

2-PROPANOL YAKIT HÜCRESİNİN PERFORMANS ANALİZİ

Ezgi ALEMDAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2010
ANKARA**

Ezgi ALEMDAR tarafından hazırlanan “2-PROPANOL YAKIT HÜCRESİNİN PERFORMANS ANALİZİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Deniz ÜNER

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ

Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Nuray OKTAR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih:06/10/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ezgi ALEMDAR

**2-PROPANOL YAKIT HÜCRESİNİN
PERFORMANS ANALİZİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ezgi ALEMDAR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2010**

ÖZET

Yakıt hücreleri kendi içlerinde oksijen ve hidrojeni suya çevirirken elektriksel enerji üreten enerji dönüşüm cihazlarıdır. Taşınabilir elektronik cihazların güç kaynaklarında doğrudan alkol yakıt hücrelerinin kullanımı tercih edilmektedir. Son zamanlarda 2-propanol gibi bazı ikinci derece alkollerin seyreltilmiş sulu çözeltilerde ve düşük akım yoğunluklarında gösterdikleri yüksek performans nedeniyle doğrudan alkol yakıt hücrelerinde kullanımı incelenmektedir.

Bu çalışmada bir doğrudan alkol yakıt hücresinin hücre performansı, açık devre voltajı, maksimum akım yoğunluğu ve maksimum güç yoğunluğu değişik alkol konsantrasyonlarında ve hücre sıcaklıklarında ölçülmüştür. Yakıt hücresinin performansını etkileyen parametreleri bulmak için yarı ampirik bir model kullanılmıştır. Parametre tahmini Levenberg Marquardt algoritması kullanılarak lineer olmayan en küçük kareler metoduyla yapılmıştır. Elde edilen parametreler doğrudan metanol yakıt hücresi için literatürden derlenmiş parametrelerle karşılaştırılmıştır. Çalışma sıcaklığı ve alkol konsantrasyonunun bu parametrelere etkisi de incelenmiştir.

Doğrudan 2-propanol yakıt hücresi en yüksek hücre performansına 1 M 2-propanol konsantrasyonu ve 80°C hücre sıcaklığında ulaşmıştır. En yüksek pratik verim 2 M 2-propanol konsantrasyonu ile 60 °C hücre sıcaklığında elde

edilmiştir. Çaprazlama akımı 0.5 M 2-propanol konsantrasyonu ve 40°C hücre sıcaklığında minimum değerdedir.

Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, doğrudan 2-propanol yakıt hücreleri metanol yakıt hücrelerine göre daha yüksek açık devre potansiyellerine ve daha düşük çaprazlama akımlarına sahiptir. Alkol yükseltgenmesi ve kütle transferi hızlıdır, bu da yüksek akım ve güç yoğunluklarına neden olmaktadır. Bu avantajlarına rağmen 2-propanolün doğrudan alkol yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanımı düşük reaksiyon hızı ve aseton gibi ara ürünlerin zahirleme etkisi nedeniyle sınırlanmaktadır.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Yakıt hücresi, performans, 2-propanol
Sayfa Adedi : 62
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

PERFORMANCE ANALYSIS OF 2-PROPANOL FUEL CELL
(M.Sc. Thesis)

Ezgi ALEMDAR

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
October 2010

ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical energy transformation devices that produce electrical energy when hydrogen and oxygen are converted into water inside. Use of direct alcohol fuel cells are favoured at power sources of mobile electronic devices. Recently use of some second-order alcohols like 2-propanol are being investigated in direct alcohol fuel cells in consideration of high performance at lower current densities and in aqueous solutions.

In this study cell performance, open circuit voltage, maximum current density and maximum power density of a direct 2-propanol fuel cell were measured at various alcohol concentrations and cell temperatures. A semi empirical model was used for estimation of parameters that effects the performance of the fuel cell. Parameter estimation was performed by non-linear least squares method using Levenberg Marquardt algorithm. These parameters were compared with the parameters collected from literature for direct methanol fuel cell. The effects of operating temperature and alcohol concentration on these parameters were also investigated.

Direct 2-propanol fuel cell shows the highest performance at 1 M 2-propanol concentration and 80°C operating temperature. The highest practical efficiency was obtained at 2 M 2-propanol concentration and 60°C operating temperature.

Cross-over current was minimum for 0.5 M 2-propanol concentration and 40°C operating temperature.

Studies shows that direct 2-propanol fuel cells have higher open circuit potentials and lower cross-over currents than direct methanol fuel cells. Alcohol oxidation and mass transfer are fast, so high current and power densities are obtained. Despite these advantages the use of 2-propanol as a fuel for a direct alcohol fuel cell is limited due to the slow reaction rate and poisoning by intermediate species like acetone.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Fuel cell, performance, 2-propanol

Page Number: 62

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN’a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni her konuda destekleyip benim için her türlü fedakarlığı yapan sevgili annem ve babama sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen eşim Serkan ALEMDAR’a teşekkür ederim.

Bu çalışma, BAP 06-2009-48 nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Yakıt Hücresi.....	4
2.1.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi.....	4
2.1.2. Yakıt hücresi çeşitleri.....	7
2.2. 2 -Propanol Yakıt Hücresinin Termodinamiği.....	20
2.2.1. Yakıt hücrelerinde teorik potansiyel.....	20
2.2.2. Sıcaklığın etkisi.....	21
2.2.3. Yakıt hücrelerinde ideal verim.....	25
2.2.4. Yakıt hücrelerinde polarizasyonlar.....	26
3. PARAMETRE ANALİZİ.....	28
4. DENEYSEL	30
4.1. Açık Devre Voltajının Ölçülmesi.....	32
4.2. Tam Hücre Polarizasyonu Eğrisinin Elde Edilmesi.....	33
4.3. Hücrenin Çektiği Maksimum Akım Değerinin Ölçülmesi.....	35

4.4. Parametre Analizi.....	35
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
5.1. Güç Eğrileri ve Pratik Verim.....	41
5.2. Parametre Analizi.....	46
5.3. Açık Devre Potansiyeli.....	50
5.4. Sabit Yüklemede Voltaj Düşmesi.....	55
6. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	62

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Çeşitli yakıt hücreleri ve özellikleri	8
Çizelge 2.2. Yakıt hücreleri tepken ve ürünlerinin entalpi ve entropileri.....	20
Çizelge 2.3. Hidrojenin oksidasyonu prosesleri için entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisi değerleri.....	22
Çizelge 2.4. Sıcaklığa bağlı c_p katsayıları: (J/mol.K).....	23
Çizelge 2.5. Hidrojen/oksijen yakıt hücresi reaksiyonu için entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi ve hücre potansiyeli üzerine etkisi.....	23
Çizelge 4.1. Doğrudan metanol yakıt hücresi için literatürden toplanan açık devre voltajı ve çaprazlama akımı değerleri.....	36
Çizelge 4.2. Doğrudan 2-propanol yakıt hücresi için literatürden toplanan açık devre voltajı ve çaprazlama akımı değerleri.....	36
Çizelge 4.3. Doğrudan metanol yakıt hücresi için çeşitli modeller baz alınarak toplanmış literatür verileri.....	37
Çizelge 5.1. Eş. 3.2'ye göre 2 –propanol yakıt hücresi için parametre analizi.....	47
Çizelge 5.2. Ürün ve tepkenlerin standart oluşum entalpi ve entropileri.....	51
Çizelge 5.3. Eş. 5.6 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyeli.....	51
Çizelge 5.4. Eş. 5.6 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı.....	51
Çizelge 5.5. Eş. 5.7 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyeli.....	52
Çizelge 5.6. Eş. 5.7 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı.....	52

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Doğrudan alkol yakıt hücrelerinin çalışma prensipleri	14
Şekil 4.1. Deney Düzeneği.....	31
Şekil 5.1. Güç Yoğunluğunun Akım Yoğunluğuyla Değişimi.....	41
Şekil 5.2. Sıcaklığın güç eğrilerine etkisi.....	43
Şekil 5.3. Maksimum güç yoğunluğundaki pratik verim.....	45
Şekil 5.4. 2-propanol yakıt hücresi için farklı çalışma koşullarındaki çaprazlama akımı değerleri.....	49
Şekil 5.5. Reaktan ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı.....	53
Şekil 5.6. Değişik alkol konsantrasyonlarında çalışma sıcaklığının açık devre voltajına etkisi.....	54
Şekil 5.7. Farklı çalışma şartları için 250 saniyedeki voltaj düşmesi.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
c_p	Sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi (J/kg.K)
E	Potansiyel (mV)
F	Faraday sabiti (96485 Coulomb/elektron.mol)
h_f	Standart oluşum entalpisi (kJ/mol)
i	Akım (mA)
N_{Avg}	Mol başına düşen elektron sayısı (Avagadro sayısı)
R	Direnç
q	Yük (Coulomb/mol)
S_f	Standart oluşum entropisi (kJ/mol.K)
T	Sıcaklık (K, °C)
W_{el}	Elektriksel iş (J/mol)
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
σ_{akt}	Aktivasyon polarizasyonu
σ_{kon}	Konsantrasyon polarizasyonu
σ_{ohm}	Direnç polarizasyonu

Kısaltmalar	Açıklama
PEM	Polimer elektrolit membran
SPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı
NASA	Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
ZET	Zar-elektrot topluluğu

1. GİRİŞ

Endüstriyelleşme dünyada yayıldıkça, ve yaşam standartları yükseldikçe nüfusun enerji talebi sürekli artmaktadır. Çeşitli güç kaynaklarından faydalanmanın birçok yöntemi bulunmasına rağmen dünyanın güç tüketiminin büyük bir kısmı hala kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların yanmasıyla karşılanmaktadır. Bu yöntemler, yüzyıllar boyunca geliştirilmelerine rağmen, verimsiz ve kirleticidirler. Bunların kullanılmaya devam edilmesinin temel nedeni hiçbir alternatifin onlarla maliyet ve üretim miktarı konularında rekabet edememesidir.

Rüzgar, güneş enerjisi gibi alternatif, temiz, yeniden kazanılabilir enerji teknolojilerinin gelişimi sağlanmıştır. Fakat değişken üretim miktarı, üretim bölgelerinin uzak oluşu, enerjinin depolanma ve taşınma maliyetleri gibi zorluklardan dolayı bunlar geleneksel teknolojilerin yerini alamamıştır. Asıl istenilen ise temiz, uygun fiyatlı enerji kaynağının büyük miktarlarda üretilmesine ve her yerde kullanılmasına imkan sağlayan teknolojidir.

Bu talebi karşılayabilecek teknolojilerden biri yakıt hücreleridir. Yakıt hücresi, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal bir işlemle en yüksek verimle doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir enerji kaynağıdır.

Yakıt hücreleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Yakıt hücresi, yakma çevrimi olmaksızın hidrojenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir sistemdir. Hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon sonucunda elektrik ve atık olarak su ve ısı elde edilir.

Kısaca yakıt hücresi uygun yakıtlardan en fazla işin elde edilmesinin ideal yolunu temsil eder. Bu yöntemden yararlanmak için çeşitli teknolojiler geliştirilmekte ve bunlardan büyük çapta güç üretimi elde edilmek istenmektedir.

Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri uygulanabilirliği, çalışma koşulları ve yüksek verimliliği sayesinde en çok üstünde durulan yakıt hücresi durumundadır. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra; uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde uygulanmak amacıyla geliştirilmiştir. PEM yakıt hücrelerinin önemli avantajları vardır. Bu avantajlar; küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklarda kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleri, saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamalarıdır [1]. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt hücrelerini tercih edilir konuma getirmektedir.

Bu avantajlarının yanı sıra katalizör olarak genellikle platin kullanılması PEM yakıt hücrelerinin maliyetinin yüksek olmasına neden olmaktadır [2].

Hidrojen, bir PEM yakıt hücresinde kullanılan en temiz ve en verimli yakıttır. Yakıt hücresi elektrodunda oksidasyon oranı oda sıcaklığında bile yeterince yüksek olduğundan, PEM yakıt hücreleri düşük sıcaklarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, saf hidrojenin üretimi, taşınması ve depolanması bir çok gelişme ve ilerleme gerektiren zahmetli işlerdir. Hidrojen; metan, propan ve metanol gibi hidrokarbon yakıtların reformasyonu ile de üretilebilir; fakat bu bütün yakıt hücre sistemini sadece daha karmaşık hale getirmez, aynı zamanda maliyetini önemli ölçüde arttırır. Ayrıca, yeniden oluşturulmuş gazda kalan az bir miktar karbon monoksit, ppm seviyelerinde bile, bir PEM yakıt hücresinin elektrotlarını, performansını düşürecek şekilde zehirleyecektir.

PEM yakıt hücrelerinde hidrojenle ilgili karşılaşılan problemler, bir reformasyon adımı olmaksızın doğrudan oksitlenebilecek etanol, metanol, 2-propanol gibi diğer sıvı yakıtlar için dünya çapında araştırmayı teşvik etmektedir. Doğrudan metanol yakıt hücresinin termodinamik açıdan hidrojen yakıt hücrelerine göre avantajları bulunmasına ve depolama sorunu olmamasına rağmen metanolün polimer elektrolit membrandan katoda geçişi gibi bazı sorunları vardır. Metanol Nafion® u ve diğer

proton-takas zarlarını fiziksel difüzyon ve elektro ozmotik ilaçla geçebilmektedir. Böyle bir geçit büyük miktarda yakıt atığına sebep olur, aynı zamanda katot performansını büyük oranda düşürür. İlk olarak, metanol katotta kimyasal olarak yanmaya sebep olabilir. İkincisi, metanolün anot elektrodunda parçalanması sırasında oluşan karbon monoksit gibi reaksiyon ara maddeleri katalizör yüzeyi üzerine adsorplanırsa, anot zehirlenir ve bu da hücre performansını düşürür.

Bu nedenle son zamanlarda metanol dışında etanol, 1- propanol, 2- propanol, dimetoksimetan, trimetoksimetan, trioksan, etilen glikol ve dimetil oksalat gibi diğer kısa zincir organik kimyasallar doğrudan-sıvı-oksidasyon yakıt hücreleri için yakıt olarak test edilmeye başlanmıştır [3].

Yüksek molekül ağırlıklı alkoller özellikle düşük akım yoğunluklarında yüksek performans göstermektedir. Bu nedenle bu alkollerin kullanıldığı yakıt hücresi önemli bir seçenek haline gelebilecektir [4]. Örneğin metanole göre daha az zehirli olan 2-propanolün katoda geçiş yapma eğilimi daha düşüktür. Ayrıca 2-propanolün düşük potansiyellerde platin içeren katalizörler üzerinde elektro-oksidasyonu, metanolün asidik elektrolitlerde yaptığıyla karşılaştırıldığında önemli ölçüde daha yüksek akımlarda gerçekleşmektedir. Yakıt olarak 2-propanol kullanılan bir doğrudan alkol yakıt hücresinin yüksek akım ve hücre voltajlarında karbon monoksit ve karbonat oluşumu minimum düzeye inecektir, katottan anoda anyon akışı 2-propanol geçişini engelleyecektir [5].

Bu çalışmada yüksek molekül ağırlığına sahip 2-propanolün yakıt olarak kullanıldığı bir doğrudan alkol yakıt hücresinin Pt içeren bir anot katalizörü üzerinde çalışma şartları ve verimliliği incelenmiştir. Değişik alkol konsantrasyonları ve hücre sıcaklıklarında hücre performansı, açık devre voltajı, maksimum akım ve güç yoğunluklarının ölçülmesiyle elde edilen sonuçların parametrik analizi 2-propanolün doğrudan alkol yakıt hücrelerinde uygun bir yakıt alternatifi oluşturabileceğini göstermektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yakıt Hücresi

Yakıt hücreleri yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmaksızın yakıtın kimyasal enerjisini elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç elemanlarıdır. Hareketli parçaları ve içten yanmalı motorlarda olduğu gibi bir yanma evresi de yoktur. Bu nedenle temiz bir çevre ve insan sağlığı açısından eşsiz bir teknolojidir.

Yakıt hücrelerinde sıvı yada gaz fazındaki yakıt ile oksidan arasındaki elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu elektrik elde edilir. Yakıt olarak hidrojen, etanol, metanol, doğalgaz yada SPG kullanılabilir. Hidrojen tüm yakıtlar arasında enerji verimi en yüksek olanıdır. Ayrıca hidrojen yan ürün olarak yalnızca su buharı çıkarır. Diğer yakıtlarda ise yanma sonucunda azda olsa zehirli yada sera etkisine sebep olan gazlar çıkmaktadır. Hidrojen, doğalgaz, metanol, kömür gibi çeşitli yakıtlardan veya doğrudan tüpten de elde edilebilir. Oksijen kaynağı olarak da genelde hava kullanılmaktadır.

