır.

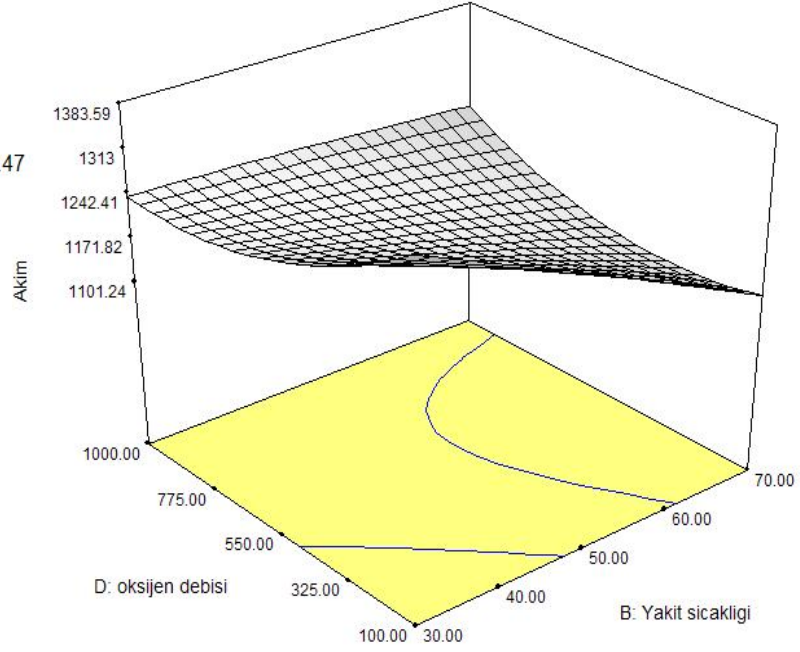
Akim
 X = B: Yakıt sıcaklığı
 Y = D: oksijen debisi

Actual Factors

A: Pil sıcaklığı = 68.92

C: Nemlendirme sıcaklığı = 48.47

E: metanol debisi = 2.68

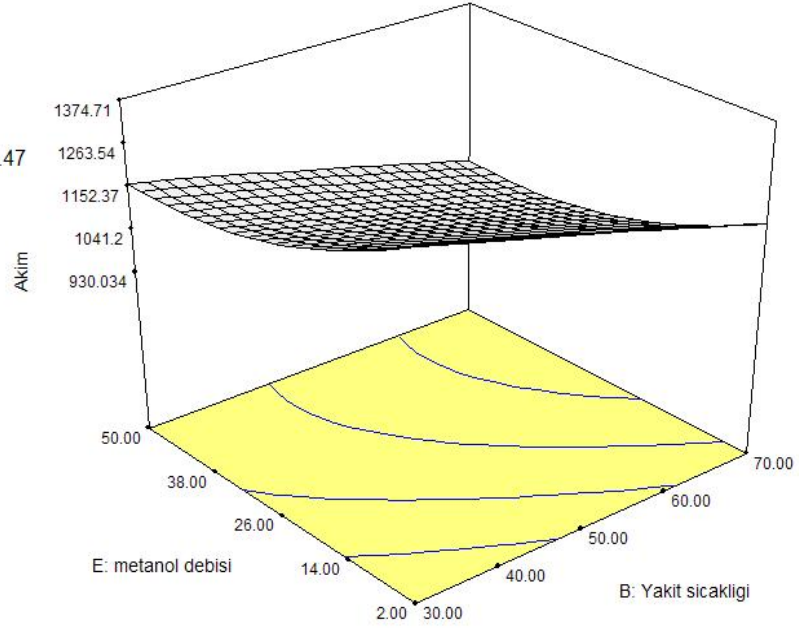


Şekil 6.25. Yakıt sıcaklığı ve oksijen debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Pil sıcaklığı 68.92°C, nemlendirme sıcaklığı 48.47°C ve oksijen debisi 141.11ml/d iken akım değerinde yakıt sıcaklığına ve metanol debisine bağlı olan değişim Şekil 6.26'da yer almaktadır. Sabit metanol debilerinde yakıt sıcaklığı ve sabit yakıt sıcaklıklarında metanol debisi arttıkça akım değeri azalmaktadır. En yüksek akım değerine, en düşük metanol debi ve yakıt sıcaklığı değerlerinde ulaşılmaktadır.

Akim
X = B: Yakıt sıcaklığı
Y = E: metanol debisi

Actual Factors
A: Pil sıcaklığı = 68.92
C: Nemlendirme sıcaklığı = 48.47
D: oksijen debisi = 141.11

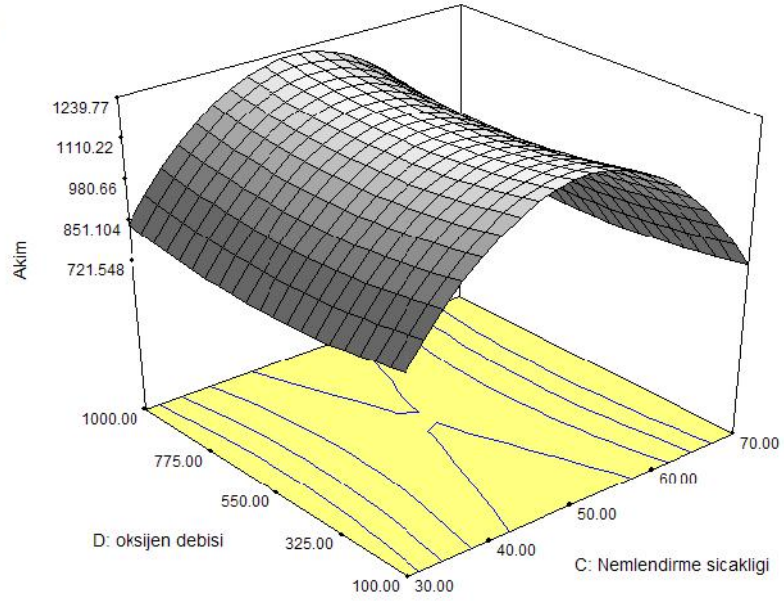


Şekil 6.26. Yakıt sıcaklığı ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.27'de pil sıcaklığı 68.92°C, yakıt sıcaklığı 52.06°C ve metanol debisi 2.68ml/d iken nemlendirme sıcaklığı ve oksijen debisinin akım değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Yaklaşık 50°C'lik nemlendirme sıcaklığı değerinde en yüksek akım değerlerine ulaşılmaktadır. Nemlendirme sıcaklığı 50°C'den 30°C'ye doğru azalırken akım değerinde meydana gelen düşme, nemlendirme sıcaklığı 50°C'den 70°C'ye doğru artarken meydana gelen düşmeden daha az olmaktadır. En düşük ve en yüksek oksijen debilerinde yaklaşık aynı akım değerleri elde edilirken ara değerlerde akım değerlerinde azalma meydana gelmektedir.

Akim
X = C: Nemlendirme sıcaklığı
Y = D: oksijen debisi

Actual Factors
A: Pil sıcaklığı = 68.92
B: Yakıt sıcaklığı = 52.06
E: metanol debisi = 2.68

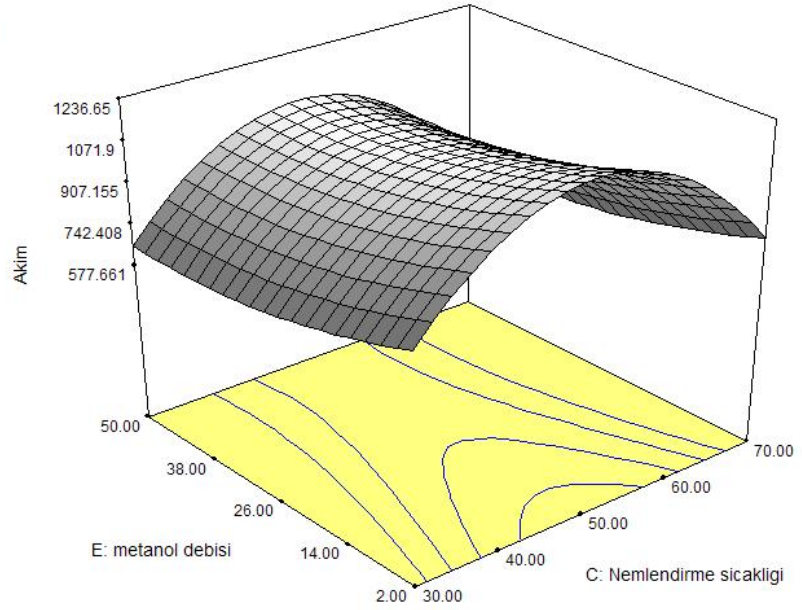


Şekil 6.27. Nemlendirme sıcaklığı ve oksijen debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.28'de pil sıcaklığı 68.92°C, yakıt sıcaklığı 52.06°C ve oksijen debisi 141.11ml/d iken nemlendirme sıcaklığı ve oksijen debisinin akım değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Nemlendirme sıcaklığı 50°C'den 30°C'ye doğru azalırken ve 50°C'den 70°C'ye artarken akım değerinde azalma meydana gelmektedir. Sabit nemlendirme sıcaklıklarında, metanol debisi orta değerlerdeyken akım değeri en düşük değerine ulaşmaktadır. En düşük metanol debisinde, en yüksek metanol debisine göre daha yüksek akım değerine ulaşılmaktadır.

