

**YAKIT HÜCRELERİNDE METANOLDEN ELEKTROKATALİTİK
HİDROJEN ÜRETİMİ**

Şafak DOĞU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2008
ANKARA**

Şafak DOĞU tarafından hazırlanan YAKIT HÜCRELERİNDE METANOLDEN ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

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

Prof. Dr. B. Zühtü UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. M. Levent AKSU

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Ö. Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih : 8 / 10 / 2008

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Şafak DOĞU

YAKIT HÜCRELERİNDE METANOLDEN ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Şafak DOĞU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2008

ÖZET

Araştırmada yüksek hidrojen saflığı isteyen sistemlere; bu ihtiyacı karşılamak ve enerji verimliliğini artırmak amacıyla, yakıt hücrelerinde elektrokatalitik olarak hidrojen üretimi incelenmiştir. Yakıt hücrelerinin günümüzde en yaygın biçimde araştırılan alternatif enerji dönüşüm ekipmanları olduğu düşünülürse yakıt kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve depolama seçeneklerinin artırılmasının ne denli önem taşıdığı anlaşılabılır.

Hidrojen yakıtı ile çalışan yakıt hücreleri için en önemli sorun, hidrojenin depolanması ve üretim maliyetinin düşürülmesi; bu sayede toplam enerji dönüşüm veriminin artırılmasıdır. Bu çalışmada yakıt hücrelerinin yüksek enerji verimliliğinden yararlanılarak hidrojenin organik kaynaklı metanolden üretimi araştırılmıştır. Aynı zamanda hidrojen ihtiyacının yerinde üretim sayesinde giderilerek depolama ve transfer zorlukları aşılabilmektedir. Bu sayede, uygulamalarda karşılaşılan doğrudan metanollü yakıt hücresi (direct methanol fuel cell – DMFC) ve proton değiştirici membranlı (proton exchange membrane – PEM) yakıt hücrelerinin işletme sınırlamalarından kaçınılması amaçlanmıştır.

Çalışmada seçilen metanol-su karışımının reform reaksiyonları elektrokatalitik olarak gerçekleştirilmiş ve üretim safsızlığı, hızı ve verimi incelenmiştir. Elektrokatalitik yakıt reformasyon hücresinin optimum çalışma koşullarını belirlemek üzere elektrokatalizör bileşimi, yakıt derişimi ve akım yoğunluğu parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Çeşitli yakıt bileşimlerinde yapılan denemelerde en iyi dönüşüm şartlarının % 60 – 70 h/h metanol içeriğine sahip yakıt bileşiminde elde edildiği saptanmıştır. Metanol elektrooksidasyonu için, dönüşümlü voltametri analizleri yapılarak deneysel ayrışma gerilimi asidik ortamda 0,4 – 0,6 V arasında bulunmuştur.

Tek hücreli, sürekli akışlı yakıt hücresi imalatı yapılarak anot ve katot katalizörü için %10 a/a Pt/C, %99,9 a/a Ni ve %99,9 a/a Pt tozlar kullanılmıştır. Bu hücre ile yapılan denemelerde 0,7-0,8 V değerlerinde, analiz değerlerinin yaklaşık % 20 – 25 üzerinde, gerilim uygulanarak yüksek saflıkta hidrojen gazı üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca elektrokatalizör malzemeleri içerisinde 400 mA akım şiddeti ve görünür yüzey alanı başına 4 mg/cm² katalizör yüklemesinde, katalitik etkinliğin sırasıyla; Pt (% 99,9 a/a) > Ni (% 99,9 a/a) > Pt/C (% 10 a/a) şeklinde azalma gösterdiği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler : Yakıt hücresi, Reformasyon, Metanol, Elektrooksidasyon
Sayfa Adedi : 87
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER

ELECTROCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION FROM METHANOL USING FUEL CELLS

(M. Sc. Thesis)

Şafak DOĞU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
OCTOBER 2008**

ABSTRACT

In this study, in order to supply hydrogen gas to the devices such as mobile fuel derived batteries which need pure hydrogen gas and to reach higher overall energy conversion efficiency in this applications, the electrocatalytic production of hydrogen in fuel cells has been investigated. Considering the fuel cells as the most preferable research subject and most promised fuel to energy conversion devices, fuel types and storage facilities must be diversified and improved using alternative methods. These kind of researches are significantly important for our future energy supplying scenario.