2.1.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi

Endüstriyelleşen dünyanın büyük petrol kıtlıkları yaşadığı ve petrol kaynaklarının sınırlı olduğunu kavradığı 1970'lere kadar yakıt hücreleri büyük ölçüde önemsenmemiştir. Aynı tarihlerde milletler hava kirliliğinden kaygılanmaya başlamış ve temiz elektrik üretim seçenekleri aramaya başlamışlardır. Bu şartlar yakıt hücrelerinin geliştirilmesine hız vermiş ve yaklaşık 150 yıllık geçmişe sahip olan bu teknoloji hak ettiği ilgiye kavuşmuştur.

19. yüzyılın başında William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle elektrolizi bulup elektrokimya bilimini başlatmışlardır. Ardından, yakıt hücrelerinin atası olarak anılan Sir William Robert Grove elektroliz işlemini tersine döndüren ilk kişi olmuştur. Hidrojen ve oksijen kullanan Grove hücresi küçük miktarlarda elektrik ve

su üretmektedir. Grove buluşunu geliştirerek modern yakıt hücrelerinin öncüsü sayılan galvanik gaz pilini, ilk yakıt hücresini yapmıştır.

1889’ da Ludwig Mond ve Charles Langer hava ve kömür gazı kullanan ilk uygulamalı yakıt hücresini tasarlarken yakıt hücresi terimini icad etmişlerdir.

20. yüzyılın başlarında kömür veya karbonu elektriğe dönüştürebilecek yakıt hücreleri geliştirilmeye çalışılmış ancak 19. yüzyılın sonlarına doğru içten yanmalı motorların gelişi ile yeni gelişen bu teknoloji daha fazla ilerleyememiştir.

20. yüzyılın başlarında Walter Nernst zirkonyayı katı bir elektrolit olarak incelemiş ve hatta kendi tasarımı olan Nernst lambasında bu katı oksit elektroliti kullanmıştır. Pahalı ve kullanımı zor olan bu lambalara ilgi, tungsten sargılı lambaların ortaya çıkmasıyla kaybolmuştur.

Emil Baur, 20. yüzyılın ilk yarısında farklı tür yakıt hücreleriyle geniş çapta araştırmalar yapmıştır. Baur’ un çalışmaları ergimiş gümüşü elektrolit olarak kullanan yüksek sıcaklık aygıtlarını, ayrıca kil ve metalden oluşan bir katı elektroliti kullanan üniteleri kapsamaktadır.

Francis Thomas Bacon, alkali elektrolit ve nikel elektrot kullanan hidrojen-oksijen hücresini geliştirmiştir. Bacon alkali elektrolitlerle deney yapmıştır. Grove’ nin zamanından beri bilinen asit elektrolitleri kullanmak yerine potasyum hidroksit (KOH) kullanmıştır. KOH asit kadar iyi performans göstermektedir ve elektrotlara asitler kadar korozyon vermez. Bacon’ un hücresi ayrıca Grove’un kullandığı katı elektrotların yerine gözenekli gaz difüzyon elektrotlarını kullanmaktadır. Gaz difüzyon elektrotları; yakıt, elektrot ve elektrolit arasında gerçekleşen reaksiyonun yüzey alanını genişletmektedir. Pahalı olmasına rağmen Bacon’ un yakıt hücreleri güvenilir olması nedeniyle uçak motorlarında kullanılmaya başlanmıştır.

Farklı elektrolitler üzerinde yapılan tasarımlar 1960’ larda kullanılan uygulamaların ufkunu genişletmiştir. Çeşitli yakıt hücreleri farklı yolları izlemeye başlamıştır.

Bunun sebebi bazı tür hücrelerin bazı konularda diğerlerine göre daha çok tercih edilmesidir.

NASA'nın uzay araçları için artık madde üretmeyen, uzay aracında biriktirilebilen yüksek verimli bir güç kaynağı arandığı zaman yakıt hücreleri için ciddi gelişme süreci başlamıştır. Çünkü NASA' nın kriterlerine uyan çözüm yakıt hücreleridir. 1950' lerin sonlarına doğru NASA uzay görevlerinde kullanmak üzere kompakt bir güç jeneratörü üretmeye başlamıştır. Kısa sürede NASA yakıt hücresi ile ilgili yüzlerce araştırmayı finanse etmiştir. Bu yüksek verimli, kirlilik yaratmayan teknolojinin bir uygulaması uzay araçlarında kullanılmıştır. Bir elektrokimyasal reaksiyonun yan ürünü olarak uçuş gücü, ısı ve temiz içme suyu sağlayan yakıt hücrelerinin Amerika Birleşik Devletlerinin Apollo Uzay görevlerinde kullanılmaları yakıt hücrelerinin kullanılabilirliğini kanıtlamıştır ve bir asırdır görmezden gelinen teknolojinin önemini vurgulamıştır.

Ford motor ve William C. Ford , yakıt hücrelerinin geleceği konusunda 21. yüzyılın ilk çeyreğinin sonunda hidrojen kullanılan proton değişimli membran yakıt hücresi ile çalışan motorlu taşıtlar üretileceğini söylemektedir.

Son yirmi yılda, önemli otomotiv kuruluşları dahil olmak üzere birçok imalatçı ve çeşitli kamu kuruluşları, yakıt hücreli araçlar ve diğer uygulamalar için yakıt hücreleri teknolojisini geliştirme araştırmalarına destek olmuştur. Mobil telefonlarda kullanılacak mikro yakıt hücrelerinden, araba yarışlarında kullanılacak yüksek enerjili yakıt hücrelerine kadar, yakıt hücresi enerjisinin önümüzdeki yıllarda geleneksel güç kaynaklarının yerini alacağı öngörülmektedir [6].

2.1.2. Yakıt hücresi çeşitleri

Yakın tarihte uygulamaları olan başarılı yakıt hücreleri çeşitlerinin sayıları çok azdır. Buna rağmen başarısını kanıtmış yakıt hücrelerinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir ve bu teknoloji hala parlak bir gelecek vaad etmektedir. Yakıt hücreleri, bazı istisnalar dışında, genellikle hücrede kullanılan elektrolit ile adlandırılır.

Farklı tür yakıt hücrelerinde farklı iyonlar difüzyona uğramaktadır ve difüzyonun gerçekleşmesinde elektrolitlerin önemli rolü vardır. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığını, ortam basıncını, verimliliğini ve benzeri parametrelerini belirleyen, öncelikli olarak, o hücrede kullanılan elektrolittir. Yakıt hücresinde kullanılan yakıt, yakıt hücresinin türünü belirleyen bir diğer unsurdur. Bazı hücrelerin bazı alanlarda kullanılmaya diğerlerine göre daha elverişli olması çeşitli yakıt hücrelerinin var olmasına neden olmuştur. Bu çeşitlilik sayesinde dünya üzerindeki birçok enerji sorununa çözüm getirilebilir [7].

Çizelge 2.1. Çeşitli yakıt hücreleri ve özellikleri

Yakıt Hücresi	Elektrolit	Yakıt	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Elektrik Verimi (Hücre)	Güç Aralığı
Alkali Yakıt Hücresi	Sulu Alkalik Çözelti (KOH)	H ₂	< 80	% 60-70	10 kW ila 100 kW
Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Fosforik Asit	H ₂	150-200	% 55	10 MW' a kadar
Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Ergimiş Karbonat	H ₂ , CO	600-650	% 55	100 MW
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	Polimer Membran (Nafion)	H ₂	70-200	% 50-70	100 W ila 500 Kw
Katı Oksit Yakıt Hücresi	Seramik Oksit Elektrolit	H ₂ , CO, CH ₄	600-1000	% 60-65	100 MW' a kadar

Alkali Yakıt Hücreleri

Alkali yakıt hücreleri, geliştirilen ilk modern yakıt hücrelerinden biridir. Alkali hidroksitler arasında en yüksek iletkenliğe sahip olan potasyum hidroksit (KOH) olduğundan, alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak KOH tercih edilir. Hücre 65-220 °C sıcaklıklarında çalışmaktadır. Çalışma sıcaklığına göre KOH konsantrasyonu değişebilir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek KOH konsantrasyonları kullanılırken düşük sıcaklıklarda düşük KOH konsantrasyonları kullanılır. Kostik sıvı elektrolit hücre içerisinde gözenekli matris (genelde asbest) içerisinde tutulur Anotta oluşan su molekülleri hidroksil iyonları oluşturmak için katoda geri verilebilir [8].

Bu tür yakıt hücrelerinin yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir



Hidroksil iyonları, (OH^-) , elektrolitte taşınır. Toplam hücre reaksiyonuna karşılık gelen denklem:



Fosforik Asit Yakıt Hücreleri

Fosforik asit yakıt hücreleri, sıvı fosforik asiti elektrolit olarak kullanan tür yakıt hücresidir. Fosforik asit $40^\circ C$ gibi yüksek bir sıcaklıkta katılaşır bu yüzden hücreyi çalıştırmak güçtür. Buna rağmen 150 ila $200^\circ C$ arasındaki çalışma sahasında dışarı çıkan su, havayı ve suyu ısıtmak için buhara dönüştürülebilir. Fosforik asit yakıt hücreleri sabit uygulamalar, güç üretim tesisleri için çok elverişli bir yakıt hücresi teknolojisidir ve bu uygulamalarda %80'e varan enerji dönüşüm verimleri alınmıştır.

Fosforik asit yakıt hücresi içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar:



Hidrojen iyonları, (H^+) , fosforik asit elektrolit içerisinde anottan katoda taşınırlar. Toplam hücre reaksiyonuna karşılık gelen denklem;



Ergimiş Karbonat Yakıt Hücreleri

Ergimiş karbonat yakıt hücreleri 650°C civarında çalıştırılan yüksek sıcaklık yakıt hücreleridir. 650°C ve üzeri gibi oldukça yüksek sıcaklıklarda çalıştılarından dolayı bu hücrelerde soy metal olmayan metaller anot ve katotta katalizör olarak kullanılabilir ve bunun sonucu olarak maliyetler düşer.

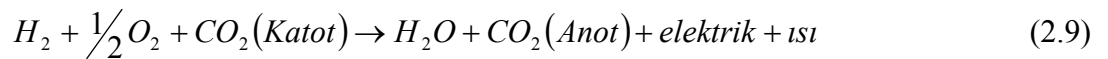
Alkali, fosforik ve polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinden farklı olarak ergimiş karbonat yakıt hücrelerinin yakıtları hidrojene dönüştüren harici düzenleyiciye ihtiyacı yoktur. Ergimiş karbonat yakıt hücrelerinin çalıştığı yüksek sıcaklıklar nedeniyle bu yakıtlar hidrojene yakıt hücresi bünyesinde gerçekleşen dahili düzenleme denilen bir işlem ile dönüştürülür. Bu işlem de ayrıca ergimiş karbonat yakıt hücrelerinin maliyetini azaltır.

Ergimiş karbonat yakıt hücrelerinin başlıca dezavantajı hücrelerin uzun ömürlü olmayışdır. Bu hücrelerin çalıştığı yüksek sıcaklıklar ve kullanılan elektrolit, bileşen bozunmasını ve korozyonu hızlandırır. Sonuç olarak hücre ömrü kısalmır. Günümüzde yapılan araştırmalar hücre bileşenleri için korozyonu önleyici malzemeler ve performansı azaltmadan hücre ömrünü uzatan yakıt hücresi tasarımları üzerinedir.

Ergimiş karbonat yakıt hücrelerinin yarı hücre reaksiyonları:



Karbonat iyonları, (CO_3^{2-}) , elektrolitte taşınır. Toplam hücre reaksiyonuna karşılık gelen denklem:



Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri ayrıca proton değişim membran yakıt hücreleri olarak da bilinir. PEM yakıt hücreleri taşıma uygulamaları için geliştirildiği kadar yerleşik ve portatif uygulamalar için de geliştirilmektedir. Diğer hücre türlerinden ayırt edici özellikleri düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilmeleri ve özel polimer elektrolit membranlarıdır.

Hidrojen ve oksijenin doğrudan yanmasıyla ısı enerjisi üretimine karşı, bir PEM yakıt hücresi hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonundan çıkan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir.

Zar–elektrot topluluğunun (ZET) anot tarafına hidrojen beslenir. Anot tarafında katalitik olarak proton ve elektronlarına ayrıştırılır. Bu oksidasyon yarı hücre reaksiyonu şöyle gösterilir.



Yeni oluşturulan protonlar polimer elektrolit membran içerisinde sızarak katot tarafına yol alırlar. Elektronlar ZET’ nin katot tarafına harici yük devresinden geçerek ilerler ve böylece yakıt hücresinin akımı oluşur.

Aynı anda ZET’ nin katot tarafına oksijen beslenir. Katot tarafında oksijen molekülleri polimer elektrolit zarı içerisinde sızan protonlar ve harici devreden gelen elektronlarla reaksiyona girerek su oluştururlar. Bu redüksiyon yarı hücre reaksiyonu şöyle gösterilir;



Hidrojen iyonları, (H^+), polimer elektrolit membran içerisinde anottan katoda taşınırlar. Toplam hücre reaksiyonuna karşılık gelen denklem ;



Yakıt hücresinin çalışması için membran hidrojen iyonlarını (protonları) iletmeli fakat elektronları iletmemelidir aksi halde yakıt hücresi içerisinde kısa devre etkisi gerçekleşir. Aynı şekilde membran her iki taraftaki gazları diğer tarafa geçirmemelidir. Son olarak membran anottaki indirgeyici ortama ve katottaki oksitleyici ortama dayanıklı olmalıdır.

Hidrojen molekülünün parçalanması, platin katalizör kullanarak nispeten kolay olsa da oksijen molekülünün parçalanması zordur ve bu önemli elektrik kaybına neden olmaktadır. Bu işlem için uygun bir katalizör henüz keşfedilmemiştir ve platin en iyi seçenektir. Diğer önemli enerji kaybı ise membranın proton akışına direncidir. Bu direnç, membranın yaklaşık olarak 50 mikron kalınlığa kadar inceltilmesiyle azaltılmıştır.

Az yer kaplayan, sıkı yapıları nedeniyle PEM yakıt hücreleri otomobillerden mobil telefonlara kadar bütün uygulamalara baş adaydır. Bununla birlikte su yönetimi performans için çok önemlidir. Fazla su membranı boğarken, az miktarda su membranı kurutur ve her iki durumda da güç kaybı gerçekleşir. Ayrıca zardaki platin katalizör karbonmonoksitle kolay zehirlenir ve ayrıca membran hücrenin metalik levhalarının korozyonundan çıkan metal iyonlarına karşı da hassastır. Çoğunlukla kullanılan membran, sıvı suyun membranı nemlendirmesi vasıtasıyla protonları taşıyan Nafion membrandır. Bu membranın 80 – 90 °C nin üzerinde çalıştırılması makul değildir çünkü zar kuruyabilir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunluğu üretebilmektedir dolayısıyla mobil ve sabit uygulamalar için ilgi çeken bir teknolojidir. Bu teknolojinin kabul edilmesinin başlıca etkenleri ağırlık, boyut ve nihai maliyettir. PEM yakıt hücrelerini diğer yakıt hücresi teknolojilerinden ayıran yönü PEM yakıt hücrelerinin kullandığı elektrolitin katı fazda bir polimer olmasıdır. Hücre

elektrolitinin polimer ince film tabakası olması PEM yakıt hücrelerinin bir araya toplanmasını ve kullanımını kolaylaştırmaktadır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri genellikle düşük sıcaklıklarda ($60 - 80^{\circ}\text{C}$) çalışırlar, bu durum hücrelerin enerji üretimine çabuk başlamasına ve enerjideki talep değişikliklerine çabuk cevap vermesine olanak verir. PEM yakıt hücreleri ulaşım uygulamaları için cazip bir seçenek olmuştur ve ayrıca 100 kW' dan az üretim yapan güç üretim tesislerine önemli bir alternatiftir [8].