Akım
X = C: Nemlendirme sıcaklığı
Y = E: metanol debisi

Actual Factors
A: Pil sıcaklığı = 68.92
B: Yakıt sıcaklığı = 52.06
D: oksijen debisi = 141.11



Şekil 6.28. Nemlendirme sıcaklığı ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.29'da pil sıcaklığı 68.92°C, yakıt sıcaklığı 52.06°C ve nemlendirme sıcaklığı 48.47°C iken oksijen ve metanol debilerinin akım değerine olan etkileri görülmektedir. Sabit metanol debilerinde oksijen debisi arttıkça akım değerinin düştüğü ancak belirli bir değerden itibaren tekrar artmaya başladığı görülmektedir. Sabit oksijen debilerinde ise metanol debisi arttıkça akım değeri düşerken belirli bir noktadan sonra artmaktadır. En yüksek akım değeri 2ml/d metanol ve 1000ml/d'lık oksijen debilerinde elde edilirken en düşük akım değeri yaklaşık 30ml/d metanol ve yaklaşık 700ml/d'lık oksijen debilerinde elde edilmektedir.

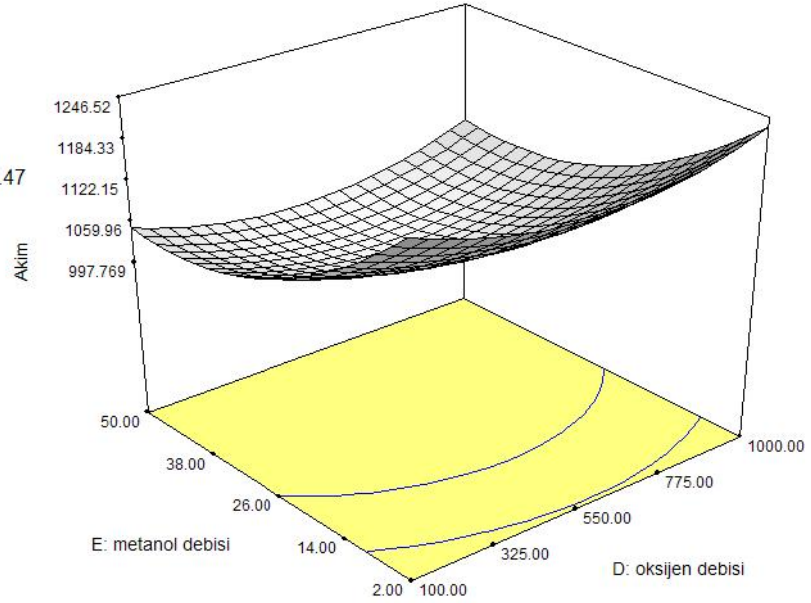
Akım
X = D: oksijen debisi
Y = E: metanol debisi

Actual Factors

A: Pil sıcaklığı = 68.92

B: Yakıt sıcaklığı = 52.06

C: Nemlendirme sıcaklığı = 48.47



Şekil 6.29. Oksijen debisi ve metanol debisinin maksimum noktada akım üzerindeki etkisi

İkinci optimizasyon koşulu için minimum işletme maliyetleri esas alınarak maksimum akım verecek ifade seçilmiştir. Bu şartlar altında seçilen aralıklar Tablo 6.7’de verilmiştir.

Tablo 6.7. Minimum işletme maliyetiyle maksimum akım değerini verecek ortam koşulları

Değişken	Hedef	Alt limit	Üst limit	Önem
Pil sıcaklığı	Minimum	30	80	3
Yakıt sıcaklığı	Minimum	30	70	3
Nemlendirme sıcaklığı	Minimum	30	70	3
Oksijen debisi	Minimum	100	1000	3
Metanol debisi	Minimum	2	50	3
Akım	Maksimum	237	1217	5

Bu veriler doğrultusunda program minimum işletme maliyetiyle maksimum akım değerini sağlayabilen 20 farklı optimum nokta vermektedir. Bu değerler Tablo 6.8’de verilmiştir.

Tablo 6.8. Minimum işletme maliyetiyle maksimum akım değerini verecek farklı optimum noktalar

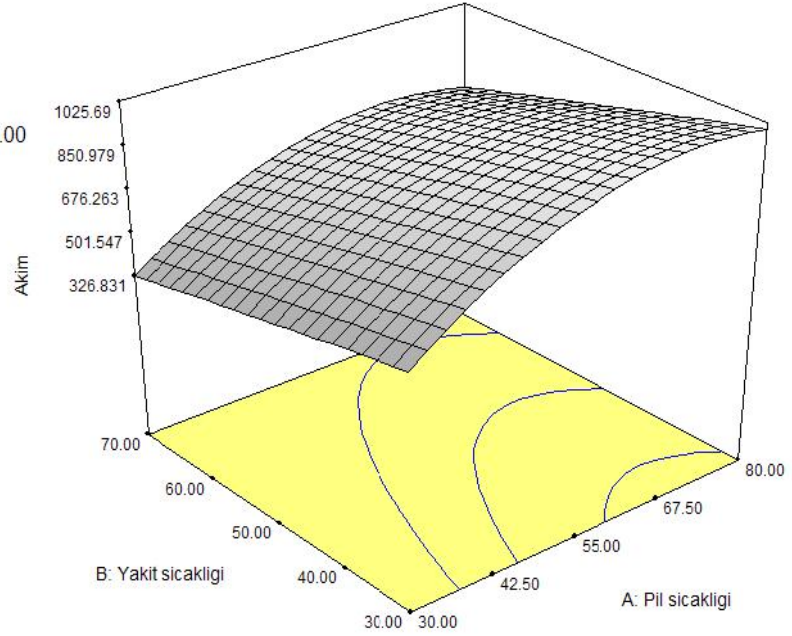
No	Pil sic.	Yak. sic.	Nem. sic.	Ok. deb.	Met. deb.	Akım	Olasılık
1	30.00	30.00	30.00	117.46	2.00	588.535	0.875
2	30.00	30.06	30.00	111.96	4.42	571.495	0.874
3	30.00	31.06	30.00	100.01	3.20	578.670	0.873
4	30.00	30.36	30.08	100.09	3.41	584.702	0.873
5	30.01	30.00	30.00	206.58	2.00	559.468	0.870
6	30.00	33.59	30.02	100.14	2.00	572.650	0.869
7	30.30	31.97	30.00	112.03	2.56	580.097	0.869
8	30.00	32.60	30.16	112.92	2.00	580.855	0.867
9	30.02	30.00	30.03	240.54	2.00	550.831	0.866
10	30.01	35.03	30.00	100.00	4.98	540.298	0.866
11	30.65	30.00	30.00	100.00	9.62	554.220	0.865
12	30.00	30.00	30.48	107.84	2.55	607.879	0.865
13	30.00	35.83	30.08	100.02	2.23	559.144	0.864
14	30.00	30.00	30.01	100.44	12.90	521.577	0.864
15	30.00	32.79	30.00	225.63	2.00	538.102	0.863
16	30.00	37.26	30.00	100.00	4.46	529.797	0.862
17	30.00	37.63	30.07	100.00	2.00	548.929	0.860
18	30.25	33.41	30.00	221.72	2.00	541.014	0.860
19	30.00	30.00	30.37	249.46	2.49	558.402	0.859
20	30.74	30.00	30.00	100.99	12.86	536.713	0.858

Program, 20 optimum deney noktası arasından 1 numaralı deney şartlarını önermektedir. Maksimum akım değeri 588.535mA olarak belirlenirken pil sıcaklığı 30°C, yakıt sıcaklığı 30°C, nemlendirme sıcaklığı 30°C, oksijen debisi 117.46ml/d ve metanol debisi 2.00ml/d olarak seçilmiştir. 12 nolu deneyde maksimum akım değeri 607.879mA olarak belirlenmişse de tekrarlanabilirlik göz önüne alınarak analiz edildiği zaman 1 nolu deneyin daha yüksek olasılıkla istenen sonucu vereceği kanısına varılmıştır.

Şekil 6.30'de nemlendirme sıcaklığı 30.00°C, oksijen debisi 117.46ml/d ve metanol debisi 2.00ml/d iken akım değerinin pil sıcaklığı ve yakıt sıcaklığı ile değişimi görülmektedir. Sabit pil sıcaklıklarında yakıt sıcaklığı arttırıldığında akım değeri azalmaktadır. Yakıt sıcaklığı 30°C iken pil sıcaklığı arttırıldığında akım değeri sürekli artmaktadır. Ancak, yakıt sıcaklığı 70°C'ye ulaştıktan sonra pil sıcaklığı arttırıldığında akım değeri pil sıcaklığı yaklaşık 65°C'ye ulaşmaya kadar artmakta daha sonra ise düşmektedir

Akim
X = A: Pil sıcaklığı
Y = B: Yakıt sıcaklığı

Actual Factors
C: Nemlendirme sıcaklığı = 30.00
D: oksijen debisi = 117.46
E: metanol debisi = 2.00



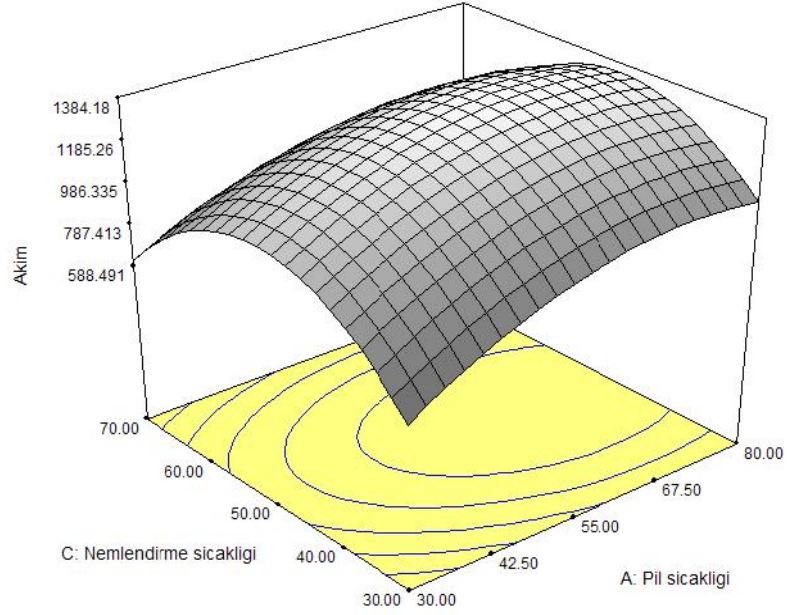
Şekil 6.30. Pil sıcaklığı ve yakıt sıcaklığının optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Yakıt sıcaklığı 30.00°C, oksijen debisi 117.46ml/d ve metanol debisi 2.00ml/d iken akım değerinin pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığına göre değişimi Şekil 6.31’de verilmiştir. Sabit nemlendirme sıcaklıklarında pil sıcaklığı 60°C’ye ulaşınca kadar artmakta ve daha sonra ise sabit kalmaktadır. Sabit pil sıcaklıklarında ise nemlendirme sıcaklığı 50°C iken en yüksek akım değerine ulaşılmaktadır. Düşük pil ve nemlendirme sıcaklıklarında akım en düşük değerini almaktadır.