The most important problem of fuel cells using hydrogen as a fuel source is to store desired hydrogen in appropriate volume and convert energy efficiently. In this way, efficiency and cost of the overall energy conversion can be reduced to an acceptable level. In this study, efficient fuel cell applications for hydrogen production via electro-oxidation of methanol-water solution have been investigated. At the same time, the storage handicap and the high cost of production will be eliminated. Therefore, it is aimed to overcome the limitations of direct methanol fuel cell (DMFC) and proton exchange membrane (PEM) fuel cell operations is this research.

Methanol-water solution have been used as a fuel source of electrocatalytic reforming reaction and then the purity of product gas, efficiency and rate of reaction were investigated. To optimize the operation conditions of the methanol reformation cell; electro-catalyst material, concentration of methanol and current density were studied as experimental parameters. The optimum concentration of methanol was found between 60 – 70 % (v/v) and the dissociation potentials of methanol oxidation reactions were determined in between 0.4 – 0.6 V using cyclic voltammetry (CV) measurement in acidic media.

In designing and constructing a single reformer cell and current collectors, 10 %wt. Pt/C, 99,9 %wt. Ni ve 99,9 %wt. Pt powders were used as anode and cathode materials when manufacturing each membrane electrode assembly. In these experiments, hydrogen production was performed at 0.7 – 0.8 V potential differences which were 20 – 25% higher potentials obtained in voltammetric measurements. The catalytic activities of electrode materials were determined in the order of Pt (99,9 %, wt) > Ni (99,9 %, wt) > Pt/C (10 %, wt) by applying 400 mA current density and using 4mg/cm² catalyst deposits per apparent electrode area.

Science code	: 912.1.038
Key word	: Fuel cell, Reformation, Methanol, Electrooxidation
Page number	: 87
Advisor	: Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, değerli yardım ve katkılarından dolayı danışmanım, Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER'e ve üniversite eğitimim boyunca beni aydınlatan ve yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca laboratuvar çalışmalarında eşsiz deneyimlerinden ve yardımlarından faydalandığım Doç. Dr. Ö. Murat DOĞAN, Yrd. Doç. Dr. Timur AYDEMİR, doktora öğrencisi A. Elif SANLI, Araş. Gör. İlknur KAYACAN, laboratuvar olanakları ile bana yardımcı olan Prof. Dr. M. Levent Aksu ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, tez çalışmam boyunca vazgeçilmez eleştiri ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili arkadaşım Gökçe KÜÇÜKAYAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma, K120470-33 2003 nolu DPT projesinin desteği ile yürütülmüştür.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROKİMYASAL TEMEL	2
2.2. Elektrokimyasal Tepkimeler	3
2.3. Elektrokimyasal ve Termal Tepkimeler Arasındaki Farklılıklar .	3
2.4. Ara Yüzlerdeki Elektriksel Potansiyel ve Elektriksel Çift Katman teorisi	4
2.5. Elektrokimyasal Kinetik	6
2.6. Elektroliz yasaları	8
2.7. Yakıt Hücrelerinde Elektrolitik İşlemler	15
2.8. Elektrokatalizörler ve Heterojen Reaksiyon Kinetiği	17
2.9. Organik Moleküllerin Elektrokatalitik Oksidasyon Mekanizmaları	18
2.10. Metanolün Disosiyatif Adsorpsiyonu ve Reforming Reaksiyon mekanizması	19
2.11. Metallerin anodik yüzey oksit tabakaları	23