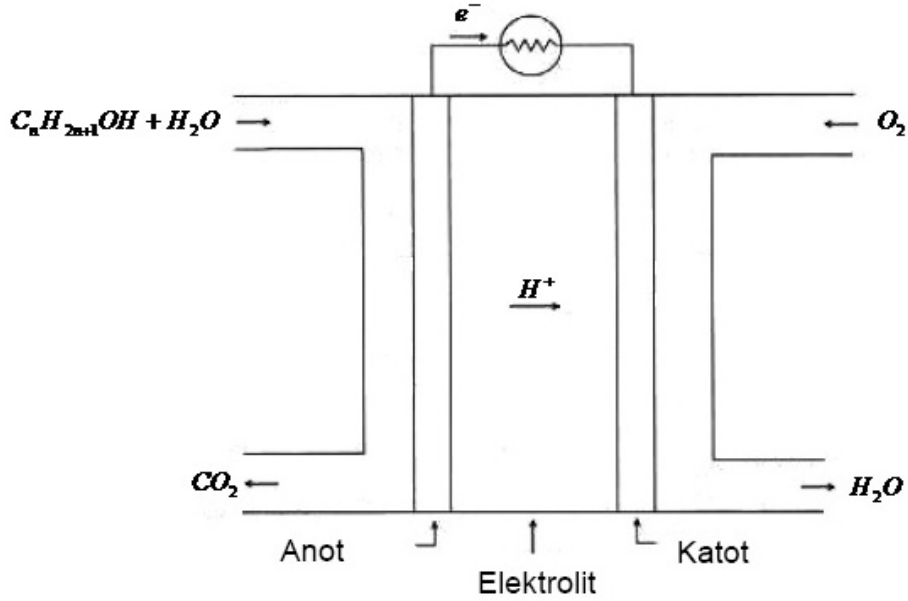
Doğrudan Alkol Yakıt Hücreleri

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde son zamanlarda en yoğun çalışmalar alkolün doğrudan yakıt olarak kullanıldığı hücreler üzerinde yapılmaktadır. Doğrudan alkol polimer elektrolit membran yakıt hücreleri sıvı alkol yakıtların basitliğinden, kolay taşınabilirliğinden ve yüksek güç yoğunluklarından dolayı günden güne daha fazla ilgi çekmektedir [9].

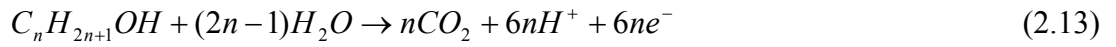
Pahalı reformlayıcılara ihtiyaç duyulmadığından doğrudan alkol yakıt hücrelerinin mobil uygulamalarda kullanımı avantajlıdır. Birçok alkolün düşük elektroaktivasyonundan kaynaklanan kompleks reaksiyon mekanizması yeni platin bazlı elektrokatalizörlerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Alkolün polimer elektrolit membrandan çaprazlama etkisini azaltmak için de yeni oksijen indirgeyici elektrokatalizörler geliştirilmelidir [10].

Doğrudan alkol yakıt hücrelerinde sulu alkol çözeltisi anoda beslenir ve burada yükseltgenerek CO_2 'ye dönüşür. Protonlar elektrolitten geçerek, elektronlar ise dış devre vasıtasıyla katoda taşınırlar. Katotta oksijen protonlarla reaksiyona girer ve dış devreden gelen elektronlarla birleşerek suyu meydana getirirler.

Doğrudan alkol yakıt hücrelerinin çalışma prensipleri Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Doğrudan alkol yakıt hücrelerinin çalışma prensipleri



Taşıyan elektronların sayısı arttıkça alkollerin anotta yükseltgenme mekanizmasını izah etmek de zorlaşmaktadır. Çünkü reaksiyon mekanizması adsorbe olmuş birçok ara ürün ve yan ürün içermektedir [10].

Doğrudan alkol yakıt hücreleri için elektrot ve elektrolit geliştirilmesi, hücre yığınları oluşturulması ve modelleme konularında birçok çalışma yapılmaktadır.

Doğrudan alkol yakıt hücreleri konusundaki hızlı gelişmeyle birlikte alkolün yavaş yükseltgenme kinetiğinden dolayı bir takım problemler de yaşanmaktadır. Elektrolit boyunca anottan katoda alkol geçişinden dolayı hücre performansı azalmaktadır ve hidrojen beslemeli yakıt hücrelerine göre daha düşük hücre performansı elde edilmektedir [9].

Alkolün sulu çözelti halinde beslenmesinden dolayı elektrolit şişmekte ve katalizör tabakası elektrolitten ayrılmaktadır. Bu da kaçınılmaz şekilde azalan hücre performansına ve kısalan hücre ömrüne neden olmaktadır. Alkolün yavaş oksidasyon

kinetiği göz önüne alındığında daha aktif elektrokatalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Doğrudan alkol yakıt hücrelerinde alkol polimer elektrolit membran boyunca ilerleyerek katoda geçmektedir. Özellikle Nafion membranlarda yaşanan bu olaya alkol çaprazlaması denilmektedir.

Alkol çaprazlaması şu negatif sonuçları doğurmaktadır;

- Katottaki elektriksel işe dönüşmeyen alkol/oksijen reaksiyonundan dolayı alkol kullanım verimi düşmektedir.
- Anottan sızan alkol ve oksijen arasındaki kimyasal kısa devre reaksiyonu sonucunda katot performansı azalmaktadır.
- Yakıt hücrelerinin ısı ve su yönetimiyle ilgili zorluklara da neden olmaktadır.

Alkolün sulu çözeltisinin konsantrasyonu, oksijen basıncı, hücre sıcaklığı elektrolit kalınlığı ve katalizörün yapısı alkol çaprazlamasını etkilemektedir. Metanol çaprazlanmasının ana sebebi membran olarak genelde Nafion kullanılmasıdır. Çaprazlama etkisi membran-elektrot biriminin yapısı optimize edilerek de minimize edilebilir [10].

Doğrudan alkol yakıt hücrelerinde daha uzun zincir yapısındaki alkollerin kullanılması yakıttan daha yüksek bir enerji verimi alınmasını sağlamaktadır. Birinci derece alkollerdeki OH grubunun varlığı elektroindirgenme sırasında C_3 bağının kopmasına neden olmaktadır. İkinci derece bir alkol olan 2-propanolde OH grubu merkezi C atomuna bağlı olduğundan karbon zincirinin kopması daha zordur [11].

Qi ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada 2-propanolün membrandan katoda geçişinin metanolün $1/7$ 'si hızında olduğunu rapor etmişlerdir [3]. Cao ve arkadaşları 128 mw/cm^2 'nin altındaki güç yoğunluklarında 2-propanol yakıt hücresinin metanol yakın hücresinden daha iyi davranış sergilediğini rapor etmişlerdir [15].

2-propanolün iletkenliği sudan 40 kat düşük olduğundan membranın iletkenliği 2-propanol kullanılarak büyük ölçüde azaltılmaktadır [9].

Bir doğrudan alkol yakıt hücresinde yakıt seçiminde şu koşullar göz önüne alınmalıdır;

- Elektrokimyasal aktivite
- Ulaşılabilirlik, üretim, depolama, taşıma ve dağıtım
- Elle temas edilebilirliği ve çevre üzerindeki etkisi

Metanol C-C bağı içermeyen en basit yapıli alkol olduğundan ve düşük sıcaklıklarda yüksek elektrokimyasal aktivite gösterdiğinden doğrudan alkol yakıt hücreleri için ümit vaat eden bir yakıttır. Ancak yavaş anot kinetiğı ve metanolün çaprazlama problemlerinden dolayı gelişmesinde, ticarileşmesinde problemler yaşanmaktadır.

Etanol de en basit zincir yapısındaki alkol olduğundan ve şeker içeren hammaddelerin fermantasyonundan elde edilebildiğinden yakıt olarak ilgi çekmektedir. Ayrıca etanolün kendisi ve meydana getirdiğı ara ürünler diğerkollere göre daha az toksiktir. Ancak etanolün sulu çözeltileri yakıt olarak kullanıldığında elektrolit daha fazla şişmektedir bu da etanol kullanımını sınırlandırmaktadır.

Kolay temin edilebilen bir yakıt olan 2-propanol düşük akım yoğunluklarında 2-propanol yükseltgenmesinin hızlı reaksiyon kinetiğı ve düşük çaprazlama hızından dolayı metanol yakıt hücrelerine göre daha iyi performanslara ulaşabilmektedir.

Doğrudan alkol yakıt hücreleri için Pt bazlı katalizörler en aktif anot katalizörleridir. 2-propanolün elektrooksidasyonu için genellikle PtRu katalizör kullanılmaktadır.

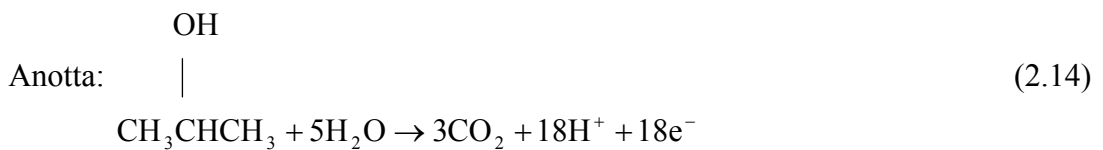
Kısaca özetlenirse; olumsuz termodinamik, yavaş yükseltgenme kinetiğı, alkol çaprazlaması doğrudan alkol yakıt hücrelerinin gelişimini engellemektedir [9].

Doğrudan 2-Propanol Yakıt Hücreleri

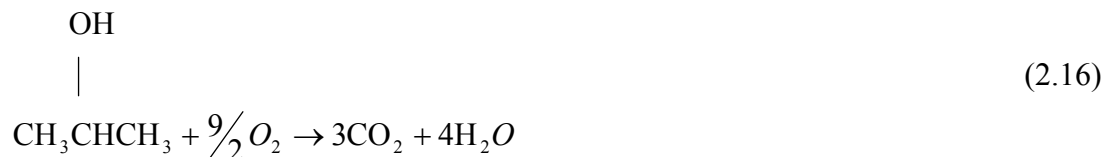
Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin bir alt sınıfı olan doğrudan alkol yakıt hücreleri içinde üzerinde en fazla çalışılan tür Pt-Ru anot elektrokatalizörleri kullanılarak metanolün doğrudan yanması ile çalışan yakıt hücreleridir. Ancak son günlerde doğrudan alkol yakıt hücreleri için yakıt olarak etanol, 1-propanol ve 2-propanol, dimetoksimetan, trimetoksimetan ve trioksan ve etilen glikol ve dimetil oksalat gibi diğer küçük organik moleküller üzerinde de çalışma yapılmaya başlanmıştır. 2-propanol gibi bazı ikinci derece alkollerin seyreltilmiş sulu çözeltilerde ve özellikle düşük akım yoğunluklarında metanolden çok daha iyi performans gösterebileceği tespit edilmiştir. 2-propanol daha hızlı oksidasyon reaksiyonu kinetiğine ve geçiş için daha düşük bir eğilime sahip bulunmasından ötürü metanole göre avantajlıdır. Aynı zamanda metanole göre daha az toksiktir.

1990'larda, 2-propanolün platin elektrotları üzerinde elektrooksidasyonu konusunda birkaç grup çalışma yapmıştır. Ana oksidasyon ürünü düşük potansiyellerde asetondur, elektrooksidasyon mekanizmasının alkoksi karbondaki C-H aktivasyonu ile gerçekleştiği öngörülmektedir ve elektrooksidasyon kinetiği hızlıdır.

2-Propanol yakıt hücresinin yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Toplam hücre reaksiyonuna karşılık gelen denklem



Doğrudan 2-Propanol Yakıt Hücreleri ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar

Wang ve arkadaşları yakıt olarak doğrudan 2-propanolle çalışan ilk yakıt hücrelerini rapor etmişlerdir. Hücre yakıt olarak metanol, etanol, 1-propanol ve 2-propanol kullanılarak çalıştırılmıştır. Test edilen alkoller içinde 2-propanol en yüksek hücre performansını temin etmiştir [4].

Qi ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, düşük akım yoğunluğu bölgesinde 2-propanolün, gerçekte metanolden daha iyi bir yakıt olabileceğini bildirmiştir [11]. Ayrıca doğrudan 2-propanol yakıt hücresinin performansı üzerine ayrıntılı bir çalışma sunmuşlardır [12]. Bunun haricinde, yakıt olarak susuz 2-propanol kullanılan sıvı beslemeli doğrudan oksidasyon yakıt hücresinin performansı üzerine de bir çalışma sunmuşlar ve doğrudan oksidasyon yakıt hücrelerinde susuz 2-propanolün seyreltik 2-propanol çözeltilerine göre daha yüksek performans gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada katkısız 2-propanolün 60°C hücre sıcaklığında ulaştığı performans, o güne kadar sıvı beslemeli doğrudan oksidasyon yakıt hücreleri için rapor edilenler içinde en yüksek performans değeridir [14].

Bergens ve arkadaşları da doğrudan 2-propanol polimer elektrolit yakıt hücresinin performansı üzerine çalışmışlar ve Qi ve arkadaşlarının sonuçlarıyla uyumlu biçimde 2-propanolün doğrudan alkol yakıt hücrelerinde kullanılabilecek umut verici bir yakıt adayı olduğuna karar vermişlerdir. Bu çalışmada 2-propanolle çalışan hücrenin performansı, $\sim 200 \text{ mA/cm}^2$ 'den düşük akım yoğunluklarında metanole göre büyük ölçüde yüksektir. Doğrudan 2-propanol yakıt hücresinin elektriksel verimliliği, 128 mW/cm^2 'nin altındaki güç yoğunluklarında doğrudan metanol hücresinin neredeyse 1.5 katıdır. Elektrokatalizör yüklenmesinin, 2-propanol konsantrasyonunun ve oksijen basıncının hücre performansı üzerindeki etkilerine ilişkin çalışmalar, 2-propanolle çalışan hücrelerin metanolle çalışan hücrelere göre daha düşük anot ve katot yüklemelerine ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. 2-propanolle katot zehirlenmesi metanoldeki duruma göre daha düşük seviyededir. Düşük akım yoğunluklarında anotta gözlenen hidrojen gazı çıkışı, anot katalizörü üzerinde 2-propanolün katalitik dehidrojenasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Yüksek

akım yoğunluklarında ve hücrenin sabit akımda uzun sürelerle çalıştırılmasının ardından hızlı bir voltaj düşmesi gerçekleşmiştir. Hızlı voltaj düşmesi, anotla ilişkilidir [14].

Bergens ve arkadaşlarının 2-propanolün alkali elektrolitlerde platin üzerinde elektro-oksidasyonu ile ilgili yaptıkları araştırma sırasında elde edilen veriler, 2-propanol elektro-oksidasyonu ile ilgili olarak iki veya daha fazla mekanizmanın etkili olduğunu işaret etmektedir. Düşük potansiyellerde 2-propanol asetona dönüşmektedir. Daha yüksek potansiyellerde ise 2-propanolün elektro-oksidasyonunu engelleyen güçlü biçimde adsorbe olmuş ara ürünler oluşmaktadır. Bu varsayımların doğrulanması için ayrıntılı mekanistik deneylerin yapılmasına ihtiyaç vardır [5].

Bergens ve arkadaşları sıvı KOH'ı elektrolit, saf 2-propanolü yakıt olarak kullanan ve platin elektrotlar içeren prototip doğrudan 2-propanol yakıt hücresi sistemi kurmuşlardır. Daha önceki çalışmalarla uyumlu olarak düşük potansiyellerde 2-propanolün asetona oksidatif dehidrojenerasyonunun hızlı bir biçimde gerçekleştiğini, yüksek potansiyellerde ise CO_2 'ye yükseltgenmesinin daha yavaş bir biçimde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Yakıt hücresi 2-propanolle çalıştırıldığında açık devre voltajının hücrenin metanolla çalıştırıldığı duruma göre yaklaşık 160 mV yüksek olduğunu ve 16 mA/cm^2 'ye kadar olan akım yoğunluklarında daha yüksek hücre potansiyellerine ulaşıldığını bildirmişlerdir. Hücre potansiyeli 0.5 V'un üzerinde tutulduğunda doğrudan metanol yakıt hücrelerine göre daha kararlıdır. 0.5 V'un altındaki hücre voltajlarında ise asetona yükseltgenmesinden kaynaklanan ara ürünler ve karbonat iyonları nedeniyle hücre kararsızdır [16].