Akım
X = A: Pil sıcaklığı
Y = C: Nemlendirme sıcaklığı

Actual Factors

B: Yakıt sıcaklığı = 30.00
D: oksijen debisi = 117.46
E: metanol debisi = 2.00

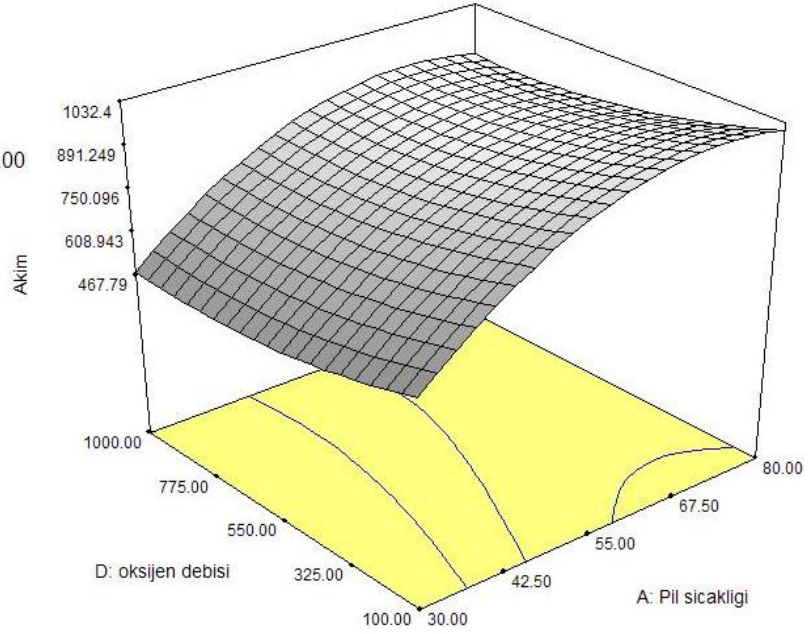


Şekil 6.31 Pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şeki 6.32’de yakıt sıcaklığı 30.00°C, nemlendirme sıcaklığı 30.00°C ve metanol debisi 2.00ml/d iken akım değerinin pil sıcaklığı ve oksijen debisi ile değişimi gösterilmektedir. Sabit oksijen debilerinde artan pil sıcaklığı ile akım değeri artmaktadır. Sadece yüksek oksijen debilerinde pil sıcaklığı 60°C’yi geçtikten sonra akım değerinde az da olsa bir azalma meydana gelmektedir. Düşük pil sıcaklıklarında düşük ve yüksek oksijen debilerindeki akım değerinin orta değerlere göre daha yüksek iken yüksek pil sıcaklıklarında oksijen debisi arttıkça akım değeri düşmektedir.

Akim
 X = A: Pil sıcaklığı
 Y = D: oksijen debisi

Actual Factors
 B: Yakıt sıcaklığı = 30.00
 C: Nemlendirme sıcaklığı = 30.00
 E: metanol debisi = 2.00

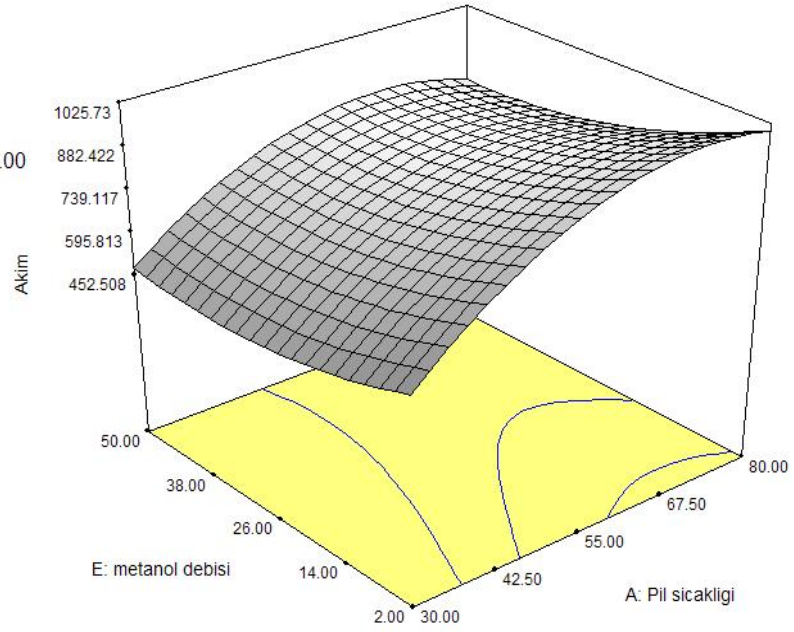


Şekil 6.32. Pil sıcaklığı ve oksijen debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Yakıt sıcaklığı 30.00°C, nemlendirme sıcaklığı 30.00°C ve oksijen debisi 117.46ml/d iken değişen pil sıcaklığı ve metanol debisinin akım değerine olan etkileri Şekil 6.33'te verilmektedir. Düşük metanol debilerinde pil sıcaklığı arttıkça akım değeri sürekli artarken, yüksek metanol debilerinde pil sıcaklığı 60°C civarlarına ulaştıktan sonra akım değerinde bir miktar azalma meydana gelmektedir. Düşük pil sıcaklıklarında metanol debisindeki değişimin akım değerine etkisi az olurken, yüksek pil sıcaklıklarında artan metanol debisiyle beraber akım değerinde ciddi bir azalma meydana gelmektedir.

Akım
X = A: Pil sıcaklığı
Y = E: metanol debisi

Actual Factors
B: Yakıt sıcaklığı = 30.00
C: Nemlendirme sıcaklığı = 30.00
D: oksijen debisi = 117.46

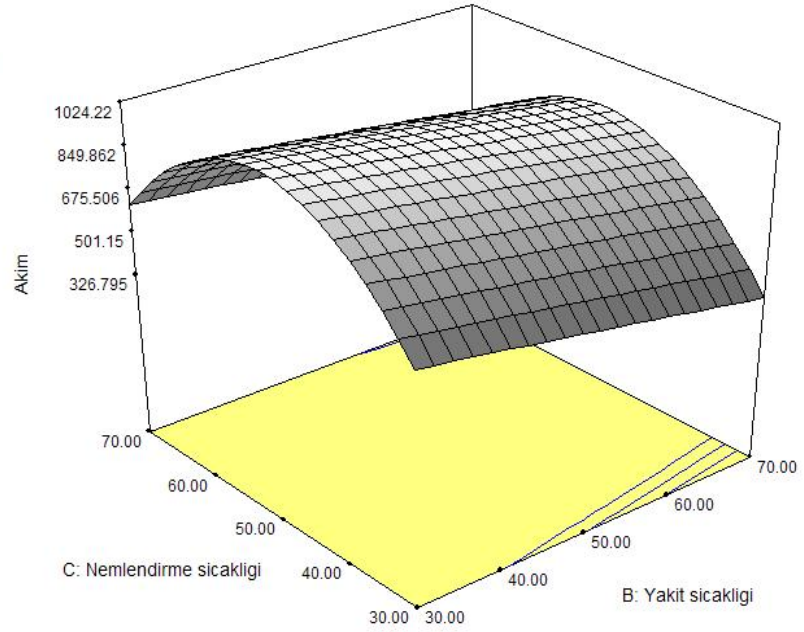


Şekil 6.33 Pil sıcaklığı ve metanol debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.34'te pil sıcaklığı 30.00°C, oksijen debisi 117.46ml/d ve metanol debisi 2.00ml/d iken nemlendirme sıcaklığı ve yakıt sıcaklığının akım değerine olan etkisi görülmektedir. Nemlendirme sıcaklığının her değerinde yakıt sıcaklığı arttırıldığında akım değerinde lineer bir artış meydana gelmektedir. Nemlendirme sıcaklığı yaklaşık 50°C iken en yüksek akım değerine ulaşılmaktadır. Bu değerden daha yüksek ve düşük sıcaklıklarda, akım değerinde azalma meydana gelmektedir.