	Sayfa
2.11.1. Pt ve benzeri soy metallerin yüzey oksit film yapıları	23
2.11.2. Ni ve benzeri soy olmayan metallerin yüzey oksit film yapıları	25
2.12. Metanol ve diğer organik alkollerin elektrokimyasal oksidasyonu	25
2.13. Enerji Verimliliği Hesaplamaları	26
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	27
3.1. Metanol Oksidasyon Reaksiyonları için Katalizör Araştırması	27
3.1.1. DDM Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler.....	28
3.1.2. SRM Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler	29
3.1.3. POM Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler	30
3.1.4. DDM Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler	31
3.1.5. HPE Mekanizması	31
4. DENEYSEL	37
4.1. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV) yöntemi	37
4.2. Gaz Kromatografı (GC) analiz yöntemi	38
4.3. DeneySEL Düzenek	39
4.4. Kullanılan Malzemeler	43
4.5. Yöntem	45
4.6. Membran Elektrot Bileşkesi (<i>Membrane Electrode Assembly-MEA</i>) hazırlama süreci	47
4.7. Deney Süreci ve Analizler	48
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	50

	Sayfa
6. SONUÇLAR ve YORUM	67
6.1. Maliyet Analizi	68
7. ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	70
EKLER SAYFASI	78
EK-1 Harcanan elektriksel enerji ve güç hesaplaması	79
EK-2 Ortalama hücre potansiyeli hesaplaması	82
EK-3 Ortalama Argon (taşıyıcı gaz) debisi hesaplaması	83
EK-4 Verim parametresinin hesaplanması	84
EK-5 Normalize edilmiş üretim hızları ve buna bağlı maliyet hesaplaması	85
ÖZGEÇMİŞ	86

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Ni (% 99,9 a/a) ve Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü için katot çıkışının, taşıyıcı harici, hidrojen gazı bileşen kesirleri	55
Çizelge 5.2. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin hesaplanan performans sonuçları	62
Çizelge 5.3. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin ölçülen performans sonuçları	62
Çizelge 5.4. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin hesaplanan performans sonuçları	63
Çizelge 5.5. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin ölçülen performans sonuçları	63
Çizelge 5.6. Pt/C (% 10 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin hesaplanan performans sonuçları	64
Çizelge 5.7. Pt/C (% 10 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin ölçülen performans sonuçları	64
Çizelge 5.8. Belirlenen reformasyon verimlilik kriterine göre farklı elektrokatalizörlerin karşılaştırılması	65
Çizelge 6.1. Reformer hücrelerinin imalat maliyeti analiz tablosu.	69
Çizelge 6.2. Reformer hücrenin işletme maliyet kalemlerinin birim fiyatları.	70
Çizelge 6.3. Farklı elektrot malzemesi kullanılan reformer hücrelerin işletme ve imalat maliyetleri(işletme koşulları: %60 metanol, 400mA).	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen çift tabakanın elektrot potansiyeline etkisini gösteren şematik gösterim	6
Şekil 2.2. Elektrolitik sistemlerde potansiyel farkının oluşumunu gösteren şematik gösterim	9
Şekil 2.3. Genel elektrokimyasal yüzey tepkimelerinde kütle transfer mekanizmalarının gösterimi	18
Şekil 2.4. Nikel ve Platin elektrotlar için Pourbaix diyagramları	22
Şekil 4.1. CV analizinde uygulanan potansiyostatik yöntemin zamana bağlı şematik grafiği (a) ve elde edilen örnek bir dönüşümlü voltamogram (b)	37
Şekil 4.2. Hücre bloklarının “AutoCAD” çizimi	40
Şekil 4.3. Reformer hücresi için tasarlanan akım toplayıcı levhalarının “AutoCAD” çizimi	40
Şekil 4.4. Reformer hücresinin çalışma koşulları ve mekanizmasını gösteren şematik çizim	41
Şekil 4.5. Poli sülfonatlanmış membran malzemesinde suyun elektro-ozmotik sürüklenmesi üzerine λ değerinin etkisini gösteren şematik çizim ...	42
Şekil 4.6. Reformer hücresinde görülen elektro ozmotik sürüklenme olayının şematik gösterimi	42
Şekil 4.7. Yakıt hücrelerinde görülen metanolün membrandan geçiş mekanizmaları	43
Şekil 5.1. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi ile Pt elektrot kullanılarak yapılan CV analizi (kör numune)	51