2.2. 2-Propanol Yakıt Hücresinin Termodinamiği

2.2.1. Yakıt hücrelerinde teorik potansiyel

$$W_{el} = q \cdot E \quad (2.17)$$

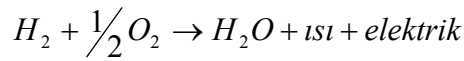
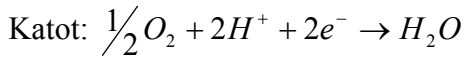
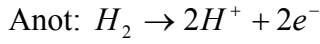
W_{el} = elektriksel iş (J/mol)

q = yük (Coulomb/mol)

E = potansiyel (Volt)

Çizelge 2.2. Yakıt hücreleri tepken ve ürünlerinin entalpi ve entropileri

	$H_f (kJ / mol)$	$S_f (kJ / mol.K)$
H_2	0	0.13066
O_2	0	0.20517
$H_2O(s)$	-286.02	0.06996
$H_2O(g)$	-241.98	0.18884



Bu eşitliklere göre bir yakıt hücresi reaksiyonunda tükenen H_2 molü başına transfer olan yük:

$$q = n \cdot N_{Avg} \cdot q_{el} \quad (2.18)$$

n = H_2 molekülü başına düşen elektron sayısı = molekül başına 2 elektron

N_{Avg} = Mol başına düşen molekül sayısı (Avagadro Sayısı)

q_{el} = 1 elektronun yükü = 1.602×10^{-19} Coulomb/elektron

Avagadro Sayısı ile 1 elektronun yükünün çarpımı Faraday Sabiti olarak bilinir:

$$F=96.485 \text{ Coulomb/elektron.mol}$$

Eş. 2.19’da Faraday sabiti tanımını yerine koyulursa:

$$W_{el}=n.F.E \quad (2.19)$$

$$W_{el}= - \Delta G \quad (2.20)$$

Buradan teorik hücre potansiyeli:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \text{ olarak bulunur.} \quad (2.21)$$

ΔG , n ve F bilindiğinden, Hidrojen/Oksijen teorik hücre potansiyeli hesaplanabilir:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.340 J / mol}{2 * 96.485 A.s / mol} = 1.23 \text{ Volt}$$

25°C’de hidrojen/oksijen hücre potansiyeli 1.23 Volt olarak bulunur [17].

2.2.2. Sıcaklığın etkisi

Teorik hücre potansiyeli sıcaklıkla değişim gösterir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.22)$$

$$\text{Öte yandan } E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (2.23)$$

Eş. 2.22, Eş. 2.23’te yerine koyulursa

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) \text{ elde edilir.} \quad (2.24)$$

Buradan görülür ki, sıcaklığın yükseltilmesi teorik hücre potansiyelini düşürür.

(Tüm ΔH ve ΔS değerlerinin negatif olduğuna dikkat edilmelidir.)

ΔH ve ΔS değerleri sıcaklığın fonksiyonudur:

$$h_T = h_{298.15} + \int_{298.15}^T c_p \cdot dT \quad (2.25)$$

$$s_T = s_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} \cdot dT \quad (2.26)$$

Özgül ısı da sıcaklığın fonksiyonu olarak bu empirik bağıntıyla verilebilir:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (2.27)$$

Çizelge 2.3. Hidrojenin oksidasyonu prosesleri için entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisi değerleri

	$\Delta H(kJ / mol)$	$\Delta S(kJ / mol.K)$
$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_{(s)}$	-286.02	-0.1633
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$	-241.98	-0.0444

Eş. 2.27, Eş. 2.25 ve Eş. 2.26'da yerine koyulursa:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298.15} + \Delta a(T - 298.15) + \Delta b \frac{(T - 298.15)^2}{2} + \Delta c \frac{(T - 298.15)^3}{3} \quad (2.28)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298.15} + \Delta a \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + \Delta b(T - 298.15) + \Delta c \frac{(T - 298.15)^2}{2} \quad (2.29)$$

$\Delta a, \Delta b$ ve Δc sırasıyla ürünler ve tepkenler için a,b ve c katsayıları arasındaki farklar olmak üzere:

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - \frac{1}{2}a_{O_2}$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - \frac{1}{2}b_{O_2}$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - \frac{1}{2}c_{O_2}$$

100°C'nin altındaki sıcaklıklarda c_p , ΔH ve ΔS 'teki değişimler çok küçüktür (Çizelge 2.5), fakat 100°C'nin üstündeki sıcaklıklarda bu değişimler (katı oksit yakıt hücreleri deneylerinde olduğu gibi) ihmal edilemez boyuttadırlar [17].

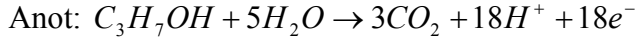
Çizelge 2.4. Sıcaklığa bağlı c_p katsayıları: (J/mol.K)

	a	b	c
H_2	28.91404	-0.00084	2.01E-06
O_2	25.84512	0.012987	-3.9E-06
H_2O	30.62644	0.009621	1.18E-06

Çizelge 2.5. Hidrojen/oksijen yakıt hücresi reaksiyonu için entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi (kJ/mol.K) ve hücre potansiyeli üzerine etkisi

T(K)	ΔH	ΔG	ΔS	$E(V)$
298.15	-286.02	-237.34	-0.16328	1.230
333.15	-284.85	-231.63	-0.15975	1.200
353.15	-284.18	-228.42	-0.15791	1.184
373.15	-283.52	-225.24	-0.15617	1.167

2-Propanol Yakıt Hücresinin Teorik Potansiyeli



$$-\Delta G_{anot}^0 = 3\Delta G_{CO_2}^f - \Delta G_{C_3H_7OH}^f - 5\Delta G_{H_2O}^f$$

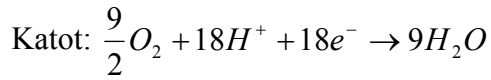
$$-\Delta G_{anot}^0 = 3 * (-394.4) - (-281) - 5 * (-237.1)$$

$$-\Delta G_{anot}^0 = 283.3 kJ / mol$$

$$E_{anot}^0 = \frac{-\Delta G_{anot}^0}{nF}$$

$$E_{anot}^0 = \frac{283.3}{18 * 96.485}$$

$$E_{anot}^0 = 0.163V$$



$$-\Delta G_{katot}^0 = 9\Delta G_{H_2O}^f$$

$$-\Delta G_{katot}^0 = 9 * (-237.1)$$

$$-\Delta G_{katot}^0 = -2133.9 kJ / mol$$

$$E_{katot}^0 = \frac{-\Delta G_{katot}^0}{nF}$$

$$E_{anot}^0 = \frac{2133.9}{18 * 96.485}$$

$$E_{anot}^0 = 1.23V$$

$$E_{hücre}^0 = E_{katot}^0 - E_{anot}^0$$

$$E_{hücre}^0 = 1.23 - 0.163$$

$$E_{hücre}^0 = 1.067V \quad [10]$$

2.2.3. Yakıt hücrelerinde ideal verim

Herhangi bir enerji dönüşüm cihazının verimi çıkan enerjinin giren enerjiye oranı olarak tanımlanmıştır.

Bir yakıt hücresinde çıkan enerji üretilen elektrik enerjisi, giren enerji ise hidrojenin entalpisidir.

Gibbs Serbest Enerjisinin tamamının elektrik enerjisine dönüştüğü kabul edilirse, bir yakıt hücresinin maksimum(ideal) verimi:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.02} = 83\% \quad (2.30)$$

Verim %83 bulunmuştur ve bir ısı makinesiyle bu kadar verimli çalışmak mümkün değildir. Buradan yakıt hücresinin ne kadar yüksek verime sahip olduğu görülmektedir [16].

Öte yandan, Eş. 2.32’de ΔG ve ΔH terimlerinin her ikisi de nF ile bölünürse, yakıt hücresinin verimi iki potansiyelin oranı şekline dönüşür:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.482} = 83\%$$

Burada:

$$\frac{-\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V} = \text{Teorik Hücre Potansiyeli}$$

$$\frac{-\Delta H}{nF} = 1.482 \text{ V} = \text{Termokimyasal Potansiyel (Hidrojenin yüksek ısıtma değerinden dolayı)}$$

2.2.4. Yakıt hücrelerinde polarizasyonlar

Belli akım şartları altında hücrenin fiziksel yapısı (geometrisi) ve kullanılan elektrolitin cinsine bağlı olarak galvanik elemanlarda kayıplar söz konusudur. Geri dönüşümü olmayan bu kayıplar polarizasyon olarak tanımlanmıştır. Örneğin hidrojen beslemeli yakıt hücrelerinde normal şartlarda teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj 1,229 V'tur. Fakat hücredeki tersinmez kayıplar sebebiyle voltaj devamlı düşmektedir. Bu kayıp polarizasyon olarak adlandırılabilir.

“Aşırı Gerilim” terimi de polarizasyon ifadesinin yerini tutabilir. Bu terim genellikle galvanik hücrelerin akım çeken proseslerinde veya elektrokimyasal sistemlerdeki akım çeken proseslerde kullanılmaktadır. Aşırı gerilim veya polarizasyon, açık devre voltajı ile herhangi bir yönde akımın geçtiği kutbun voltajı arasındaki fark olarak ifade edilir. Kutup voltajı kapalı devre voltajı olarak da bilinir. Boşaltmada kutup voltajı açık devre voltajından daha düşüktür. Yüklemede ise kutup voltajı açık devre voltajından yüksektir [18].

Direnç polarizasyonu

İyonların elektrolitten geçişi sırasında oluşan dirençlerden dolayı direnç polarizasyonu oluşmaktadır. Membranın iyon iletkenliğini arttırılarak direnç polarizasyonu düşürülebilir. Aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir:

$$\sigma_{ohm}=i.R_D \quad (2.31)$$

Aktivasyon polarizasyonu

Bu polarizasyon doğrudan elektrokimyasal reaksiyonların hızlarıyla orantılıdır. Hem elektrokimyasal hem de kimyasal reaksiyonlarda ortak olarak gözlenen ve moleküllerin aşması gereken bir aktivasyon engeli vardır. Aktivasyon polarizasyonu Tafel denkleminde hesaplanır:

$$\sigma_{akt.} = RT/\alpha nF \ln i/i_o \quad (2.32)$$

i_o : hücrede polarizyon olmasaydı ölçülebilecek maksimum akım

Tafel denkleminin genel formu ;

$$\sigma_{akt.} = a + b \log i \quad (2.33)$$

Burada,

$$a = -2.303 RT/\alpha nF \log i_o$$

$$b = 2.303 RT/\alpha nF$$

b: çizilen eğrinin eğimi, Tafel katsayısını vermektedir.

Tafel eğrisi aktivasyon polarizasyonunun ($\sigma_{akt.}$), $\log i$ 'ye karşı grafiğinin çizilmesi ile elde edilir [18].

Konsantrasyon polarizasyonu

Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenen tepkenler ve yeni gelecek olan tepkenlerin yeterince hızlı iletilmemesi sonucu görülen kayıplardır.

Çözelti ve elektrot yüzeyi arasındaki madde transfer hızının düşük olması, tepken ve ürünlerin membran bölgesindeki düşük transfer hızları ve elektrot gözeneklerindeki yavaş gaz difüzyonu konsantrasyon polarizasyonuna neden olmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonu ;

$$\sigma_{kon.} = RT/nF \ln(1-i/i_o) \quad (2.34)$$

şeklinde hesaplanabilir [18].

3. PARAMETRE ANALİZİ

Bu çalışmada kullanılan yarı-ampirik eşitlik Argyropoulos ve arkadaşları [20] ile Tu ve arkadaşları [21] tarafından geliştirilmiştir. Bu eşitlik katottaki oksijenin indirgenmesinin kütle transferi sınırlamalarından etkilenmediği kabul edilerek bir doğrudan metanol yakıt hücresi için çıkarılmıştır.

$$E_{hücre} = E_0^* - b_{hücre} * \log j - R_e j + c_1 \ln(1 - c_2 j) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikteki E_0^* , b , R_e , c_1 , c_2 gibi parametreler performans düşüşünün sebebi hakkında fikir vermektedir. Eş. 3.1'in geliştirilmesi amacıyla katottaki metanol yükseltgenmesi ve oksijen indirgenmesi için Butler-Volmer eşitliği kullanılmıştır.

Butler-Volmer Eşitliği elektrokimyadaki en önemli eşitliklerden biridir. Katodik ve anodik reaksiyonun aynı elektrot üzerinde gerçekleştiğini varsayarak bu elektrot üzerindeki elektriksel akımın elektrot potansiyeline bağımlılığını anlatır. Elektrot reaksiyonu elektrotta transfer olan elektriksel yük tarafından kontrol edildiğinde geçerlidir [27].

Metanol ve oksijenin her ikisi için de yataşkın durum kütle transfer şartlarının geçerli olduğu varsayılmıştır. Eş. 3.1'deki E_0^* terimi doğrudan metanol yakıt hücresi tüm hücre reaksiyonunun denge potansiyeli, akım yoğunlukları ve anodik-katodik reaksiyonların transfer katsayıları ile ilişkilidir. $b_{hücre}$ terimi metanol yükseltgenmesi ve oksijen indirgenmesi reaksiyonları için Tafel eğrilerinin toplamıdır. R_e hücrenin iç direncidir. c_1 transfer katsayısı ve metanol yükseltgenme reaksiyonunun derecesi ile ilgili bir parametredir. c_2 metanol yükseltgenme reaksiyonunun anot elektrodunda metanol tükendiği anda ölçülen sınırlayıcı akımıdır.

Eş. 3.1 gibi eşitlikler hücrenin voltaj düşüşünde alkolün çaprazlama etkisi göz ardı edildiğinden doğrudan alkol yakıt hücreleri için yeterli değildir. Bu yüzden çaprazlama akımının etkisini tespit etmek amacıyla Eş. 3.2 gibi eşitlikler geliştirilmiştir. Eş. 3.2’de görüldüğü gibi alkolün çaprazlama etkisi açık devre şartlarındaki çaprazlama akımı kullanılarak göz önüne alınmıştır. Açık devre potansiyelinde çaprazlama akımı maksimum değerdedir ve artan akım yoğunluğuyla lineer olarak düşmektedir.

$$E_{hücre} = (E_{hücre,0} + E_{çapr,c}) - b_c \ln \left[\left(1 - \frac{I_{çapr,ADV}}{I_{lim}} \right) * I + I_{çapr,ADV} \right] \\ + E_{çapr,a} - b_a \ln(I) + m_a \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}} \right) - R_{hücre} \cdot I \quad (3.2)$$

$E_{hücre,0}$ terimi sıcaklığın termodinamik etkisiyle düzeltilmiş değişim akım yoğunluğu i_0 ’daki anot ve katodun yarı-hücre potansiyelleri arasındaki farkı ifade etmektedir. $E_{çapr,a}$ ve $E_{çapr,c}$ anot ve katottaki alkol çaprazlamasından kaynaklanan voltaj düşüşünü ifade etmektedir. $I_{çapr,ADV}$ açık devre potansiyelindeki çaprazlamadan kaynaklanan voltaj düşüşünü ifade etmektedir. I_{lim} sınırlayıcı akım yoğunluğudur. m_a kütle transferiyle bağlantılıdır ve Tafel eğrisiyle reaksiyon derecesinin çarpımıyla bulunur. m_a değerinin küçülmesi anottaki kütle transferinin daha iyi olduğu anlamına gelir ve alkolün çaprazlama etkisini hafifletir. b_c terimindeki artış da alkolün çaprazlama etkisinin azaldığı anlamına gelir. $R_{hücre}$ hücrenin iç direncidir.

Eş. 3.2’de katot kısmındaki kütle transferi etkisinin anot kısmındakiyle karşılaştırıldığında önemsiz olduğu varsayımı yapılmıştır.