Akim
 X = B: Yakıt sıcaklığı
 Y = C: Nemlendirme sıcaklığı

Actual Factors
 A: Pil sıcaklığı = 30.00
 D: oksijen debisi = 117.46
 E: metanol debisi = 2.00



Şekil 6.34. Yakıt sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığının optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.35'te pil sıcaklığı 30.00°C, nemlendirme sıcaklığı 30.00°C ve metanol debisi 2.00ml/d iken akım değerinin yakıt sıcaklığı ve oksijen debisi ile değişimi verilmektedir. Düşük oksijen debilerinde yakıt sıcaklığı arttırıldığında akım değerinde ciddi bir azalma görülürken yüksek oksijen debilerinde yakıt sıcaklığı arttırıldığında akım değerinde ihmal edilebilir bir azalma meydana gelmektedir. Yüksek yakıt sıcaklıklarında artan oksijen debisi ile beraber akım değeri artarken; düşük yakıt sıcaklıklarında artan oksijen debisi ile beraber akım değeri azalmaktadır.

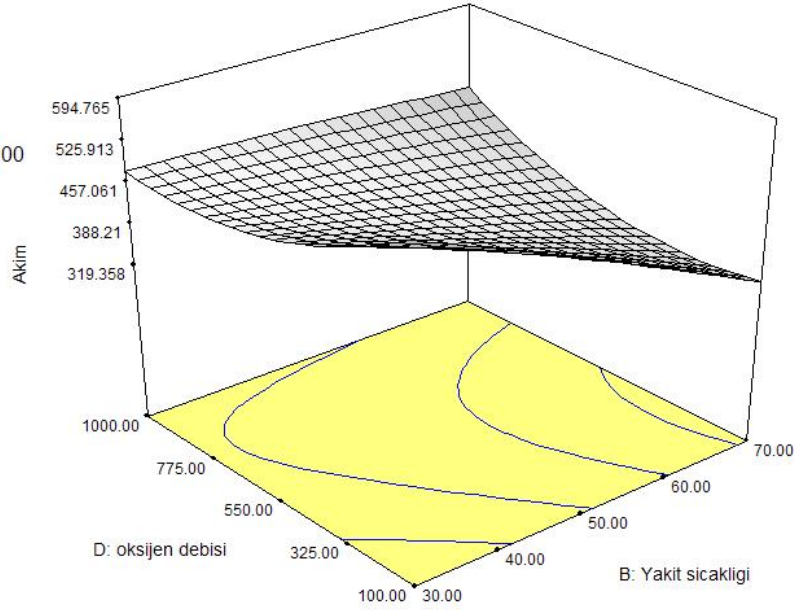
Akim
 X = B: Yakıt sıcaklığı
 Y = D: oksijen debisi

Actual Factors

A: Pil sıcaklığı = 30.00

C: Nemlendirme sıcaklığı = 30.00

E: metanol debisi = 2.00

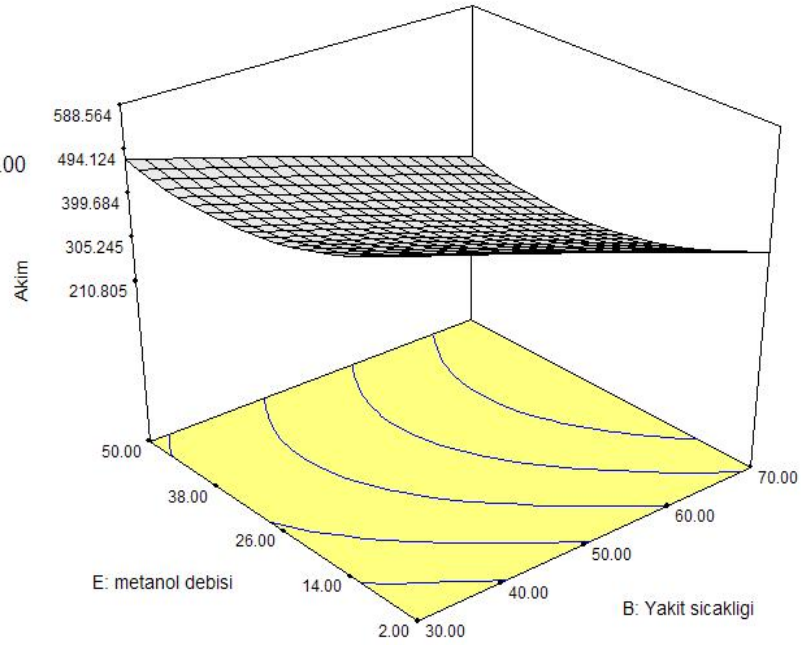


Şekil 6.35. Yakıt sıcaklığı ve oksijen debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Pil sıcaklığı 30.00°C, nemlendirme sıcaklığı 30.00°C ve oksijen debisi 117.46ml/d iken akım değerinde yakıt sıcaklığına ve metanol debisine bağlı olan değişim Şekil 6.36'da yer almaktadır. Sabit pil sıcaklıklarında düşük ve yüksek metanol debilerinde akım değeri orta değerlerdeki metanol debilerine göre daha yüksek akım elde edilir. Sabit metanol debilerinde yakıt sıcaklığı arttıkça akım değeri azalmaktadır. Yakıt sıcaklığı 30°C'den 70°C'ye çıkarıldığında, akım değerinde %50'ye varan azalma meydana gelmektedir.

Akım
X = B: Yakıt sıcaklığı
Y = E: metanol debisi

Actual Factors
A: Pil sıcaklığı = 30.00
C: Nemlendirme sıcaklığı = 30.00
D: oksijen debisi = 117.46

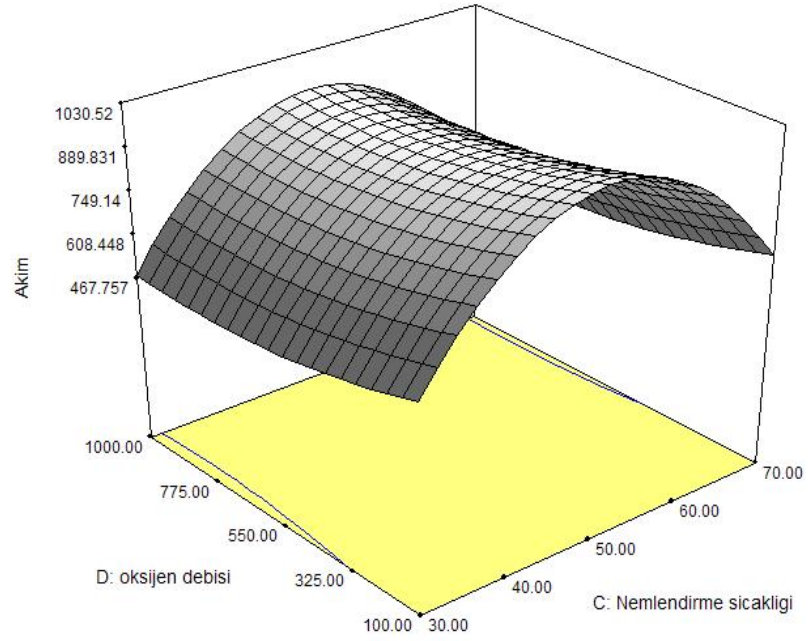


Şekil 6.36. Yakıt sıcaklığı ve metanol debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.37’de pil sıcaklığı 30.00°C, yakıt sıcaklığı 30.00°C ve metanol debisi 2.00ml/d iken nemlendirme sıcaklığı ve oksijen debisinin akım değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Sabit metanol debilerinde yaklaşık 50°C’lik nemlendirme sıcaklığı değerlerinde en yüksek akım değerlerine ulaşılmaktadır. En düşük ve en yüksek oksijen debilerinde yaklaşık aynı akım değerleri elde edilirken, ara değerlerde akım değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu azalma 50°C’lik nemlendirme sıcaklığı değerinde iyice belirgin bir hal almaktadır.

Akım
 X = C: Nemlendirme sıcaklığı
 Y = D: oksijen debisi

Actual Factors
 A: Pil sıcaklığı = 30.00
 B: Yakıt sıcaklığı = 30.00
 E: metanol debisi = 2.00

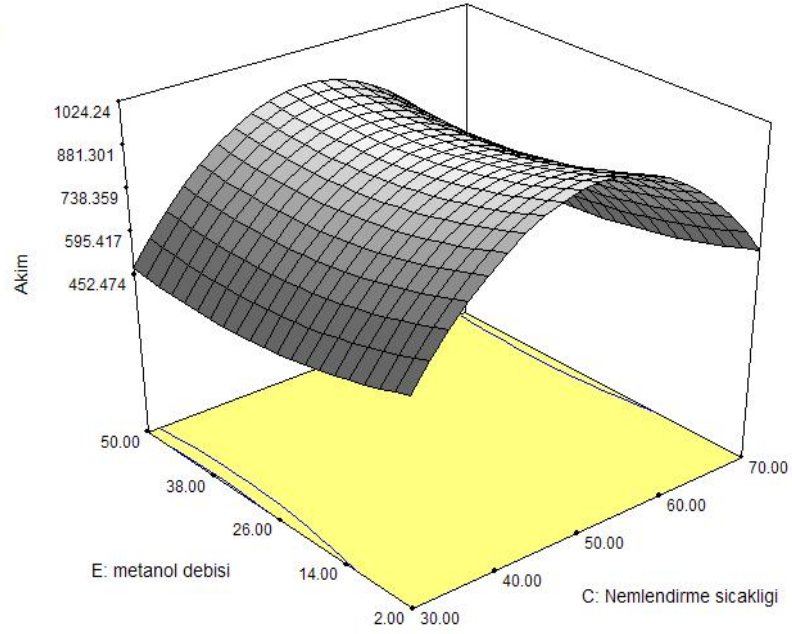


Şekil 6.37. Nemlendirme sıcaklığı ve oksijen debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.38'de pil sıcaklığı 30.00°C, yakıt sıcaklığı 30.00°C ve oksijen debisi 117.46ml/d iken nemlendirme sıcaklığı ve metanol debisinin akım değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Nemlendirme sıcaklığı 50°C iken en yüksek akım elde edilmektedir. Düşük ve yüksek nemlendirme sıcaklıklarında metanol debisindeki değişim akım üzerinde çok etkili olmazken; nemlendirme sıcaklığı 50°C iken metanol debisi orta değerlere geldiğinde akım değerinde azalma meydana gelmektedir.