Şekil	Sayfa
Şekil 5.2. 3 M Metanol çözeltisinin 0,1 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit varlığında Pt elektrot ile çekilen bir dönüşümlü voltamogramı (CV) (tarama hızı: 50mV/s)	51
Şekil 5.3. 0,5M H ₂ SO ₄ ve 1M CH ₃ OH çözeltisi ile Wu ve arkadaşları tarafından alınan dönüşümlü voltamogramlar [36].	52
Şekil 5.4. 3 M Metanol çözeltisinin 0,1 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit varlığında Pt elektrot ile çekilen 100 dönüşümlü voltamogramı (CV) (tarama hızı: 50mV/s)	52
Şekil 5.5. Katot çıkış gazının analiz edildiği GC cihazının örnek bir analiz grafiği	54
Şekil 5.6. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen anot yarı hücresi birikim gazının, taşıyıcı harici, bileşen kesirleri	56
Şekil 5.7. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen anot yarı hücresi birikim gazının bileşen derişimleri	57
Şekil 5.8. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin akım – voltaj karakteristiği	58
Şekil 5.9. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin performans değerleri	59
Şekil 5.10. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen katot egzoz gazının, taşıyıcı harici, hidrojen gazı bileşen kesirleri.....	59
Şekil 5.11. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin akım – voltaj karakteristiği	60
Şekil 5.12. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin performans değerler	61
Şekil 5.13. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen katot egzoz gazının, taşıyıcı harici, hidrojen gazı bileşen kesirleri	61

Şekil	Sayfa
Şekil 5.14. Farklı elektrokatalizörlerden oluşan reformer hücresine 400 mA akım şiddeti uygulanarak elde edilen verimlilik değerleri	65
Şekil 6.1. Hidrojen üretim hızlarına göre normalize edilmiş işletme süresince reformer hücrenin toplam maliyet değişimi	71

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Pt yüzeyinde oluşan yeniden düzenlenme prosesi	24
Resim 4.1. Reformer egsoz gazlarının analizinde kullanılan SRI 310C model GC cihazı	38
Resim 4.2. Yakıt reformasyon hücresi resmi	45
Resim 4.3. Deney sisteminin görünüşü	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Yüzey alanı, cm ²
$C/\bar{C}$	Anlık / Ortalama Derişim, h/h
C_o	Açık devre yüzey derişimi
C_i	Kapalı devre yüzey derişimi
C	Kapasitans
D	Kütlesel taşınım sabiti, m ² /s
$F/\bar{F}$	Anlık / Ortalama Hacimsel akı, ml/dk
F	Faraday sabiti
ΔH_η^I	Aşırı gerilimden kaynaklanan aktivasyon enerjisi farkı
H_o^I	İdeal aktivasyon enerjisi
H	Entalpi, j/mol
I	Akım, A
I_d	Maksimum difüzlenme akımı, A
l	Ara faz kalınlığı
N_i	Kütlesel akı, mol/m ² s
n	elektron sayısı
R	Elektriksel direnç, ohm
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık, K
t	Zaman, s
U	Toplam gerilim
U_k	Maksimum kutuplanma gerilimi, V
W	İndirgenen/yükseltgenen kütle, g
W_e	Elektriksel eşdeğer kütle, g
z	Değerlik

Q	Isıl enerji
q^α	Yük birikimi
$V_{e, hücre}$	Teorik hücre potansiyeli
$V_{e, 1/2}$	Elektrot yarı hücre potansiyeli
V_i	Gerçek hücre potansiyeli
V, E	Potansiyel farkı
α	Aşırı pot. – Aktivasyon enerjisi ilişkisi orantı sabiti
ε	Elektrot potansiyeli, V
ε_0	İdeal elektrot potansiyeli
ε_{dk}	Derişim kutuplanması potansiyel farkı
$\varepsilon_{A/K}$	Anot / Katot ideal yarı hücre potansiyeli
$\varepsilon'_{A/K}$	Anot / Katot deneysel yarı hücre potansiyeli
λ	Sülfonat grubu zincir uzunluğu
η	Verim, %
$\eta_{a/k}$	Anot / Katot yarı hücre aşırı potansiyeli
$\Delta\eta$	Toplam aşırı potansiyel