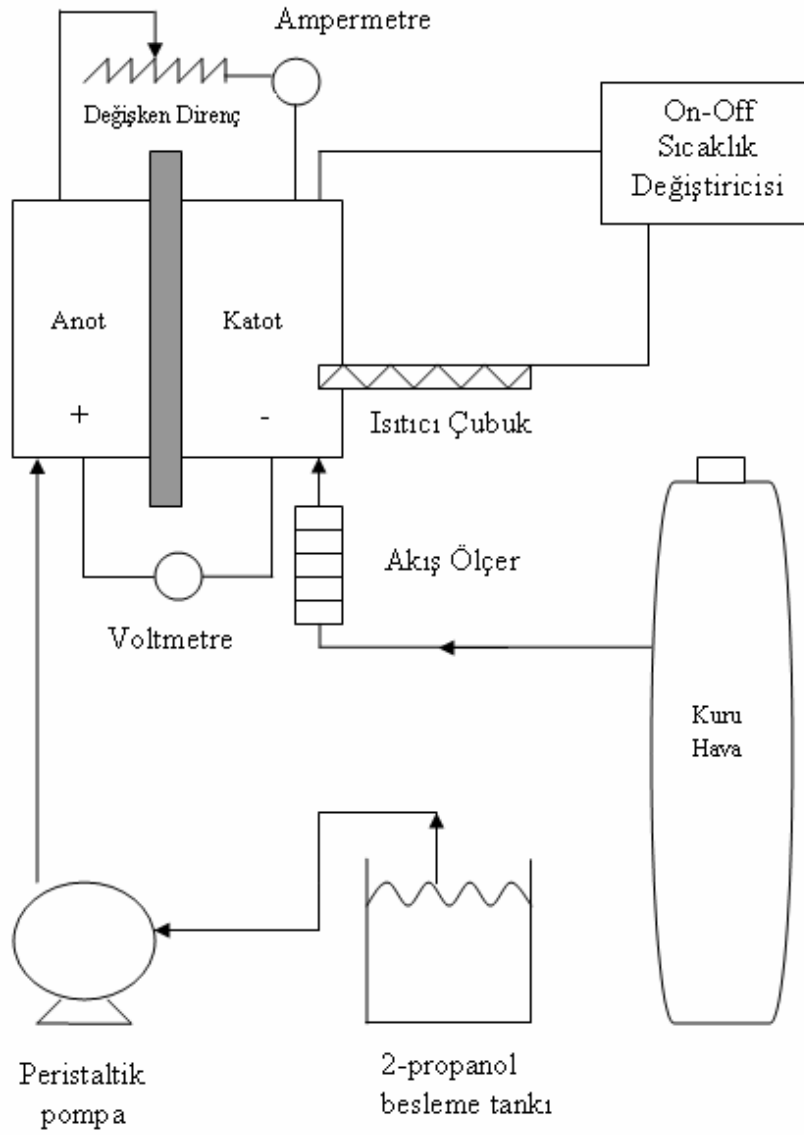
4. DENEYSEL

Bu çalışmada, bir doğrudan 2-propanol yakıt hücresinin performans analizini yapmak amaçlanmıştır. Çalışma sıcaklığı, 2-propanol konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve çalışma süresi değiştirilerek ölçümler yapılmıştır. Doğrudan 2-propanol yakıt hücresinin performansını etkileyen parametreler yarı ampirik bir eşitlik [20] kullanılarak çıkartılmıştır. Ayrıca yakıt hücresi modelinin parametreleri üzerine çalışma şartlarının (çalışma sıcaklığı ve alkol konsantrasyonu) etkisi de incelenmiştir.

Deneyler Şekil 4.1’de temsil edilen düzenek yardımıyla yapılmıştır. Bu çalışmada bir polimer elektrolit membran yakıt hücresi kullanılmıştır. Yakıt hücresinin yüzey alanı 5 cm^2 ’dir. Bu sistemlerde proton geçirgen polimerik membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. Katalizör olarak Pt içeren karbon elektrotlar proton değiştirici membranın iki yüzeyine preslenmiştir. Katalizör yüklemesi 1 mg/cm^2 ’dir ve katalizör ağırlıkça %20 Platin içermektedir.

Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı bir on-off sıcaklık değiştiricisi vasıtasıyla $40\text{-}80^\circ\text{C}$ arasında değiştirilmiştir. Helezonik akış kanallı grafit bloklar bir ısıtıcı çubukla ısıtılmıştır. Yakıt hücresi açık devre konumunda iken anottan 2-propanol çözeltisi katottan ise kuru hava beslenerek istenilen sıcaklığa ısıtılmıştır.

2-propanol çözeltisi deiyonize suda çözülerek 0.5 M, 1M ve 2 M 2-propanol çözeltileri hazırlanmıştır. 0.5 M, 1 M ve 2 M 2-propanol çözeltileri 4 ml/dk akış hızında bir peristaltik pompa yardımıyla anoda beslenmiştir. Kuru hava da 25 ml/dk akış hızında katoda beslenmiştir. Belli bir süre sistemde sirkülasyon yapıldıktan sonra yakıt hücresinin her iki kutbuna seri olarak ampermetre ve paralel olarak voltmetre bağlanmıştır. Ayrıca seri olarak bir değişken reosta bağlanmıştır. Anotla katot arasındaki direnç değiştirilerek ampermetre ile akım değerleri, voltmetre ile de voltaj değerleri kaydedilmiştir.



Şekil 4.1. Deney düzeneği

Yapılan çalışmaları,

1. Açık devre voltajının ölçülmesi,
2. Tam hücre polarizasyonu eğrisinin elde edilmesi,
3. Hücrenin çektiği maksimum akım değerinin ölçülmesi,
4. Parametre analizi

Şeklinde 4 başlık altında inceleyebiliriz.

4.1. Açık Devre Voltajının Ölçülmesi

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde termodinamik potansiyel; sadece belirli kimyasal özelliklerin geçmesine izin veren bir polimer elektrolit membran sayesinde oluşturulmaktadır. Bu çalışmada membranın bir tarafında 2-propanol ve su karışımı bir anot katalizöre beslenmektedir. Bu katalizör, 2-propanol molekülünü hidrojen ve karbondioksit'e ayrıştırmaktadır. Ayrılan hidrojenler elektronlarını bırakırlar ve hidrojenler elektronları olmaksızın zardan katoda geçerler. Katot kısmında protonlar (elektronları anotta kalan hidrojenler) havanın içindeki oksijenle tepkimeye girerler. Burada bir elektronu eksik su oluşmaktadır. Bu eksik elektron iletken bir tel yardımı ile anottan katoda doğru akar. Akan elektronlar hidrojenin bırakmış olduğu elektronlardır. Böylece oluşan eksik tür tamamlanır. Termodinamik açıdan elektronlar katoda belirli bir sayıda geçmek istemektedir. Buna açık devre voltajı denilir. Açık devre voltajı voltmetre ile ölçülebilmektedir. 2-propanol ve oksijenin tepkimeleri sistem dengeye erişinceye dek sürecektir buda membranın iki tarafındaki enerjilerin eşitlendiği noktadır. Bu noktada enerji üretilemeyecektir. Kullanılabilir enerji ancak membranın karşı tarafının voltajını eşdeğer noktanın altında tutmakla üretilebilir. Bunu sağlamak için anot ile katodu birleştiren telin üzerine akımın geçebileceği zayıf bir ısıtıcı konulur. Böylece orada küçük bir voltaj farkı oluşturulur.

Açık devre voltajı teorik voltajdan önemli ölçüde düşüktür. Bu da yakıt hücrelerinde bir takım kayıplar olduğunu gösterir. Yakıt hücrelerinde voltajın kaçınılmaz kayıplara bağlı olarak üretilen akımın bir fonksiyonu şeklinde düşmesi beklenir.

Bir yakıt hücresindeki voltaj kayıpları aşağıdaki sebeplerden kaynaklanır:

- Elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği,
- Elektriksel ve iyonik iç direnç,
- Tepkenleri reaksiyon bölgesine getirmede yaşanan zorluklar,
- İç akımlar,
- Tepkenlerin çaprazlaması

Bir yakıt pilinde sabit yük altındaki voltaj değeri, açık devre voltajı ile bağlantılıdır ve ideal olarak akım değerine karşılık gelen voltajın yüksek olması istenir. Bu nedenle açık devre voltajının mümkün olduğunca teorik voltaja (1.229 V) yakın olması istenir.

Sıcaklık set edildikten sonra yaklaşık 10 dakika sistemin kararlı hale gelmesi beklenir. Ayarlanan sıcaklık değerine yaklaşıldıktan sonra 5 saniye aralıklarla sıcaklık, ampermetreden alınan akım ve voltmetreden alınan voltaj değerleri kaydedilir. Akım değerleri yakıt hücresinin yüzey alanına bölündüğünde akım yoğunluğu elde edilir. Sıcaklık ve derişimin değışmesiyle hücrenin açık devre voltajının değışimi gözlenir. Zamana karşılık akım ve voltaj değerlerinde yüksek değışim gözlenmiyorsa çalışılan sıcaklık ve derişim değerinde hücre veriminin yüksek olduğu söylenebilir.

4.2. Tam Hücre Polarizasyonu Eğrisinin Elde Edilmesi

Bir yakıtın verimliliği, o yakıttan ne kadar güç elde edildiğine bağlıdır. Daha çok güç eldesi demek, daha fazla akım çekmek anlamına gelir ki bu da aslında o yakıt hücresindeki kayıpları arttırır. Genel kural; "ne kadar fazla güç (akım) çekilirse, verim o kadar düşer" şeklindedir. Kayıplar genellikle hücrede voltaj düşüşü şeklinde kendini gösterir. Dolayısıyla, hücrenin verimi, voltajıyla orantılıdır. Bu nedenle, yakıt hücrelerinin polarizasyon eğrileri (akım-potansiyel diyagramları) hücre hakkında önemli bir göstergedir.

Polarizasyon eğrisi olarak bilinen I-V eğrisi, genellikle bir yakıt pilinin karakteristiğini ifade etmek için kullanılır. Bir hücrenin davranışı yüksek derecede non-lineer bir yapıya sahiptir ve akım yoğunluğu, hücre sıcaklığı, membran nemliliği ve tepken kısmi basıncı gibi birtakım faktörlere bağlıdır.

Bir polarizasyon eğrisinin belli başlı 3 bölgesi vardır:

- Düşük akım yoğunluklarında hücre potansiyeli aktivasyon polarizasyonunun sonucu olarak sertçe düşer.
- Orta akım yoğunluklarında hücre potansiyeli hücre direnci gibi ohmik kayıpların sonucu olarak akımla lineer olarak azalır.
- Yüksek akım yoğunluklarında hücre potansiyeli konsantrasyon polarizasyonunun sonucu olarak sertçe düşer.

Polarizasyon eğrisi açık devre voltajından itibaren kaydedilmeye başlanır ve öngörölmüş potansiyel ve akım aralıklarında akım yükseltilir ve ölçümler alınır.

Tepken gazların akış hızı en yüksek akım yoğunluğunda çalışmak amacıyla oldukça yüksek de tutulabilir, veya öngörölmüş stokiometriye uygun olarak da değıştirilebilir.

Akış hızı yerine akımın değıştirilmesi tepken gazların özelliklerinin bozulmasına ve istenmeyen hücre düşüşlerine neden olabilir.

PEM yakıt hücrelerinde polarizasyon kayıplarının başlıca sebebi katotta oksijen veya hava kullanılmasıdır. Katotta oksidan olarak havanın kullanılması, oksijenin elektrot yüzeyine difüzlenmesindeki zorluktan dolayı ve yüzeydeki zayıf indirgenme kinetiğinden dolayı aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonlarına sebep olmaktadır [17].

Polarizasyon eğrisi yükselen ve alçalan akım yönlerinde kaydedilirse eğrilerin birbiriyle uyum göstermediğı görölebilir. Eğriler birbirinin üzerinden geçmeyebilir. Bu durum yakıt hücrelerinde kabarmadan veya kurumadan kaynaklanır. Örneğın yakıt hücresi katot tarafında kabarıyorsa yüksek akım yoğunluğu durumu daha da kötüleştirir çünkü ek olarak su üretilmeye devam eder. Alçalan akımlarda kaydedilen polarizasyon eğrisi yükselen akımlarda alınan ilk polarizasyon eğrisine göre daha düşük voltaj gösterir. Bunun tam tersine eğer hücrenin katot kısmında kuruma söz

konusuysa yüksek akım yoğunluklarında üretilen su faydalı olur, geri yöndeki polarizasyon eğrisinde daha yüksek hücre potansiyeline ulaşılır. Aynı davranışlar anot tarafından kabaran veya kuruyan bir yakıt hücresi için de gözlenir. Anot kuruması veya katot kabarması arasındaki farkı anlayabilmek için membran direnci gibi ek bilgilere de ihtiyaç vardır [17].

Polarizasyon eğrilerinden 2-propanolün oksidasyonu sonucunda olumsuz etki gösteren ürünlerin meydana gelip gelmediği konusunda fikir sahibi olunabilir. V-I eğrilerinin karakteri (lineerliği veya eğimli oluşu) hücrenin hangi sıcaklık ve derişim değerinde daha yüksek verimle çalıştığı konusunda önemli ipuçları taşımaktadır [17].

4.3. Hücrenin Çektiği Maksimum Akım Değerinin Ölçülmesi

Hücre polarizasyonunun yapılmasının ardından reosta yardımıyla hücre çektiği maksimum akım değerine ayarlanır. Sıcaklık ve derişimin değişmesiyle hücrenin çektiği maksimum akım değerinin değişimi gözlenir.

4.4. Parametre Analizi

Çaprazlama akımlarının ve açık devre potansiyellerinin doğrudan metanol ve doğrudan 2-propanol yakıt hücreleri için genel davranışını gözlemlemek için literatür verileri toplanmış ve Çizelge 4.1. ile Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Doğrudan metanol yakıt hücresi için literatürden toplanan açık devre voltajı (ADV) ve çaprazlama akımı ($J_{\text{çaprazlama}}$) değerleri

	Metanol					
T(°C)	0.5 M		1 M		2 M	
	ADV (V)	$J_{\text{çaprazlama}}$ (mA/cm ²)	ADV (V)	$J_{\text{çaprazlama}}$ (mA/cm ²)	ADV (V)	$J_{\text{çaprazlama}}$ (mA/cm ²)
40	-	-	0.562 ^{b[22]}	-	-	-
60	0.615 ^{b[22]}	153.2 ^{b[22]}	0.574 ^{b[22]}	254.4 ^{b[22]}	-	-
70	0.63 ^{a[23]}	-	0.85 ^{a[23]}	-	0.88 ^{a[23]}	-
80	0.61 ^{a[23]}	-	0.63 ^{a[22]} 0.583 ^{b[22]}	-	0.85 ^{a[23]}	-
90	0.57 ^{a[23]}	-	-	-	0.75 ^{a[22]}	-

Çizelge 4.2. Doğrudan 2-propanol yakıt hücresi için literatürden toplanan açık devre voltajı (ADV) ve çaprazlama akımı ($J_{\text{çaprazlama}}$) değerleri

	2-propanol					
T (°C)	0.5 M		1 M		2 M	
	ADV(V)	$j_{\text{çaprazlama}}$ (mA/cm ²)	ADV(V)	$j_{\text{çaprazlama}}$ (mA/cm ²)	ADV(V)	$j_{\text{çaprazlama}}$ (mA/cm ²)
40	-	-	0.733 ^{b[22]}	58.7 ^{b[22]}	-	-
60	0.748 ^{b[22]}	53.8 ^{b[22]}	0.747 ^{b[22]}	99.5 ^{b[22]}	0.725 ^{b[22]}	148 ^{b[22]}
80	-	-	0.749 ^{b[22]}	138.3 ^{b[22]}	-	-

Çizelge 4.3. Doğrudan metanol yakıt hücresi için çeşitli modeller baz alınarak toplanmış literatür verileri

Parametre	40°C		60°C	70°C			90°C		
	0.5M	0.75M	0.5M	0.25M	0.5M	0.125M	0.25M	0.5M	0.125M
$E_0^*(V)$	0.6798 ^b [24]	0.225 ^a [23]	0.6821 ^b [24]	0.37 ¹ [23] 0.6998 ^b [24]	0.35 ¹ [23] 0.6887 ^b [24]	0.39 ¹ [23] 0.6936 ^b [24]	0.41 ¹ [23] 0.7334 ^b [24]	0.4 ¹ [23]	0.45 ¹ [23] 0.7419 ^b [24]
$E_{MC} (V)$	12.4608 ^b [24]	-	9.8046 ^b [24]	24.8149 ^b [24]	16.4817 ^b [24]	52.0001 ^b [24]	16.7081 ^b [24]	-	26.4902 ^b [24]
$R(\Omega.cm^2)$	3.6108 ^b [24]	0.49 ¹ [23]	2.8169 ^b [24]	0.1 ¹ [23] 2.5476 ^b [24]	0.1 ¹ [23] 0.8810 ^b [24]	0.1 ¹ [23] 4.7548 ^b [24]	0.05 ¹ [23] 4.0383 ^b [24]	0.05 ¹ [23]	0.05 ¹ [23] 3.3587 ^b [24]
$b_{HSCRS}(V/dec)$	0.3621 ^b [24]	0.109 ¹ [23]	0.2872 ^b [24]	0.118 ¹ [23] 0.7973 ^b [24]	0.118 ¹ [23] 0.6696 ^b [24]	0.118 ¹ [23] 0.1972 ^b [24]	0.124 ¹ [23] 0.3830 ^b [24]	0.124 ¹ [23]	0.124 ¹ [23] 0.2390 ^b [24]
$I_{lim}(A/cm^2)$	-	-	-	0.05 ¹ [23]	0.1 ¹ [23]	-	0.1 ¹ [23]	0.2 ¹ [23]	-
$M_a(V)$	-	0.05 ¹ [23]	-	0.059 ¹ [23]	0.07 ¹ [23]	0.085 ¹ [23]	0.07 ¹ [23]	0.12 ¹ [23]	0.12 ¹ [23]
$K_b(A/cm^2)^{-1}$	7.2109 ^b [24]	-	5.5202 ^b [24]	18.5831 ^b [24]	4.1893 ^b [24]	50.7664 ^b [24]	10.2502 ^b [24]	-	22.9693 ^b [24]
$\alpha.10^{-3}(K.cm^2/A)$	-4.0232 ^b [24]	-	0.8185 ^b [24]	-7.8302 ^b [24]	-0.4176 ^b [24]	-3.8307 ^b [24]	-2.0918 ^b [24]	-	-2.1155 ^b [24]