Akim
X = C: Nemlendirme sıcaklığı
Y = E: metanol debisi

Actual Factors
A: Pil sıcaklığı = 30.00
B: Yakıt sıcaklığı = 30.00
D: oksijen debisi = 117.46

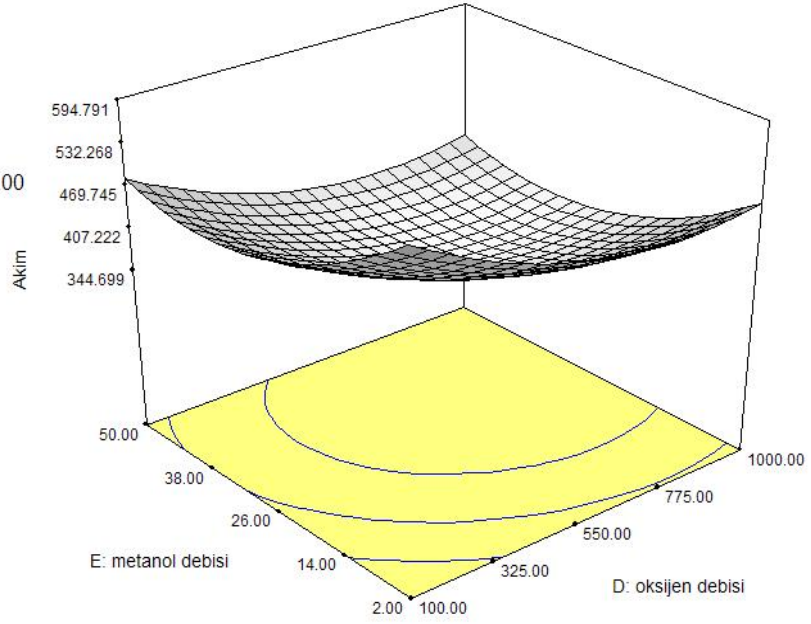


Şekil 6.38. Nemlendirme sıcaklığı ve metanol debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi

Şekil 6.39’da pil sıcaklığı 30.00°C, yakıt sıcaklığı 30.00°C ve nemlendirme sıcaklığı 30.00°C iken oksijen ve metanol debilerinin akım değerine olan etkileri görülmektedir. Sabit metanol debilerinde oksijen debisi 600ml/d’ya ulaşıncaya kadar akım değeri azalırken, bu değerden sonra bir miktar artmaktadır. Sabit oksijen debilerinde ise metanol debisi 35ml/d’ya ulaşıncaya kadar akım değeri azalırken, bu değerden sonra artmaya başlamaktadır. En yüksek akım değeri 2ml/d metanol debisi ve 100ml/d’lık oksijen debilerinde elde edilirken en düşük akım değeri yaklaşık 35ml/d metanol debisi ve yaklaşık 600ml/d’lık oksijen debilerinde elde edilmektedir.

Akim
X = D: oksijen debisi
Y = E: metanol debisi

Actual Factors
A: Pil sıcaklığı = 30.00
B: Yakıt sıcaklığı = 30.00
C: Nemlendirme sıcaklığı = 30.00



Şekil 6.39. Oksijen debisi ve metanol debisinin optimum noktada akım üzerindeki etkisi

6.5. DMYP Deneylerinin Hata Analizi

Ölçülen büyüklüklerin hata değerleri, ölçü araçlarının üretici firmaları tarafından önerilen hata değerleri yanında yapılan kalibrasyon çalışmalarından ve deneysel tecrübelerden teorik olarak belirlenmiştir. Bunun yanında bahsedilen deneyde kullanılan araç ve gereçlerin imalatı sırasında yapılmış herhangi bir hatanın olmadığı kabul edilmiştir. Bütün bunların göz önüne alınması ile her bir bağımsız değişken için ortaya çıkabilecek hata değerleri aşağıda verilen şekilde belirlenebilir.

6.5.1. Sıcaklık ölçümünden kaynaklanan hatalar

Sıcaklık ölçümünde ortaya çıkabilecek hatalar, deneylerde kullanılan ölçüm aletlerine bağlı olarak değişmektedir. Deneyler sırasında sistemde çeşitli noktalarda yapılan sıcaklık ölçümlerinden kaynaklanan hatalar;

- (a1) Termoeleman çiftlerinden kaynaklanan hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,
- (b1) Dijital termometreden kaynaklanan hata = $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,
- (c1) Bağlantı elemanları ve noktalarından kaynaklanan hata = $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,
- (d1) Pil sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,
- (e1) Yakıt sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,

(f1) Nemlendirme sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^\circ\text{C}$,
 (g1) Çevre ya da deney ortamı sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^\circ\text{C}$,
 şeklinde sıralanabilir.

6.5.2. Debi ölçümünden kaynaklanan hatalar

Deneyle sırasında yakıtın ve oksijenin debileri akış ölçerler vasıtasıyla tespit edilmiştir. Ölçülen debi değerlerinin belirlenmesinde ortaya çıkabilecek hatalar;

- (a2) Akış ölçerlerin hassasiyetinden kaynaklanan hata = $\pm 0.1 \text{ ml/d}$,
 - (b2) Debi kaçaklarından kaynaklanan hata = $\pm 0.1 \text{ ml/d}$,
 - (c2) Yakıt debisinin ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.1 \text{ ml/d}$,
 - (d2) Oksijen debisinin ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.1 \text{ ml/d}$,
- şeklinde sıralanabilir.

6.5.3. Ölçülen değerlerden kaynaklanan toplam hatalar

Doğrudan metanol yakıt pili deneylerinde sıcaklığın ve debinin ölçülmesi sırasında, hem sabit hatalardan, hem imalat hatalarından ve hem de rastgele hatalardan kaynaklanan hataların etkili olduğu tahmin edilmiştir. Ölçülen değerleri dikkate alarak doğrudan metanol yakıt pili deneylerinde bu değerlerden kaynaklanan toplam hataların hesaplanması gerekir. Bir parametrenin değerinin ölçülmesinde, sabit hatalar, rastgele hatalar ve imalat hataları nedeniyle ortaya çıkan hatalar dikkate alınarak toplam hata hesabı;

$$W_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} w_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} w_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6.22)$$

denklemini kullanılarak yapılabilir. Bu sayede farklı bağımsız değişkenlerden dolayı ortaya çıkan W_R belirsizliği elde edilebilmektedir[52]. Burada R , x_1 , x_2, \dots , x_n bağımsız değişkenlerinin verilen bir fonksiyonudur. W_1 , W_2, \dots , W_n ise bağımsız değişkenlerin belirsizliğidir.

6.5.4. Toplam hataların analitik ifadeleri

Pil sıcaklığının (T_{pil}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata ($W_{T_{pil}}$) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{T_{pil}} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (d1)^2 \right]^{1/2} \quad (6.23)$$

$$W_{T_{pil}} = \left[(0.25)^2 + (0.1)^2 + (0.1)^2 + (0.25)^2 \right]^{1/2}$$

$$W_{T_{pil}} = \pm 0.380$$

Yakıt sıcaklığının (T_{yak}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata ($W_{T_{yak}}$) ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{T_{yak}} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (e1)^2 \right]^{1/2} \quad (6.24)$$

Nemlendirme sıcaklığının (T_{nem}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata ($W_{T_{nem}}$) benzer şekilde aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$W_{T_{nem}} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (f1)^2 \right]^{1/2} \quad (6.25)$$

Çevre ve ortam sıcaklığının (T_{cev}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata ($W_{T_{cev}}$) ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{T_{cev}} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (g1)^2 \right]^{1/2} \quad (6.26)$$

Yakıt debisinin (Q_{yak}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata ($W_{Q_{yak}}$) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{Q_{yak}} = \left[(a2)^2 + (b2)^2 + (c2)^2 \right]^{1/2} \quad (6.27)$$

Oksijen debisinin (Q_{oks}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata ($W_{Q_{oks}}$) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{Q_{oks}} = \left[(a2)^2 + (b2)^2 + (d2)^2 \right]^{1/2} \quad (6.28)$$

Tablo 6.9’da deneylerde yapılan hataların toplam değerleri sayısal olarak verilmiştir.