Kısaltmalar Açıklama

CAD	Bilgisayar destekli çizim (Computer aiding drawing)
CNC	Bilgisayar sayısal kontrollü (Computer numerical control)
CV	Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry)
DDM	Doğrudan metanol ayrışması (Direct decomposition of methanol)
DME	Dimetil eter
DMFC	Doğrudan metanollü yakıt hücresi (Direct methanol fuel cell)
DMM	Dimetoksi metan
DPT	Devlet planlama teşkilatı
GC	Gaz kromatografi (Gas Chromatography)
GDL	Gaz difüzyon tabakası (Gas diffusion layer)
HCS	İçi boş karbon küre (Hollow carbon sphere)

Kısaltmalar	Açıklama
HPE	Elektroliz ile hidrojen üretimi (Hydrogen production via electrolysis)
OSRM	Metanolün oksidatif buhar reformasyonu (Oxidative steam reforming of methanol)
PEFC	Polimer elektrolitli yakıt hücresi (Polymer electrolyte fuel cell)
PEM	Proton değiştirici membran (Proton exchange membrane)
POM	Metanolün kısmi oksidasyonu (Partial oksidation of methanol)
SRM	Metanolün buhar reformasyonu (Steam reforming of methanol)
TCD	Termal iletkenlik dedektörü (Thermal conductivity detector)

1. GİRİŞ

Dünyanın enerji ihtiyacı büyük oranda petrol ve kömür başta olmak üzere fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu yakıtlardan faydalanılırken kullanılan teknolojiler uzun yıllardan beri var olmakla birlikte çevreye olan zararları bugün geline ölçekte yadsınamayacak boyutlara ulaşmıştır. Ayrıca bu kaynakların görünen rezervleri en iyi ihtimalle petrol için 70 yıl, kömür için de 250 yıl sonra tükenecek boyuttur. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile birlikte bunların verimli bir şekilde kullanımı ve depolanması artık kaçınılmaz olmuştur. Buna bağlı olarak alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelik çalışmalar dünya çapında ilgi görmektedir.

Bu çalışmaların merkezinde şu anki teknolojinin dayandığı yanma reaksiyonları ve ısı çevrimleri yerine geliştirilen yüksek verimliliği açısından en önemli alternatif olarak elektrokimyasal süreçler yer almaktadır. Elektrokimyasal temellere dayanan yakıt pilleri uzun yıllardır araştırılmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılmasıyla ve dolayısıyla enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilirliği açısından hidrojene dayalı sistemler önem kazanmıştır. Bu bağlamda alternatif kaynaklardan elde edilecek enerji ile hidrojenin üretimi, teknoloji altyapısı açısından öne çıkan bir basamaktır.

Elektrik üretiminin ucuz, çevre dostu ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi ve hidrojen elde etmek üzere yeni kaynaklar ve süreçler geliştirildikçe elektroliz yöntemiyle hidrojen üretilmesi önem kazanmaktadır. Günümüzde belli başlı elektrolitik hidrojen üretim yöntemlerindeki araştırmalar; Fotoliz, Proton değişim membranlı, Katı oksitli ve organik kaynaklı elektroliz süreçlerinde yoğunlaşmaktadır.

2. ELEKTROKİMYASAL TEMEL

Elektrokimya, 1876'da Luigi Galvani'nin yaptığı bir deneyden sonra bilim dalı olarak kendisini göstermeğe başlamıştır. Ondokuzuncu yüzyılın ilk yarısında, H. Davy ve M. Faraday elektroliz olaylarını incelemişlerdir. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru S. Arrhenius'un *elektrolitik ayrışma kuramı* ve W. Nernst'in *elektrot olaylarının termodinamiği* üzerindeki çalışmalarıyla elektrokimya hızlı bir gelişim sürecine girmiştir. Arrhenius kuramı 1923'de P. Debye ve E. Hückel tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde, aşırı potansiyel, korozyon, elektrokaplama, piller, v.b. gibi konuları inceleyen *elektrokimyasal kinetik* de hızlı bir gelişme göstermektedir.