Doğrudan metanol yakıt hücresi için detaylı bir parametre analizi Çizelge 4.3'ten görülebilir. Burada;

a: Anot karbon üzerinde %35 Pt, %15 Ru içermektedir. Katot Pt siyahı, metanol akış hızı: $1.12 \text{ cm}^3 / \text{dak}$.

$$\text{Model: } E_{hücre} = E_0^* - b_{hücre} \cdot \log j - R_e \cdot j + C_1 \cdot \ln(1 - C_2 j)$$

$$E_0^* = E_{0hücre} - \frac{RT}{\alpha_c \cdot F} \ln \left(\frac{P_o^{ref}}{j_{Oc} \cdot (P_o)^{NO}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{C_{ME}^{ref}}{j_o \cdot C_{ME}^N} \right)$$

$$b_{hücre} = \frac{2.303RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_a} + \frac{1}{\alpha_c} \right)$$

$$C_1 = \frac{NRT}{\alpha_a \cdot F}$$

$$C_2 = \frac{1}{I_{lim}} = \frac{1}{nFk_{ef} \cdot C_{ME}}$$

Burada,

Jj: Akım yoğunluğu

α_a : Metanol yükseltgenmesi için transfer katsayısı

α_c : Oksijen indirgenmesi için transfer katsayısı

R_e : Hücresinin iç direnci

N: Metanol yükseltgenmesi için reaksiyon derecesi

k_{ef} : Hücresinin anot kısmı için efektif kütle transfer katsayısı

C_{ME} : Metanol konsantrasyonu

P_o : Oksijen basıncı

$E_{0hücre}$: Doğrudan metanol yakıt hücresi reaksiyonu için standart potansiyel

b: Anot karbon üzerinde %35 Pt, %15 Ru içermektedir. Katot Pt siyahı, metanol akış hızı: $1.12 \text{ cm}^3 / \text{dak}$.

$$\text{Model: } E_{\text{hücre}} = E_0 - b \cdot \ln[1 - K_b \cdot j] - R_{\text{hücre}} \cdot j - E_{MC}^0 \left(1 - \exp\left(-\alpha \cdot j / T\right) \right)$$

Burada:

E_{MC}^0 : Metanolün çaprazlama etkisini,

α : Kütle transferi aşırı gerilimini sembolize etmektedir.

Kütle transferi bölgesinde α daha baskındır.

70°C ve 90 °C çalışma sıcaklıklarında konsantrasyon arttıkça çaprazlama etkisi azalmıştır. Çizelge 4.3’de gri ile işaretlenmiş bölmeler farklı çalışma koşulları için literatürden toplanmış optimum parametreleri göstermektedir. Bu toplanmış parametrelerden doğrudan metanol yakıt hücreleri için açık devre voltajının 90°C ve 0.125 M konsantrasyonda maksimum olduğu görülmüştür. Çaprazlama etkisi 60 °C ve 0.5 M konsantrasyonda minimumdur. Aktivasyon aşırı gerilimi (b_{cell}) 40 °C 0.75 M ve 70 °C 0.125 M çalışma şartlarında minimumdur. Çizelge 4.1’e göre metanol yakıt hücrelerini 70 °C’de çalıştırmak genel olarak daha avantajlıdır.

Bu modelde E_{mc}^0 metanolün çaprazlama etkisini ve α kütle transferi aşırı gerilimini temsil etmektedir. Kütle transferi bölgelerinde α daha etkilidir.

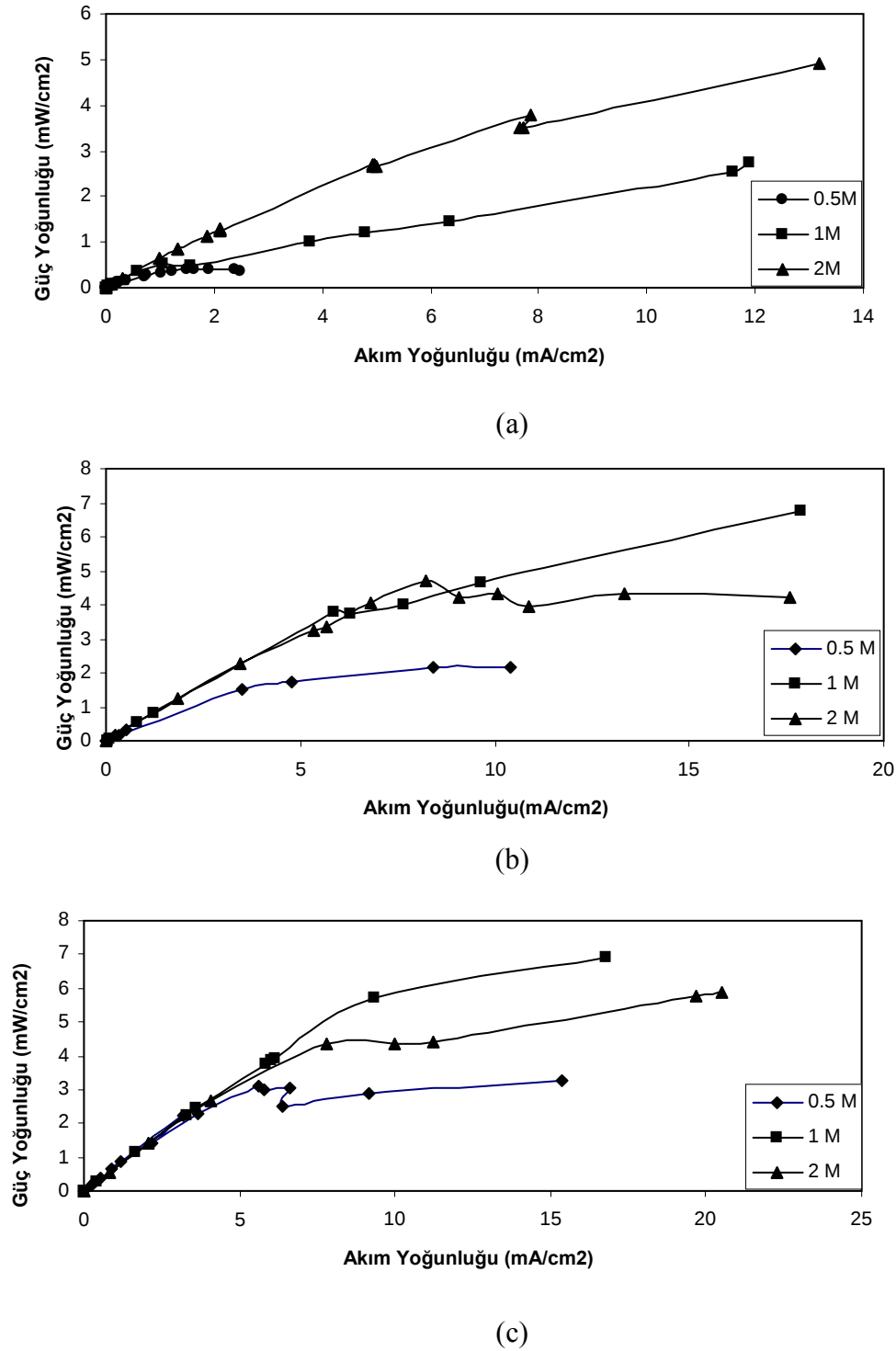
Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde Çizelge 4.1’den de görüleceği gibi sabit sıcaklıkta açık devre voltajı ve çaprazlama akımı alkol konsantrasyonu ile birlikte artmaktadır. Diğer taraftan 2-propanol yakıt hücrelerinde çaprazlama akımı artmasına rağmen açık devre potansiyeli sabit sıcaklıkta alkol konsantrasyonu ile hafifçe düşmektedir. Ayrıca Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’den 2-propanol yakıt

hücresinin metanol yakıt hücrelerine göre daha yüksek açık devre potansiyellerine ve daha düşük çaprazlama akımlarına sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de görülen avantajlarına rağmen bir doğrudan alkol yakıt hücresinde yakıt olarak 2-propanol kullanılması düşük reaksiyon hızı ve aseton gibi ara ürünlerin katalizörü zehirlmesi nedeniyle sınırlanmaktadır [14, 22].

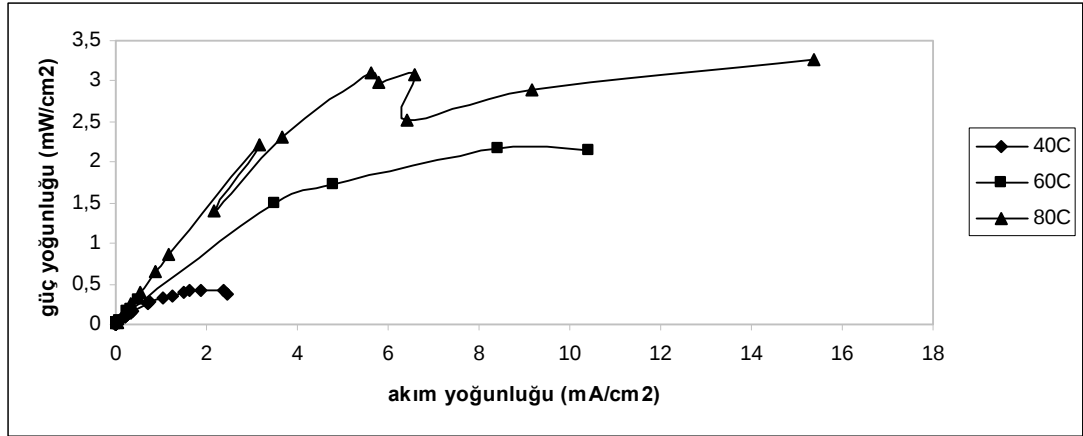
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Güç Eğrileri ve Pratik Verim

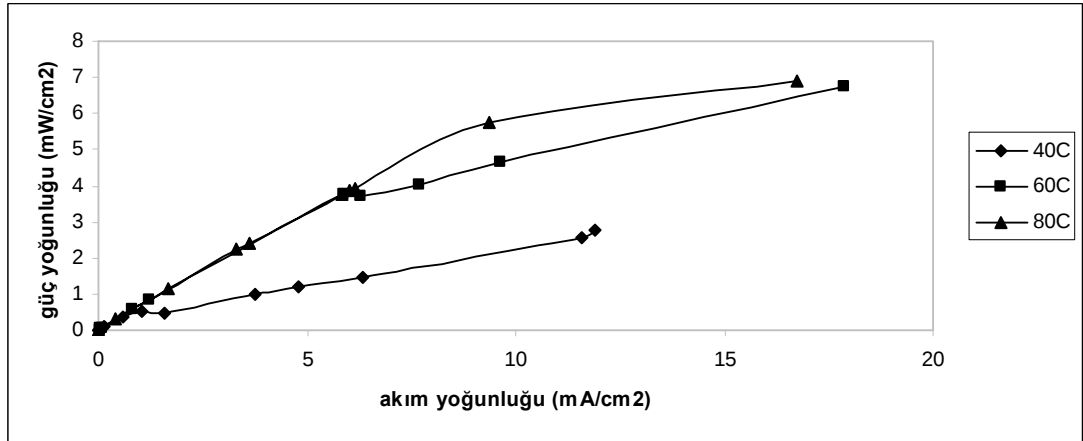


Şekil 5.1. Güç Yoğunluğunun Akım Yoğunluğuyla Değişimi (a):40°C, (b):60°C, (c):80°C

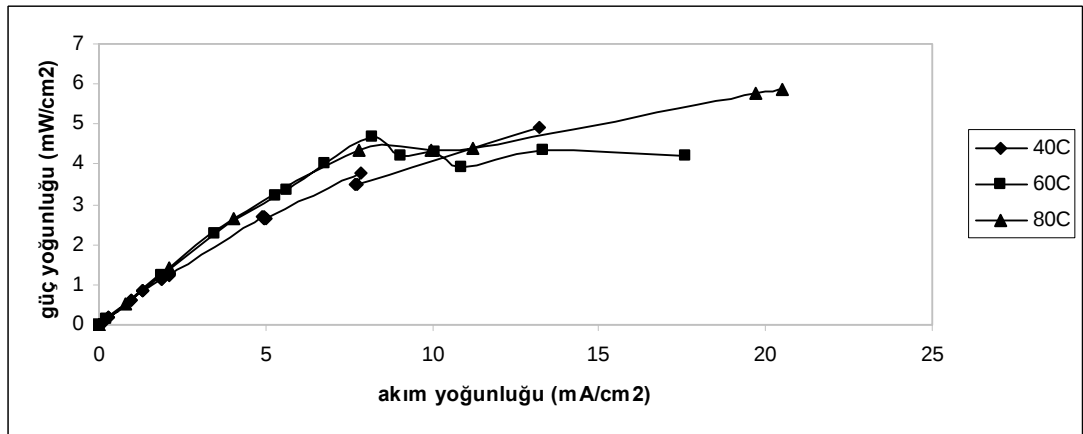
Farklı çalışma sıcaklıklarında 2-propanol yakıt hücresinin güç eğrileri Şekil 5.1’ de gösterilmiştir. Hücre en yüksek güç yoğunluğuna 80°C hücre sıcaklığı ve 1 M 2-Propanol konsantrasyonunda ulaşmıştır. 40°C hücre sıcaklığında maksimum güç yoğunluğu artan alkol konsantrasyonlarıyla artarken, 60°C ve 80°C hücre sıcaklıklarından bunun tersi bir davranış gözlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.2. Sıcaklığın güç eğrilerine etkisi (a):0.5 M, (b):1 M, (c):2 M

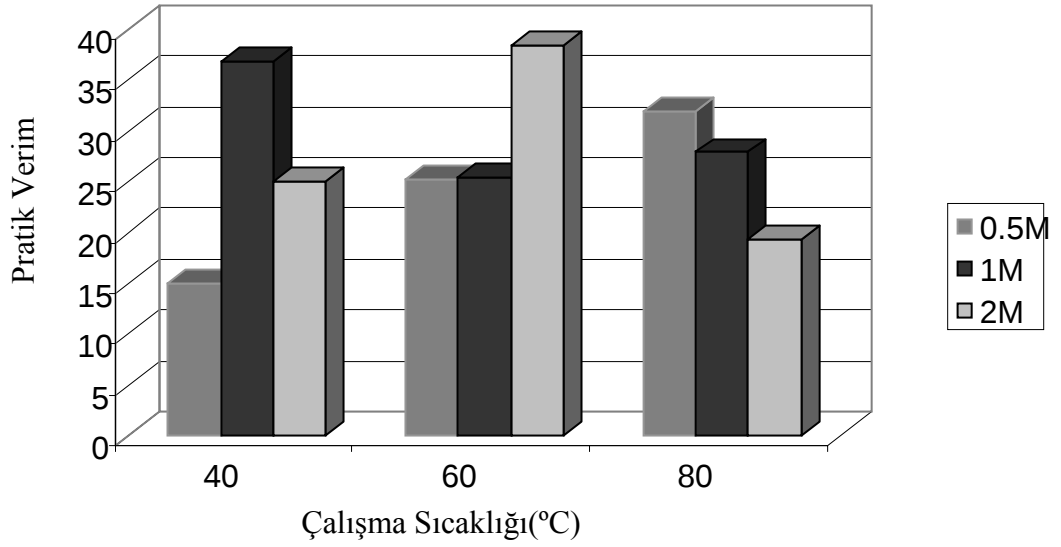
Güç yoğunlukları ve akım yoğunlukları aynı diyagram üzerinde gösterilerek bir yakıt hücresinin ulaşabileceği maksimum güç olduğu görülmüştür.

0.5 M izopropanol konsantrasyonunda 80°C hücre sıcaklığında hücrenin maksimum 3.2 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğuna ulaşabileceği görülmüştür. Bu konsantrasyonda 60°C sıcaklıkta hücre yaklaşık 2.2 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğuna sahip olmuştur. 40°C hücre sıcaklığında ise yalnızca 0.4 mW/cm²'lik güç yoğunluğuna sahip olmuştur.