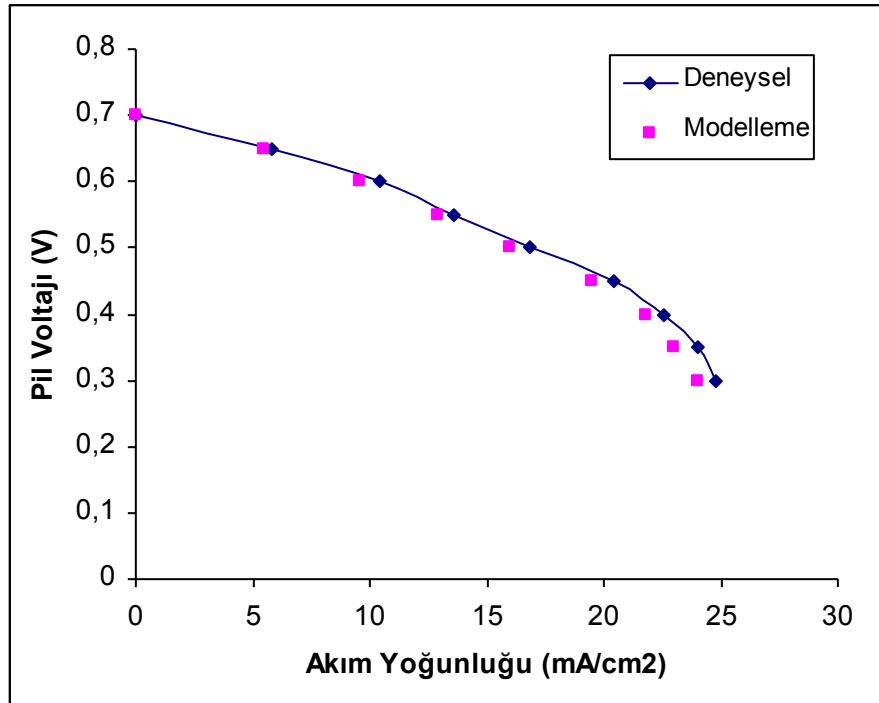
Tablo 6.9. Deneyleerde yapılan hataların toplamı

Hata oluştuan parametre	Birim	Toplam hata
Sıcaklık ölçümündeki toplam hata		
$W_{T_{pil}}$	°C	±0.380
$W_{T_{yak}}$	°C	±0.380
$W_{T_{nem}}$	°C	±0.380
$W_{T_{cev}}$	°C	±0.380
Debi ölçümündeki toplam hata		
$W_{Q_{yak}}$	ml/d	±0.173
$W_{Q_{oks}}$	ml/d	±0.173

BÖLÜM 7. MODELLEME İLE DENEY SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Modelleme çalışması ile deneysel çalışmada incelenecek parametrelerin azaltılması hedeflenmiştir. Deneysel süresini ve maliyetini arttıran değişken olan metanol konsantrasyonunun pilin performansına olan etkisi modelleme çalışmasıyla incelenmiş, en iyi performansın 2M'lık metanol konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür. Tüm deneyler 2M'lık metanol konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

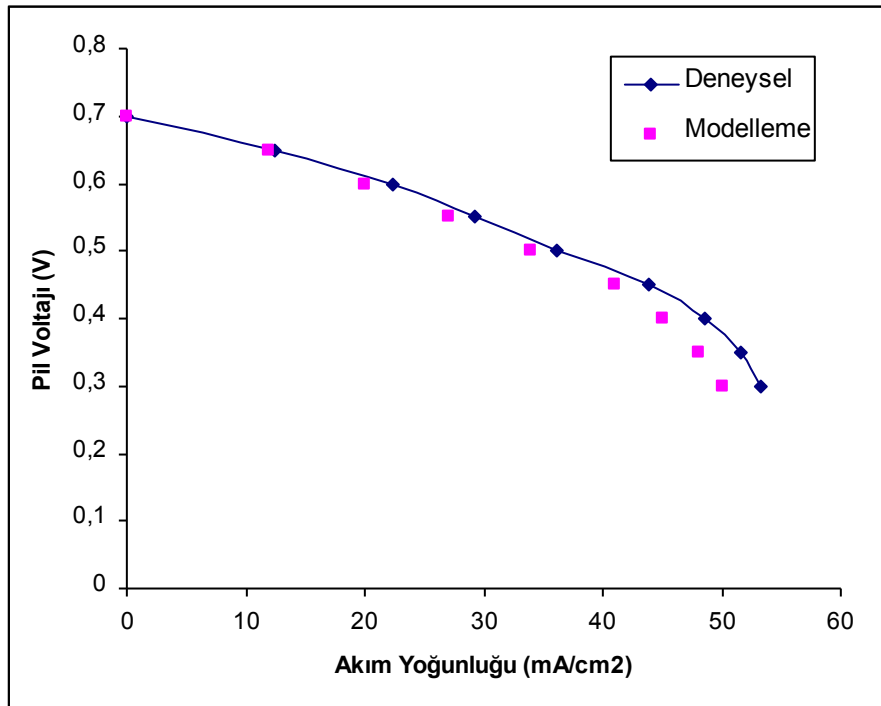
Deneyler sırasında metanol konsantrasyonu 2M, pil sıcaklığı 30°C, yakıt sıcaklığı 30°C, nemlendirme sıcaklığı 70°C, metanol debisi 2ml/d ve oksijen debisi ise 100ml/d iken akım değerleri ölçülmüştür. Bu şartlarda modelleme çalışmasıyla akım yoğunluğunun voltaja bağlı değişimi elde edilmiştir.



Şekil 7.1. DMYP'lerin modelleme ve deneylerle elde edilen performans verilerinin karşılaştırılması

Modelleme çalışmasının sonuçlarının doğrulanması amacıyla elde edilen veriler deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Şekil 7.1’de görüldüğü gibi modelleme ile elde edilen sonuçlar ve deneysel veriler kabul edilebilir oranda yakınlık göstermektedir. Modelleme sırasında yapılan kabuller ve deney şartları bu hatanın sebepleri olarak kabul edilebilir.

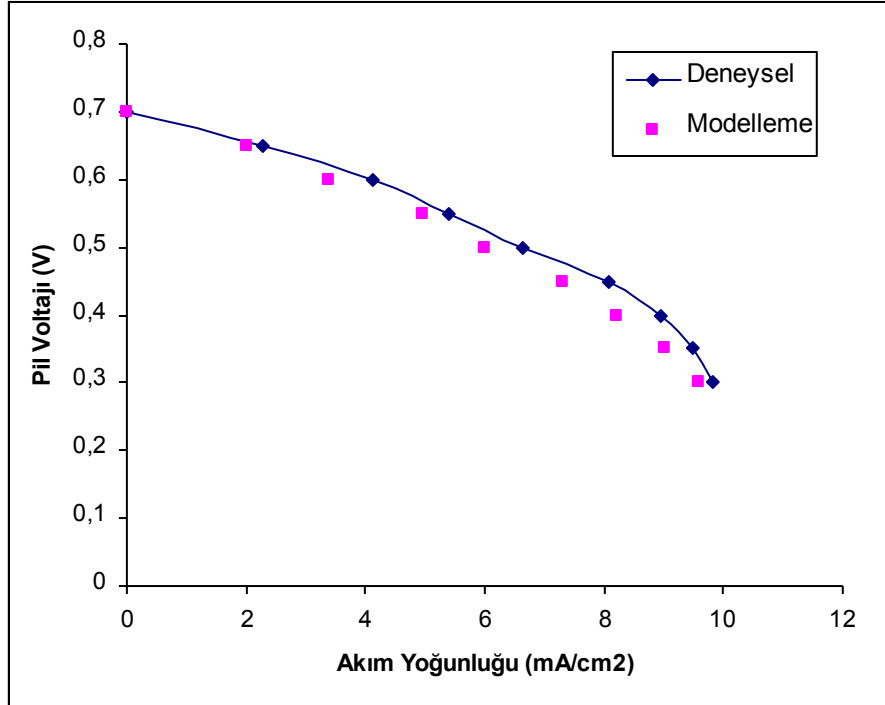
Deneysel çalışma sırasında 0.4V değerine karşılık gelen 1217mA’lık en yüksek akım değerine metanol konsantrasyonu 2M, pil sıcaklığı 55°C, yakıt sıcaklığı 50°C, nemlendirme sıcaklığı 50°C, metanol debisi 2ml/d ve oksijen debisi ise 550ml/d iken ulaşılmıştır. Aynı şartlarda modelleme ile edilen sonuçlar ve deney sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2. DMYP'lerin modelleme ve deneylerle elde edilen maksimum performans verilerinin karşılaştırılması

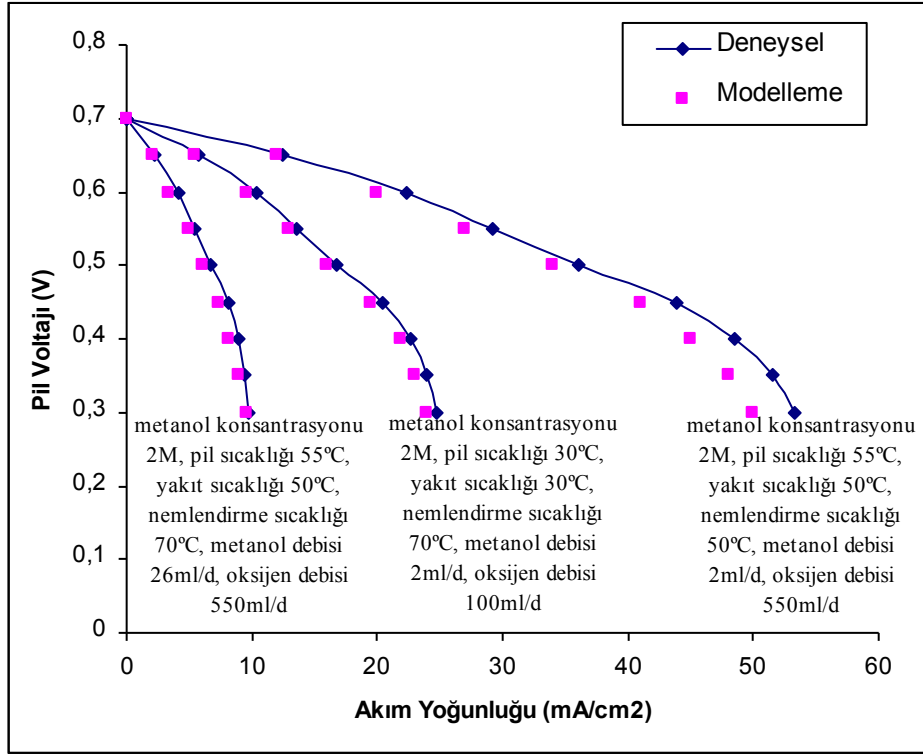
Şekil 7.2’de de bir önceki şekilde de olduğu gibi modelleme ile elde edilen sonuçlar ve deneysel veriler yakınlık göstermektedir. Yüksek voltaj değerlerinde, modelleme ile elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarına düşük voltaj değerlerinde elde edilenlere göre, daha yakın olduğu görülmektedir.