Modern elektrokimya, elektrikli ara fazlardaki elektron alışverişinden doğan elektrokimyasal olayların incelenmesiyle uğraşan bilim dalı olarak tanımlanabilir. Birbirine bitişik, fakat biri elektronlar diğeri iyonlar içeren iki ayrı fazın arasında, fazların ikisine de değen ve kalınlığı sıfır olduğu varsayılan kuramsal bir yüzey düşünülebilir. Böyle bir yüzeye *ara yüz* denir. Ara yüz katı bir faz ile sıvı bir faz arasında düşünülebileceği gibi, katı ile gaz, iki ayrı katı faz v.b. arasında da düşünülebilir. Ara yüz gerçekte var olamaz. Çünkü, bitişik iki faz az yada çok birbirine karışır. Bir fazdan diğerine geçiş birden ve kesinlikle değil, yavaş ve sürekli değişimlerle olur. Değişmelerin yer aldığı bölgenin kalınlığı sıfır olamaz. Bu üç boyutlu bölge kuramsal ara yüzeyden ayrılması için *ara faz* diye adlandırılır.

Ara fazlarda meydana gelen olaylar, hemen hemen bütün doğal sistemler için büyük bir önem taşır. Dolayısıyla bu olayları inceleyen elektrokimyanın öbür bilim dallarıyla yakın bir ilişki içinde bulunması kaçınılmazdır.

2.2. Elektrokimyasal Tepkimeler

Hemen bütün ara yüzler kendiliğinden elektrikle yüklenir ve bu yüklenme bir denge durumuna erişilinceye kadar devam eder. Dengeyi bozmak için metal katmanına bir elektron kaynağından yeni elektronlar gönderebiliriz. Bu elektronlar ara faza

geçecekler ve çözeltideki artı “+” yüklü iyonlarla birleşerek onları indirgeyeceklerdir.

Böylece elektrik akımı göndererek bir kimyasal tepkime oluşturmuş oluyoruz. Bu tepkime dış elektron kaynağından yeni elektronlar sağlandığı ve çözeltide bu iyonlarla birleşecek katyon bulunduğu sürece devam eder. Elektron sağlama hızı artırılırsa tepkime de hızlanır. Elektron akımı kesildiğinde tepkime durur.

Bu olay diğer kimyasal tepkimelerden farklıdır. Bir elektrik akımı, yani, denetlenen, yönelmiş bir elektron hareketi madde ile etkileştiriliyor ve yeni ürünler oluşturuluyor. Böyle tepkimelere veya bir elektrik akımının oluşmasıyla sonuçlanan tepkimelere *elektrokimyasal tepkimeler* denir. Elektrokimyasal tepkimelere katılan birimlerin iyon olması zorunlu değildir, atom veya molekül de olabilirler. Buradan hareketle elektrokimyayı, kimyasal dönüşümlerle ilgili elektriksel yöntemlerle uğraşan bir bilim dalı olarak da tanımlayabiliriz. Bu tanım, elektrik akımının neden olduğu kimyasal tepkimelerin yanı sıra tepkimeler sırasında ortaya çıkan elektrik akımlarını da kapsamaktadır.

2.3. Elektrokimyasal ve Termal Tepkimeler Arasındaki Farklılıklar

Bir tepkimenin elektrokimyasal yolla gerçekleştirilmesiyle varılan sonuç, bildiğimiz termal yolla varılan sonuca eşdeğerdir. Ama bu iki tepkime türünün oluş biçimleri bütünüyle farklıdır.