1 M izopropanol konsantrasyonunda 80°C hücre sıcaklığında hücre maksimum 6.9 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğuna sahip olmuştur. 60°C sıcaklıkta hücre yaklaşık 6.7 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğuna sahip olurken 40°C sıcaklıkta ise yalnızca 2.7 mW/cm²'lik güç yoğunluğuna sahip olmuştur. Yani bu konsantrasyonda da 0.5 M izopropanol konsantrasyonu ile yapılan çalışmaya benzer olarak hücre 60°C ve 80°C hücre sıcaklıklarında aynı güç yoğunluğuna ulaşmış, sıcaklık 40°C'ye düşürüldüğünde ise güç yoğunluğu azalmıştır. Ancak bu konsantrasyonda hücre sıcaklığı 40°C'ye düşürüldüğünde güç yoğunluğundaki azalma dikkat çekicidir.

2 M izopropanol konsantrasyonunda 80°C hücre sıcaklığında hücre yaklaşık 5.9 mW/cm² güç yoğunluğuna sahip olmuştur. Hücre bu konsantrasyonda 60°C hücre sıcaklığında 4.6 mW/cm², 40°C'de ise 4.9 mW/cm² güç yoğunluğuna sahip olmuştur. Yani 2 M izopropanol konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda hücre en yüksek güç yoğunluğuna 40°C hücre sıcaklığında ulaşmıştır.

Yakıt hücresinin 1 M 2-propanol konsantrasyonu ile 80°C hücre sıcaklığında en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3. Maksimum güç yoğunluğundaki pratik verim.

Şekil 5.3'den görülebileceği gibi eğer hücre maksimum güç yoğunluğunda çalıştırılırsa, en yüksek pratik verime 60°C hücre sıcaklığı ve 2 M 2-propanol konsantrasyonunda ulaşmaktadır.

$$\eta_{\text{pratik}} = \frac{E_{\text{maksimumgüçyoğunluğundauygulanan}}}{E_{\text{ADV}}} \quad (5.1)$$

Şekil 5.3 pratik verimin güç yoğunluğundan farklı bir davranışa sahip olduğunu göstermektedir. 40°C hücre sıcaklığında pratik verim maksimum değere ulaşmaktadır. 60°C hücre sıcaklığında artan konsantrasyona karşı pratik verim artmaktadır ve 80°C hücre sıcaklığında artan 2-propanol konsantrasyonunda artan 2-propanol konsantrasyonu ile pratik verim düşmektedir.

Pratik verim, güç yoğunluğu ve 2-propanol konsantrasyonu arasındaki ilişki bir sonraki bölümde verilen parametre analizinden daha iyi anlaşılmaktadır.

5.2. Parametre Analizi

80°C hücre sıcaklığında 2 M 2-propanol konsantrasyonunda pratik verimin en düşük değere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca 2 M 2-propanol konsantrasyonundaki güç yoğunlukları 1 M 2-propanol konsantrasyonundakilerden daha düşüktür. 2 M besleme konsantrasyonunda voltaj düşmesi fazladır. 0.5 M besleme konsantrasyonunda daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmaktadır. 2 M 2-propanol konsantrasyonundaki bu davranış polarizasyon eğrilerinin parametre analizinden sonra daha iyi anlaşılmaktadır. Parametre analizi için Polymath yazılımında Levenberg Marquardt algoritması kullanılarak lineer olmayan en küçük kareler metodu uygulanmıştır. Tüm çalışma koşulları için parametreler %95 güven aralığında tahmin edilmiştir ve korelasyon katsayıları da en az 0.9'dur.

Alkol yükseltgenmesi ve oksijen indirgenmesi için Tafel eğrisi gibi kinetik parametreler üzerinde çalışma şartlarının etkisi polarizasyon eğrileri üzerine Eş. 3.2'deki modelin oturtulması ile anlaşılabilir. Tüm çalışma koşulları için polarizasyon eğrileri ikişer kez tekrarlanmıştır.

Çizelge 5.1. Eş 3.2'ye göre 2 –propanol yakıt hücresi için parametre analizi

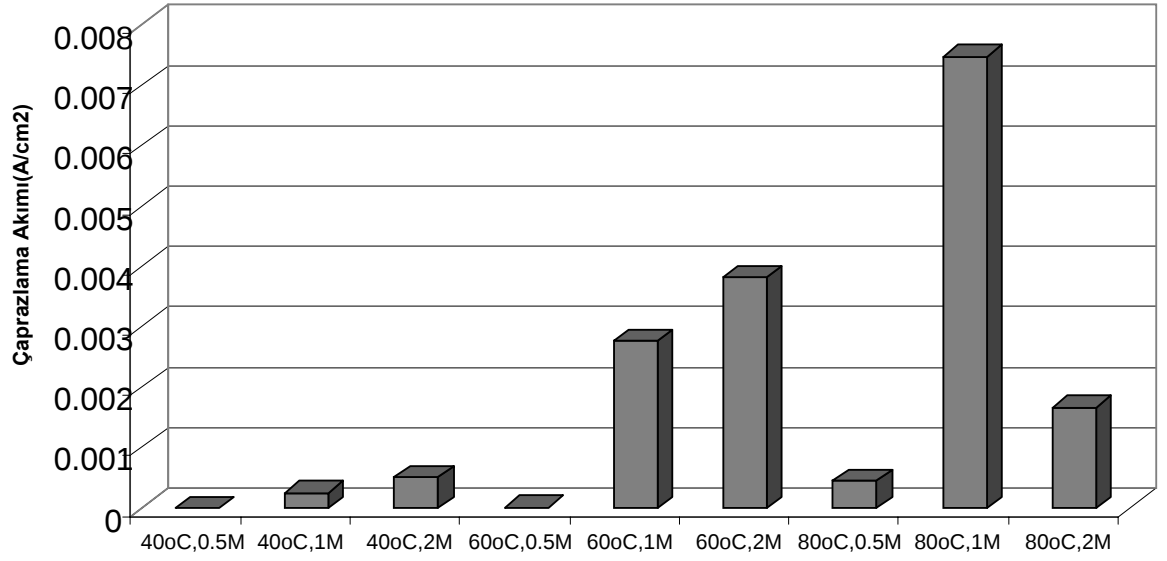
	40°C			60°C			80°C		
Parametre	0.5M	1M	2M	0.5M	1M	2M	0.5M	1M	2M
A(V)	0.404	0.577	0.528	0.516	0.563	0.551	0.549	0.579	0.528
R(Ohm)	3.01	4.53	4.53	3.33	4.03	4.53	4.53	5.03	5.04
$b_a(V/dec)$	0.014	0.017	0.023	0.020	0.024	0.0269	0.029	0.0096	0.021
$b_c(V/dec)$	0.0095	0.0097	0.017	0.006	0.018	0.024	0.022	0.047	0.029
$I_{\zeta aprazima}(A/cm^2)$	4.06×10^{-6}	2.55×10^{-4}	4.99×10^{-4}	1.183×10^{-5}	0.0026	0.0038	4.52×10^{-4}	0.0075	0.0017
$I_{lim}(A/cm^2)$	0.00276	0.0164	0.0227	0.0124	0.02648	0.0224	0.01295	0.01697	0.0307
$m_a(V/dec)$	0.374	0.667	0.523	0.44	0.404	0.538	0.646	0.0963	0.512

Eğer Çizelge 5.1'deki parametreler incelenirse anodik Tafel eğimi b_a ve kütle transferi aşırı gerilimi (m_a) nin 1 M 2-propanol konsantrasyonu için en düşük, 0.5 M 2-propanol konsantrasyonu ve 80°C hücre sıcaklığında en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Yani alkol yükseltgenmesi ve kütle transferi 1 M 2-propanol konsantrasyonunda en hızlıdır, bu da yüksek akım ve güç yoğunluklarına neden olmaktadır. Diğer taraftan alkol yükseltgenmesi ve kütle transfer hızları 0.5 M 2-propanol konsantrasyonunda düşük akım ve güç yoğunluklarına sebep olmaktadır. 40°C hücre sıcaklığında en yüksek pratik verime 1 M 2-propanol konsantrasyonunda (Şekil 5.3) ve en yüksek güç yoğunluğuna 1 M 2-propanol konsantrasyonunda (Şekil 5.1) ulaşılmıştır. 60°C hücre sıcaklığında en yüksek güç yoğunluğuna 1 M 2-propanol konsantrasyonunda ulaşılmıştır. (Şekil 5.1). Bu durum açık devre potansiyeli teriminin ($A(V)$) ve Çizelge 4.1.'deki sınırlayıcı akım yoğunluğunun en yüksek değeri ile açıklanabilir.

Çizelge 5.1'deki optimum parametreler gri ile boyanmıştır ve buradan görülmektedir ki, 1 M 2-propanol konsantrasyonu ve 80°C hücre sıcaklığı koşullarında açık devre maksimumdur, anodik aktivasyon ve kütle transferi aşırı gerilimi de minimumdur.

Açık devre akımı 40°C hücre sıcaklığı ve 0.5 M 2-propanol konsantrasyonu koşullarında minimumdur.

Çizelge 4.1'deki metanol yakıt hücresi için geçerli olan optimum koşullar ile Çizelge 5.1'deki 2-propanol yakıt hücresi için gerçekleşen optimum koşullar karşılaştırılırsa, 2-propanol yakıt hücresinde düşük sıcaklıklarda çaprazlama etkisinin minimize edildiği görülmektedir.



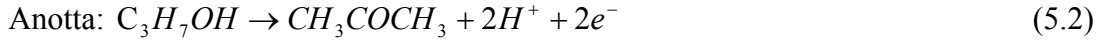
Şekil 5.4. 2-propanol yakıt hücresi için farklı çalışma koşullarındaki çaprazlama akımı değerleri

Şekil 5.4’de 2-propanol yakıt hücresinin açık devre potansiyelindeki çaprazlama akımının değişik çalışma koşullarındaki davranışları görülmektedir. Sabit çalışma sıcaklığında alkol konsantrasyonu yükseltildikçe çaprazlama akımı artmaktadır. Fakat 80°C çalışma sıcaklığında bu davranış gözlenmemektedir. Bu durumun doğrudan alkol yakıt hücresindeki Nafion membranın şişmesiyle bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Membranın şişmesi veya çözücünün yükselmesi alkol konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Oda sıcaklığında sabit bir 2-propanol mol kesrinde Nafion 117’nin çözücü yükselmesinin bir maksimum değere ulaştığı görülmüştür [24]. Bu yüzden 2 M 2-propanol konsantrasyonu ve 80°C hücre sıcaklığında elde edilen düşük çaprazlama akımlarının bir maksimumdan sonra yükselen alkolden dolayı çözücü yükselmesinin azalışına bağlı olduğu düşünülebilir.

2 M 2-propanol konsantrasyonunda alkol çaprazlaması sınırlanabildiğinden, daha düşük çaprazlama akımlarına da ulaşılabilir.

5.3. Açık Devre Potansiyeli

2-Propanol yakıt hücresinin açık devre potansiyelinin davranışını gözlemleyebilmek için öncelikle tersinir hücre potansiyelinin sıcaklığa bağılılığı Eş. 2.14, Eş. 2.15, Eş. 2.16 ile aşağıdaki Eş. 5.2, Eş. 5.3 ve Eş. 5.4 kullanılarak bulunmuştur.



Toplam hücre reaksiyonuna karşılık gelen denklem



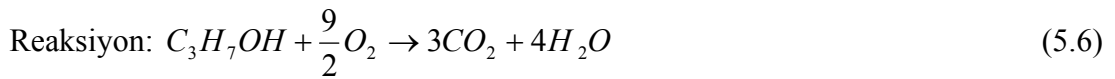
$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S_{rxn}^0}{nF} \quad (5.5)$$

Eş. 2.14, Eş. 2.15 ve Eş. 2.16 2-propanolün karbondioksit'e tamamen yükseltgenmesidir. Eş. 5.2, Eş. 5.3 ve Eş. 5.4 ise 2-propanolün asetona elektrokimyasal dehidrojenerasyonudur. Geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa teorik bağımlılığını tanımlamak için Eş. 2.18 ve Eş. 5.4 reaksiyonlarının standart entropi değişimleri her tepken ve ürünün kendi oluşum entropileri kullanılarak hesaplanmıştır [25, 26].

Faz değişiminin etkisini gözlemleyebilmek için geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa teorik bağımlılığı 2-propanol ve suyun farklı fazları için hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2. Ürün ve tepkenlerin standart oluşum entalpi ve entropileri

	ΔS_f	ΔH_f
$CO_2(g)$	213.79	-393520
$H_2O(g)$	188.84	-241830
$H_2O(s)$	69.95	-285830
$C_3H_7OH(g)$	333	-271100
$C_3H_7OH(s)$	180	-318200
CH_3COCH_3	200.4	-249400



Çizelge 5.3. Eş. 5.6 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyeli

	ΔS	ΔH	ΔG	E_0
Sıvı fazda su, sıvı fazda 2-propanol	741.17	-2005680	-2226549	-1.28184
Gaz fazda su, sıvı fazda 2-propanol	1216.73	-1829680	-2192266	-1.2621
Gaz fazda su, gaz fazda 2-propanol	1063.73	-1876780	-2193772	-1.26297

Çizelge 5.4. Eş. 5.6 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı

	$\frac{dE^0}{dT} = \frac{-\Delta S}{nF}$
Sıvı fazda su, sıvı fazda 2-propanol	0.000960065
Gaz fazda su, sıvı fazda 2-propanol	0.001576075
Gaz fazda su, gaz fazda 2-propanol	0.001377889

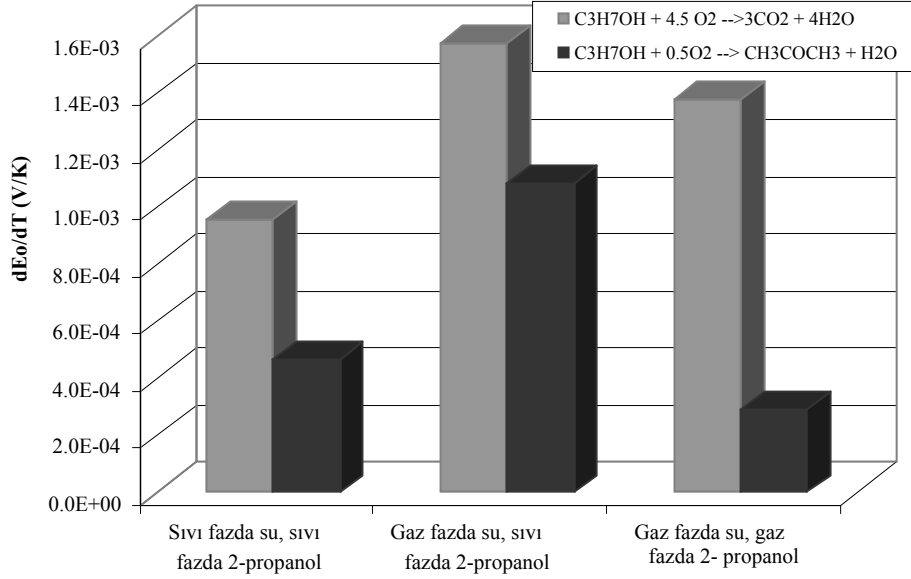


Çizelge 5.5. Eş. 5.7 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyeli

	ΔS	ΔH	ΔG	E_0
Sıvı fazda su, sıvı fazda 2-propanol	-62.65	-264130	-245460	-1.27182
Gaz fazda su, sıvı fazda 2-propanol	90.35	-217030	-243954	-1.26401
Gaz fazda su, gaz fazda 2-propanol	56.24	-220130	-236890	-1.22741

Çizelge 5.6. Eş. 5.7 için tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı

	$\frac{dE^0}{dT} = \frac{-\Delta S}{nF}$
Sıvı fazda su, sıvı fazda 2-propanol	0.000468135
Gaz fazda su, sıvı fazda 2-propanol	0.001084145
Gaz fazda su, gaz fazda 2-propanol	0.000291399

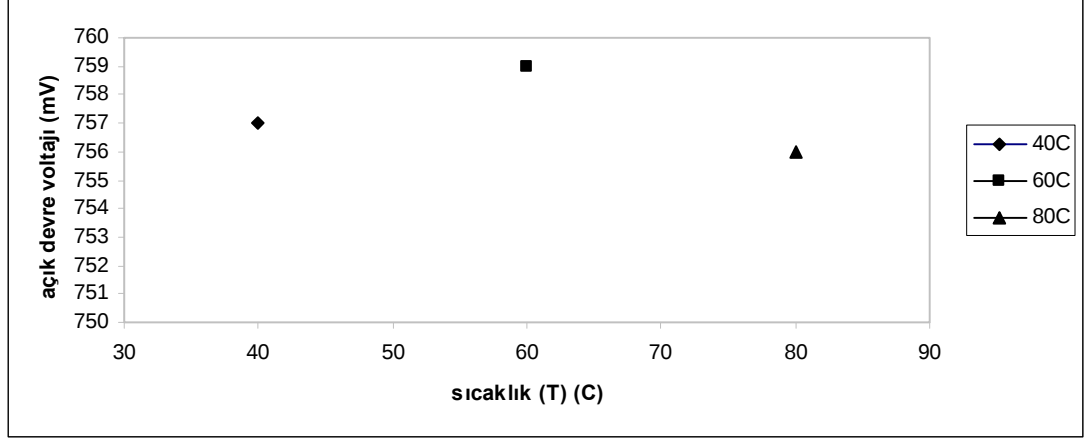


Şekil 5.5. Tepken ve ürünlerin farklı fazlarında geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı

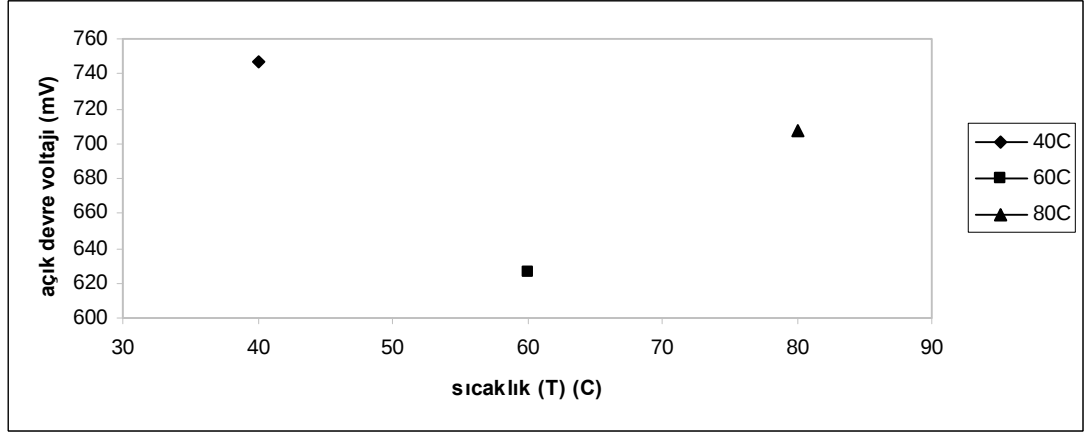
Eğer çaprazlama etkisi ihmal edilirse geri dönüşümlü hücre potansiyelinin sıcaklıkla arttığı Şekil 5.5’den görülmektedir. Örneğin sıvı fazda 2-propanol beslenen ve sıvı fazda su üreten bir yakıt hücresi için hücre sıcaklığındaki her 10 K artış hücre potansiyelinde de 10 mV artışa karşılık gelmektedir [25].

Açık devre voltajına sıcaklığın ve 2-propanol konsantrasyonunun etkisini gözlemleyebilmek için yakıt hücresi en az 5 dakika sıfır akım yoğunluğunda tutulmuştur. Bu şekilde açık devre voltajı kararlı hale gelmiştir.

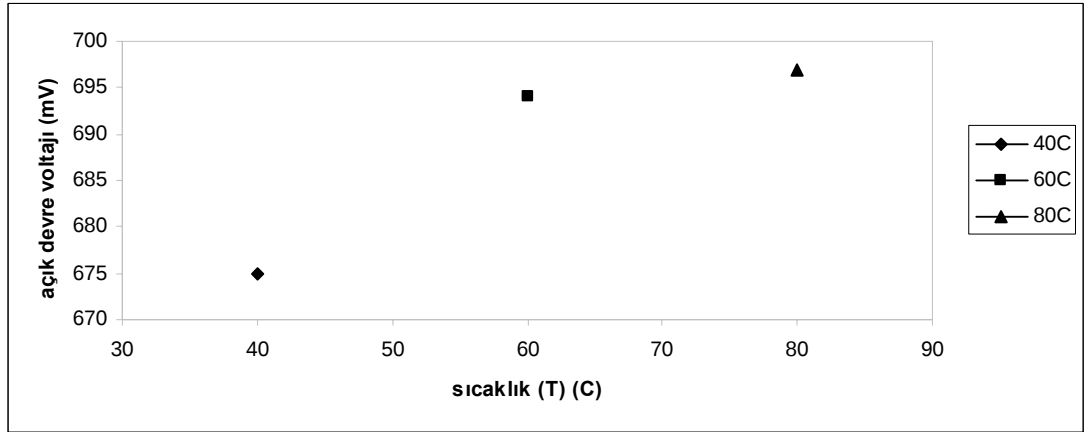
Farklı alkol konsantrasyonlarında açık devre potansiyeline sıcaklığın etkisi tutarsızlıklar göstermektedir.



(a)



(b)



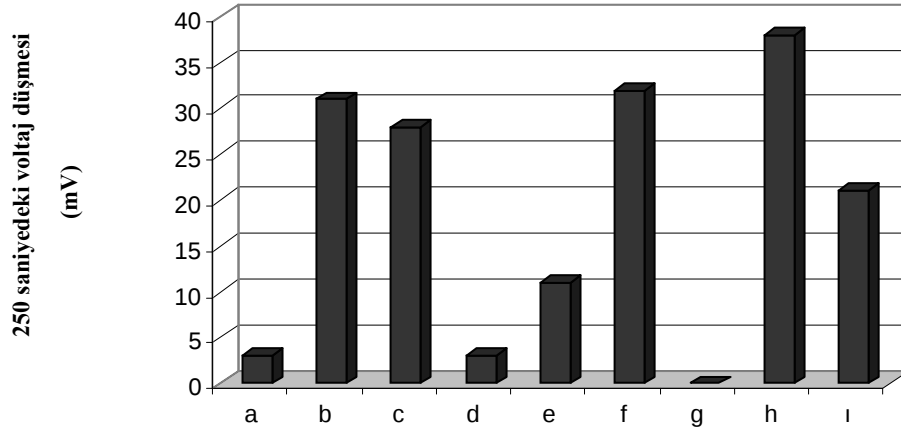
(c)

Şekil 5.6. Değişik alkol konsantrasyonlarında çalışma sıcaklığının açık devre voltajına etkisi. (a):0.5 M, (b):1 M, (c):2 M

Şekil 5.6’da görüldüğü gibi 0.5 M ve 2 M 2-propanol alkol konsantrasyonlarında açık devre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı görülmemektedir. Bu da açık devre potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığını etkileyen başka faktörler olduğu anlamına gelmektedir. Bu faktörlerden biri de çaprazlama etkisi olabilir.

5.4. Sabit Yüklemede Voltaj Düşmesi

2-Propanol yakıt hücrelerinde genel olarak yüksek akım yoğunluğunda anot yüzeyinin hızlı zehirlenmesinden dolayı 300 saniyelik zaman diliminde hızlı voltaj düşmeleri görülmektedir. Yani, yüksek akım yoğunluklarında kısa çalışma sürelerinde zehirlenme etkisi görülmektedir [24]. Anodun zehirlenmesi 2-propanolün elektrokimyasal olarak yükseltgenmesinden veya asetona dehidrojenasyonundan kaynaklanabilir. 100 mA/cm²’den düşük akım yoğunluklarında dehidrojenerasyon reaksiyonu baskındır. Dehidrojenerasyondan sonra yayılan H₂ gazı elektro-yükseltgenmeyle tükenir. Düşük potansiyellerde 2-propanolün asetona elektrokimyasal yükseltgenmesi baskındır. Bu yüzden membran/anot arayüzeyinde aseton birikmesi voltaj kaybını doğurur ve bu da kütle transferi direnci oluşturur [14].



Şekil 5.7. Farklı çalışma şartları için 250 saniyedeki voltaj düşmesi

a: T:40°C, Konsantrasyon:0.5 M, Akım Yükleme:13.5 mA

b: T:40°C, Konsantrasyon:1 M, Akım Yükleme:43.5 mA

c: T:40°C, Konsantrasyon:2 M, Akım Yükleme:67 mA

d: T:60°C, Konsantrasyon:0.5 M, Akım Yükleme:38.5 mA

e: T:60°C, Konsantrasyon:1 M, Akım Yükleme:48.5 mA

f: T:60°C, Konsantrasyon:2 M, Akım Yükleme:69.5 mA

g: T:80°C, Konsantrasyon:0.5 M, Akım Yükleme:44.5 mA

h: T:80°C, Konsantrasyon:1 M, Akım Yükleme:64 mA

i: T:80°C, Konsantrasyon:2 M, Akım Yükleme:80.5 mA

250 saniyedeki voltaj düşüşleri incelenirse en kararlı yakıt hücresi performansına 0.5 M alkol konsantrasyonunda ulaşıldığı görülmektedir. (Şekil 5.7) Ayrıca Şekil 5.7'den 60°C hücre sıcaklığı ve 2 M 2-propanol konsantrasyonu ile 80°C hücre sıcaklığı ve 1 M 2-propanol konsantrasyonu şartlarında anodun zehirlenmesi daha fazla olduğundan yakıt hücresinin verimli olarak çalışmayacağı da söylenebilir.

6. SONUÇLAR

2-propanol yakıt hücresinin metanol yakıt hücrelerine göre daha yüksek açık devre potansiyellerine ve daha düşük çaprazlama akımlarına sahip olduğu görülmektedir.

2-Propanol yakıt hücrelerinde yüksek akım yoğunluklarında kısa çalışma sürelerinde zehirlenme etkisi görülmektedir. Anodun zehirlenmesi 2-propanolün elektrokimyasal olarak yükseltgenmesinden veya asetona dehidrojenasyonundan kaynaklanmaktadır. 100 mA/cm^2 'den düşük akım yoğunluklarında dehidrojenerasyon reaksiyonu baskındır. Dehidrojenerasyondan sonra yayılan H_2 gazı elektro-yükseltgenmeyle tükenmektedir. Düşük potansiyellerde 2-propanolün asetona elektrokimyasal yükseltgenmesi baskındır. Bu yüzden membran/anot arayüzeyinde aseton birikmesi voltaj kaybını doğurmaktadır ve bu da kütle transferi direnci oluşturmaktadır.

1 M 2-propanol konsantrasyonu ve 80°C hücre sıcaklığı koşullarında 2-propanol yakıt hücresi en yüksek performansa sahip olmaktadır. Açık devre voltajı maksimum, anodik aktivasyon ve kütle transferi aşırı gerilimleri de minimum seviyededir.

1 M ve 2 M 2-propanol konsantrasyonlarında hücre maksimum akım çekerken hücre voltajı zamanla azalmıştır. Bu durum katalizör yüzeyi üzerindeki kirletici ürünlerin varlığından kaynaklanmıştır. Yakıt hücresinin çalışması boyunca olumsuz yönde etkiye yol açan ürünler katalizör yüzeyinde birikmiş ve çalışma sonunda biriken ürünler katalizör yüzeyini büyük oranda örtmüştür. Bu nedenle hücrenin voltaj değerinde düşüş gözlenmiştir. 0.5 M 2-propanol konsantrasyonunda bu durum gözlenmemiştir. Dolayısıyla ortaya çıkan kirletici ürünlerin etkisinin düşük 2-propanol konsantrasyonlarında daha az olduğu sonucuna varılabilir.

0.5 M 2-propanol konsantrasyonu ve 40°C hücre sıcaklığında çaprazlama akımının değeri minimumdur.

Eğer hücre maksimum güç yoğunluğunda çalıştırılırsa, en yüksek pratik verime 60°C hücre sıcaklığı ve 2 M 2-propanol konsantrasyonunda ulaşmaktadır.

Parametre analizi göstermektedir ki, doğrudan 2-propanol yakıt hücresi metanol yakıt hücrelerine göre daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir.

Yukarıda sayılan avantajlarına rağmen bir doğrudan alkol yakıt hücresinde yakıt olarak 2-propanol kullanılması düşük reaksiyon hızı ve aseton gibi ara ürünlerin zehirlmesi nedeniyle sınırlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Hacettepe Üniversitesi, “Yakıt Pilleri”
<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.html> (2008).
2. Yıldız Ö., “Platin içermeyen ikili geçiş metallerinin doğrudan etanol yakıt hücresinde uygulanma potansiyellerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1 (2009).
3. Qi Z., Kaufman A., “Performance of 2-propanol in direct-oxidation fuel cells”, **Journal of Power Sources**, 112 : 121-129 (2002).
4. Wang J., Wasmus S., Savinell R.F., “Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 2-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell”, **Journal of Electrochemical Society**, 142 : 4218-4224 (1995).
5. Markiewicz M.E.P., Hebert D.M., Bergens S., “Electro-oxidation of 2-propanol on platinum in alkaline electrolytes”, **Journal of Power Sources**, 161(2): 761-767 (2006).
6. İnternet: Smithsonian National Museum of American History, “Collecting the history of fuel cells”
<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm> (2005).
7. İnternet: Fuelcellworks: types of fuel cells, fuelcellwork news and information portal, <http://fuelcellworks.com/Typesoffuelcells.html> (2003).
8. İnternet: ECN: Fuel cell types, Energy Research Centre of The Netherlands,
<http://www.ecn.nl/bct/fuelcellinfo/fuelcelltypes.en.html> (2006).
9. Tsiakaras P., Maragou V., Song S., “How far are direct alcohol fuel cells from our energy future”, **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, 4: 203-209 (2006).
10. Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau C., Leger J-M., “Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells”, **Journal of Power Sources**, 105: 283-296 (2002).
11. Rodrigues I., De Souza J., Pastor E., Nart F., “Cleavage of the C-C bond during the electrooxidation of 1-propanol and 2-propanol: Effect of the Pt morphology and of codeposited Ru”, **Langmuir**, 13: 6829-6835 (1997).
12. Qi Z., Hollett M., Attia A., Kaufman A., “Low temperature direct 2-propanol fuel cells”, **Electrochemical and Solid-State Letters**, 5 : A129- A130 (2002).

13. Qi Z., Kaufman A., “Performance of 2-propanol in direct-oxidation fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 112 : 121-129 (2002).
14. Qi Z., Kaufman A., “Liquid feed direct oxidation fuel cells using neat 2-propanol as fuel”, *Journal of Power Sources*, 118 : 54–60 (2003).
15. Bergens S.H., Cao D., “A direct 2-propanol polymer electrolyte fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 124 : 12–17 (2003).
16. Bergens S., Markiewicz M., “A liquid electrolyte alkaline direct 2-propanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 195: 7196-7201 (2010).
17. Barbir F., “PEM Fuel Cells: Theory and Practice 1st Edition”, *Elsevier Academic Press*, London, 17-29, (2005).
18. Simader G., Kordesch K., “Fuel Cells and Their Applications 1st Edition”, *VCH Publishers*, New York, 269-278 (1996).
19. Aktaş Ü., “Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere polistiren bazlı membran sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-29 (2005).
20. Tu H.-C., Wang Y.-Y., Wan C.-C., Hseuh K.-L., “Semi-empirical model to elucidate the effect of methanol crossover on direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 159 : 1105-1114 (2006).
21. Argyropoulos P., Scott K., Shukla A.K., Jackson C., “A semi-empirical model of the direct methanol fuel cell performance Part I. Model development and verification”, *Journal of Power Sources*, 123: 190–199 (2003).
22. Scott K., Jackson C., Argyropoulos P., “A semi empirical model of the direct methanol fuel cell Part II. Parametric analysis”, *Journal of Power Sources*, 161: 885-892 (2006).
23. Kim T.H., Bae Y.C., “A semi-empirical cell voltage model for the direct methanol fuel cell: the methanol crossover effect”, *Polymer* , 46 : 6494-6499 (2005).
24. Saarinen V., Kreuer K.D, Schuster M., Merkle R., “On the swelling properties of proton conducting membranes for direct methanol fuel cells”, *Solid State Inics*, 178 : 533-537 (2007).
25. İnternet: Thermochemical Data, NIST Chemistry WebBook
<http://www.nist.gov/index.html> (2008).

26. Science Applications International Corporation developed for the National Energy Technology Laboratory, Office of Fossil Energy, "Fuel cell Handbook(5th Edition)", **EG&G Services; Parsons, Inc;** U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, (2000).
27. Internet: http://en.wikipedia.org/wiki/Butler-Volmer_equation

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALEMDAR, Ezgi
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 17.10.1985 Kırklareli
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 279 54 29
 e-mail : ezgioztrk@gmail.com.

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2007
Lise	Lüleburgaz Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi Yıl

Yer

Görev

2009-	T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Teftiş Kurulu Başkanlığı	İş Müfettişi Yardımcısı
-------	--	-------------------------

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Tapan, N.A., Öztürk, E., "Performance analysis for 2-propanol and direct methanol fuel cells based on Pt containing anode electrocatalysts" Turkish Journal of Chemistry, 33: 487-499, 2009.

Hobiler

Doğa gezileri, kitap okumak