Metanol konsantrasyonu 2M, pil sıcaklığı 55°C, yakıt sıcaklığı 50°C, nemlendirme sıcaklığı 70°C, metanol debisi 26ml/d ve oksijen debisi ise 550ml/d iken 0.4V değerine karşılık 237mA'lık akım değerine deneysel çalışma sırasında ulaşılmıştır. Şekil 7.3'de bu şartlarda modelleme ile edilen sonuçlar ve deney sonuçlarının karşılaştırılması gösterilmektedir.



Şekil 7.3. DMYP'lerin modelleme ve deneylerle elde edilen minimum performans verilerinin karşılaştırılması

Şekil 7.3'te de modelleme ile elde edilen sonuçlar kabul edilebilir oranda deneysel veriler ile benzerlik göstermektedir. Şekil 7.4'te ise bu üç farklı çalışma koşullarında modelleme ve deneysel çalışma ile elde edilen veriler bir arada yer almaktadır.



Şekil 7.4. DMYP'lerin farklı çalışma koşullarında modelleme ve deneylerle elde edilen performans verilerinin karşılaştırılması

Karşılaştırmalar sonucu elde edilen modelleme çalışması ile deneysel çalışmalar arasındaki yakınlık modelin doğruluğunu ispatlamaktadır. Bu durum modelin, deneysel çalışma yerine kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında DMYP'lerde ısı ve su yönetiminin, sistemin performansına olan etkileri incelenmiştir. Metanol konsantrasyonu, yakıt debisi, oksijen debisi, pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı ve oksijen nemlendirme sıcaklığı, DMYP'lerdeki ısı ve su yönetimi açısından önem arz etmektedir. İlk aşamada, geliştirilen matematiksel model yardımıyla metanol konsantrasyonunun doğrudan metanol yakıt pilinin performansına olan etkisi incelenmiştir. 0.5M, 1M, 2M ve 3M'lık metanol konsantrasyonlarında analizler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma ile de, yakıt debisi, oksijen debisi, pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı ve oksijen nemlendirme sıcaklıklarının, hücre performansına ortak etkileri incelenmiştir. Pil sıcaklığı 30°C ile 80°C arasında, metanolün sıcaklığı 30°C ile 70°C arasında, oksijen nemlendirme sıcaklığı 30°C ile 70°C arasında, metanol debisi 2 - 50ml/dk arasında ve oksijen debisi ise 100 - 1000 ml/dk arasında değişecek şekilde deneyler yapılmıştır.

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda en iyi performans, 2M'lık konsantrasyon değerinde elde edilmiştir. Düşük konsantrasyon değerlerinde sisteme yeteri kadar metanol sağlanamadığından istenilen performansa ulaşılamamıştır. Metanol konsantrasyonunun gerektiğinden fazla bir değerde olması ise, metanolün anottan katoda istenmeyen geçişine yol açarak, katottaki metanol oksidasyonunun artmasına ve lokal kısa devrelerin oluşmasına sebep olarak, hücre performansını önemli ölçüde düşürmüştür.

Model sonuçları, deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, yaklaşık %8 oranında kabul edilebilir sınırlar içerisinde bir sapma görülmüştür. Yakıt pilleri gibi yüksek maliyetli sistemlerde gerçek sistemi yeterince incelemek ve ilkelerini belirlemek her zaman mümkün olmadığından, bu modelin analizlerde kullanımı avantaj sağlamaktadır.

Yapılan deneysel çalışma ile pil sıcaklığının, metanol sıcaklığının, nemlendirme sıcaklığının, metanol debisinin ve oksijen debisinin akım değeri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sıcaklığın DMYP'nin performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Artan sıcaklık, metanolün anot difüzyon tabakasındaki taşınımı, metanol oksidasyonunu ve katot elektrokimyasal kinetiklerini arttırarak, sistemin performansının artmasını sağlamıştır. Sıcaklık artışı, metanolün membrandan katot belgesine geçişini hızlandırmıştır. Ayrıca suyun membran üzerinden anottan katoda geçişini arttırmıştır. Katot katalizör ve difüzyon tabakalarındaki su yoğunluğunun artmasıyla performansta kayıplar meydana gelmiştir.

Metanol debisi arttıkça, anot tarafından katot tarafına istenilmeyen metanol geçişinin artması ve buna bağlı olarak lokal kısa devrelerin artmasıyla, akım değerinin düştüğü görülmüştür. Metanol debisi belirli bir noktayı geçtikten sonra ise, akım değerinde önemli bir değişim görülmemiştir.

Artan oksijen debisi ile, oksijen molekülleri, H^+ iyonlarının oksidasyonuna engel olmuştur. Akış kanallarını tıkayan hücre içinde biriken su, gaz difüzyon tabakası üzerinde bir film tabakası oluşturarak difüzyon direnci meydana getirdiğinden, akım değerinde azalma görülmüştür. Ancak oksijen debisi belirli bir değeri geçtikten sonra ise, sistemde biriken bu suyun dışarı atılması sağlandığından akım değerinde artış meydana gelmiştir.

2M'lık konsantrasyon değerinde, optimum yakıt debisi, oksijen debisi, pil sıcaklığı, yakıt sıcaklığı ve oksijen nemlendirme sıcaklığı değerlerinin bulunabilmesi amacıyla iki farklı optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. İlk çalışmada optimizasyon koşullarından ve maliyetten bağımsız, maksimum akım değeri hedeflenmiştir. Çalışma sonucunda, 1230.27mA'lık maksimum akım değeri, pil sıcaklığı 68.92°C, yakıt sıcaklığı 52.06°C, nemlendirme sıcaklığı 48.47°C, oksijen debisi 141.11mL/dak ve metanol debisi 2.68mL/dak iken elde edilmiştir. İkinci optimizasyon çalışmasında ise minimum maliyetle maksimum akım değerini elde edilebilecek parametreler hesaplanmıştır. Bu durumda maksimum akım değeri 588.535mA olarak hesaplanırken, pil sıcaklığı 30°C, yakıt sıcaklığı 30°C,

nemlendirme sıcaklığı 30°C, oksijen debisi 117.46mL/dak ve metanol debisi 2.00mL/dak olarak belirlenmiştir.

DMYP'lerde kullanılan gaz kanalları, gaz difüzyon tabakaları, katalizör tabakaları ve membranlarda pil performansını etkileyen unsurlardır. Hücre içerisindeki yakıt ve oksitleyicinin dağılımını sağlamak, suyun kullanımını yönetmek, oluşan akımın hücreden taşınımını sağlamak ve ısı dağılımını yönetmek akım toplayıcı gaz kanallarının görevlerindedir. Bu sebeple DMYP'lerde kullanılan gaz kanallarının geometrileri ve malzemeleri önem arz etmektedir.

Gaz difüzyon tabakaları, gözenekli geçirgen yapıları sayesinde reaktant ve ürünlerin gaz kanalları ve katalizör tabakaları arasındaki geçişini sağlamaktadırlar. Ayrıca membranda oluşan suyun gaz kanallarına iletilerek uzaklaştırılmasını sağlarlar. Bu tabakaların fiziksel ve kimyasal özellikleri sistem performansını etkilemektedir.

DMYP'lerde katalizör tabakalarının gözenekli bir yapıya sahip ve iletken olduğu kadar da katalizör özelliğine de sahip olan bir malzemedan yapılması gerekmektedir. Katalizörlerin yükleme miktarı ve kullanılan malzemeleri de pilin performansını doğrudan etkilemektedir.

DMYP'lerde proton iletkenliği yüksek ve gözenekli yapıda membranlar kullanılmaktadır. Bu durumda hücrenin performansının düşmesine sebep olan, anottan katoda istenmeyen metanol geçişi meydana gelmektedir. Bu sebeple kullanılan membranın yapısı ve özelliklerinin pil performansı üzerinde etkili olmaktadır.

Bu çalışmada yapılan deneylerde ve modelleme çalışmalarında incelenen parametreler gaz kanalları, gaz difüzyon tabakaları, katalizör tabakaları ve membranın fiziksel ve kimyasal özellikleriyle sınırlanmıştır. Farklı özelliklerde ve şekillerdeki bileşenlerin kullanımının DMYP'lerin performansına olan etkilerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi önemlidir. DMYP'lerin özelliklerini içeren kapsamlı modeller, bileşenlerin geliştirilmesinde yarar sağlayacaktır. Tek hücre için geliştirilen modellerin yakıt pili yığını için geliştirilmesi tüm sistemin incelenmesi

açısından yararlı olacaktır. Yakıt pillerinin kapatılması için uygulanan basınç, yakıt pillerindeki bileşenlerin özelliklerini ve geometrisini değiştirdiğinden sistemin performansını etkilemektedir. Sisteme uygulanması gereken optimum basıncın, modelleme ve deneysel çalışmalar yardımıyla bulunması yarar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] GE, J., LIU, H., Experimental studies of direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 142, pp. 56-69, 2005.
- [2] JUNG, D.-H., LEE, C.-H., KIM, C.-S., SHIN, D.-R., Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, 71, pp. 169-173, 1998.
- [3] SCOTT, K., ARGYROPOULOS, P., TAAMA, W.-M., The effect of operating conditions on the dynamic response of the direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, 45, pp. 1983-1998, 2000.
- [4] SURAMPIDI, S., NARAYANAN, S.-R., VAMOS, E., FRANK, H., Advances in direct oxidation methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 47, pp. 377-385, 1994.
- [5] OEDEGAARD, A., Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions, *Journal of Power Sources*, 157, 1, pp. 244-252, 2006.
- [6] ARGYROPOULOS, P., One-dimensional thermal model for direct methanol fuel cell stacks Part I. Model development, *Journal of Power Sources*, 79, pp. 169-183, 1999.
- [7] ARGYROPOULOS, P., One-dimensional thermal model for direct methanol fuel cell stacks Part II. Model based parametric analysis and predicted temperature profiles, *Journal of Power Sources*, 79, pp. 184-198, 1999.
- [8] SHAO, Z.-G., LIU, W.-F., ZHU, F., CHRISTENSEN, A, ZHANG, H., YI, B., A tubular direct methanol fuel cell with Ti mesh anode, *Journal of Power Sources*, 160, pp. 1003-1008, 2006,
- [9] BAE, B., KHO, K., LIM, T.-H., OH, I.-H., HONG, S.-A., Performance evaluation of passive DMFC single cells, *Journal of Power Sources*, 158, pp. 1256-1261, 2005.
- [10] CHEN, R., ZHAO, T.-S., Mathematical modeling of a passive-feed DMFC with heat transfer effect *Journal of Power Sources*, 152, pp. 122-130, 2005.

- [11] SHIMIZU, T., MOMMA, T., MOHAMEDI, M., OSAKA, T., SARANGAPANI, S., Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources*, 137, pp. 277-283, 2004.
- [12] OLIVEIRAA, V.-B., FALCA, D.-S., RANGELB, C.-M., Heat and mass transfer effects in a direct methanol fuel cell: A 1D Model, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, pp. 3818-3828, 2008.
- [13] GE, J., LIU, H., A three-dimensional two-phase flow model for a liquid-fed direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 163, pp. 907-915, 2007.
- [14] LIU, F., YANGWANG, C., Water and methanol crossover in direct methanol fuel cells – Effect of anode diffusion media, *Electrochimica Acta*, 53, pp. 5517-5522, 2008.
- [15] RICE, J., FAGHRI, A., A transient, multi-phase and multi-component model of a new passive DMFC, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, pp. 4804–4820, 2006.
- [16] GUO, Z., FAGHRI, A., Miniature DMFCs with passive thermal-fluids management system, *Journal of Power Sources*, 160, pp. 1142-1155, 2006.
- [17] DANILOV, V.-A., LIM, J., CHANG, H., Three-dimensional, two-phase, CFD model for design of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 160, pp. 1142-1155, 2006.
- [18] GUO, Z., FAGHRI, A., Vapor feed direct methanol fuel cells with passive thermal-fluids management system, *Journal of Power Sources*, 167, pp. 378-390, 2007.
- [19] KJEANG, E., GOLDAK, J., GOLRIZ M.-R., GU, J., JAMES, D., KORDESCH, K., Modeling methanol crossover by diffusion and electro-osmosis in a flowing electrolyt direct methanol fuel cell, *InterScience*, 4, pp. 486-498, 2005.
- [20] PARSON I., EG&G Services Fuel Cells: A Handbook, 5th ed., US Department of Energy, pp. 3–10, Springfield, 2000.
- [21] BESMAN, T.-M., KLETT, J.-W., HENRY, J.-J., LARA-CURZIO, E., Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 11, pp. 4083-4086, 2000.
- [22] GIORGI, L., ANTOLINI, E., POZIO, A., PASSALACQUA, E., Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 43, 24, pp. 3675-3680, 1998.

- [23] ISE, M., SCHMIDT, H., WAIDHAS, M., Materials and construction principles for PEM fuel cells, Proceedings of the First European PEFC Forum (EFCF), pp. 285-295, 2001.
- [24] HEINZEL, A., NOLTE, R., LEDJEFF-HEY, K., ZEDDA, M. Membrane fuel cells – concepts and system design, *Electrochimica Acta*, 43, 24, pp. 3817-3820, 1998.
- [25] VANSTON, I., ELLIOT, C., Fuel cells: a technology forecast, Texas State Technical College, pp. 85-98, 2001.
- [26] JACOB, B., Fuel Cells, pp. 112-132, 2001
- [27] GHOUSE, M., ABAOUD, H., AL-BOEIZ, A., Operational experience of a 1 kw PAFC stack, *Applied Energy*, 65, pp. 303-314, 2000.
- [28] BADWAL, S., FOGER, K., SOFC development at Ceramic Fuel Cell Limited, Proceedings of the Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum, pp. 95-104, 1998.
- [29] MARU H.-C., PAETSCH, L., PIGEAUD, A., in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, R.J. Selman and T.D. Claar, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, pp. 20, 1984.
- [30] STRASSER, K., The design of alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, 29, pp. 149-166, 1990.
- [31] HOGARTH, M., HARDS, G., Direct methanol fuel cells: technological advances and further requirements, *Platinum Metals Review*, 40, pp. 150-159, 1996.
- [32] SCOTT, K., TAAMA, W.-M., ARGYROLOULOS, P., Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system, *Journal of Power Sources*, 79, pp. 43-59, 1999.
- [33] HAMNETT, A., Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis Today*, 38, pp. 445-457, 1997.
- [34] BARTON, S.-C., PATTERSON, T., WANG, E., FULLER, T.-F., WEST, A.-C., Mixed-reactant, strip-cell direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 96, pp. 329-336, 2001.
- [35] JUNG, D.-H., CHO, S.Y., PECK, D.-H., SHIN, D.-R., KIM, J.-J., Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 106, pp. 173-177, 2002.

- [36] HAMNETT, A., KENNEDY, B.-J., Bimetallic carbon supported anodes for the direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, 33, pp. 1613-1618, 1998.
- [37] HAVRANEK, A., KLAFFKI, K., WIPPERMANN, K., The influence of the catalyst loading and the ionomer content on the performance of DMFC anodes, *Proceeding of the First European PEFC Forum*, Lucerne, pp. 221-230, 2001.
- [38] CHOI, W.-C., KIM, J.-D., WOO, S.-I., Modification of proton conducting membrane for reducing fuel crossover in a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 96, 411-414, 2001.
- [39] HAJBOLOURI, F., LAGERGREN, C., HU, Q.-H., LINDBERGH, G., KASEMO, B., EKDUNGE, P., Pt and PtRu model electrodes for electrochemical oxidation of methanol, *Proceeding of the First European PEFC Forum*, Lucerne, pp. 21-27, 2001.
- [40] APPLEBY, A.-J., FOULKES, F.-R., *A fuel cell handbook*, pp. 222-236, 2001
- [41] GOTTESFELD, S., Development and demonstration of direct methanol fuel cells for consumer electronics applications. *The Fuel Cell World – Proceedings*, Lucerne, EFCF, pp. 35-41, 2002.
- [42] DYER, C.-K., Fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources*, 106, pp. 31-34, 2002.
- [43] HAMELINCK, C.-N., FAAIJ, A.-P., Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *Journal of Power Sources*, 111, pp. 1-22, 2002.
- [44] ADAMSON, K.-A., PEARSON, P., Hydrogen and methanol; a comparison of safety, economics, efficiencies, and emissions, *Journal of Power Sources*, 86, pp. 548-555, 2000.
- [45] FLUENT INC., User guide manual.
- [46] XUAN, C., CHENG, P., MENGDI, Y., LIAN, L., YING, Z., QINBAI, F., Characterization of catalysts and membrane in DMFC lifetime testing, *Electrochimica Acta*, 51, pp. 4620-4625, 2006.
- [47] HWANG, S., HANSEN, C.-L., Modeling and optimization in anaerobic bioconversion of complex substrates to acetic and butyric acids, *Biotechnol, Bioeng*, 54, pp. 451-460, 1997.
- [48] LI, C., BAI, J., CAI, Z., OUYANG, F., Optimization of a cultural medium for bacteriocin production by *Lactococcus lactis* using response surface methodology, *J. Biotechnol.*, 93, pp. 27-34, 2002.

- [49] VINNING, G., MYERS, R.-H., A graphical approach for evaluating response surface designs in terms of the mean squared error of prediction, *Technometrics*, 33, pp. 315-326, 1991.
- [50] MYERS, R.-H., MONTGOMERY, D.-C., *Response Surface Methodology*, John Wiley and Sons, New York, 2002.
- [51] DESIGN-EXPERT® User's Guide, 2001.
- [52] HOLMAN, J.-P., *Experimental Methods for Engineers*, McGraw-Hill Book Company, pp. 37-52, 1971.

ÖZGEÇMİŞ

Merthan Benli, 17.06.1981 de İstanbul' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kartal'da tamamladı. 1999 yılında Sakarya Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümüne girdi ve 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Enerji Sistemleri bölümünü 2005 yılında bitirdi. 2005 – 2008 yılları arasında Asis Akaryakıt Servis ve İstasyon Sistemleri Ltd. Şti.nde mühendis olarak çalıştı. Bu süre içerisinde şirketin yeni ürün projeleri ve imalat bölümünün idaresinde aktif rol aldı.