Termokimyasal tepkimeler ile elektrokimyasal tepkimeler arasında bulunan farklılıklar;

- Termokimyasal tepkimelerde, tepkimeye katılan birimler birbiriyle çarpışır. Elektrokimyasal tepkimelerde ise birbiriyle değil her biri bir elektron değişim alanı olan iki yüzle çarpışır.
- Termokimyasal tepkimelerde, moleküllerin içindeki bağlar çarpışma sonrasında yeniden düzenlenir ve yeni birimler oluşur. Elektrokimyasal tepkimelerde ise

bağların yok olması veya yeniden oluşması ara yüzlerdeki elektron geçişi sonunda gerçekleşir.

- Bir elektrokimyasal tepkimenin hızı, elektron göçünü sağlayan güç kaynağını ayarlayarak kolay bir biçimde denetlenebilir. Termokimyasal tepkimelerin hızlarının denetlenmesi ise çok daha güçtür.
- Isı yayan bir tepkime termokimyasal yerine elektrokimyasal yolla yürütülürse, tepkimeden elde edilen enerjinin çok daha büyük bir yüzdesi elektrik enerjisine dönüştürülebilir (örnek: yakıt pilleri).

2.4. Ara Yüzlerdeki Elektriksel Potansiyel ve Elektriksel Çift Tabaka Teorisi

Elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran ara yüzün bir yanında eksi yükler diğer yanında artı yükler kendiliğinden birikerek iki ayrı elektrik yükü katmanını ortaya çıkarır. Katmanların oluşumu sonucunda her iki taraftaki iletkenlerin cinsine bağlı olarak dinamik bir denge oluşur ve yük birikimi belirli bir değerde sabitlenir.

Artı ve eksi yüklü birimlerin bir fazdan diğerine geçerek elektriksel çift katman oluşturma eğilimleri bu fazlar içerisindeki kimyasal potansiyellerinin farkından ileri gelir. Eğer metal bir elektrot ve iyonik çözeltisinden oluşan bir elektrolitinden oluşan bir sistem düşünülürse; M^+ iyonu metal fazındaki ve çözeltideki kimyasal potansiyelleri çoğunlukla farklı olacaktır. Eğer Metal yüzeyindeki kimyasal potansiyel küçük ise bu farktan dolayı başlayan iyon göçüyle birlikte metal fazında bir yük birikimi oluşur. Bunun yanı sıra metal yüzeyindeki bu yük fazlalığı, çözeltideki zıt yüklü iyonları kendine çekerek ara yüzün çözelti tarafında bir zıt yük katmanını oluşturur. Böylece, ara yüzün iki yanında bir elektriksel potansiyel farkının doğmasına neden olur. Bu elektriksel potansiyel farklı olması nedeniyle bu farkı yok etmek isteyen bir iyon göçü başlar. Bu iyon göçü kimyasal potansiyel farkından kaynaklanan göçe ters yöndedir. Sonunda, iki yönde hareket eden iyonların sayısı eşit olur ve *dinamik* bir denge kurulur. Ara yüzeyin iki yanındaki elektriksel potansiyel farkının, kimyasal potansiyel farkını dengelediği durum *elektrokimyasal*

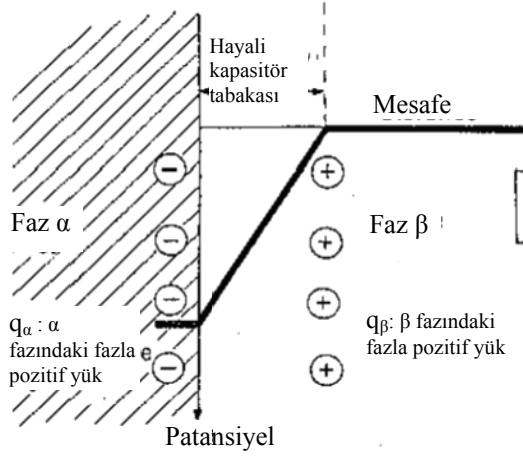
denge halini tanımlar. Elektrokimyasal denge halinde ara yüzde bir toplam elektrik yükü fazlalığı bulunacaktır. İşte bu durumda bir elektriksel potansiyel var olacak; denge kurulduğuna göre de bu potansiyel değeri sabit kalacaktır. Bu potansiyel değeri *elektrot potansiyeli* olarak tanımlanır. Bu potansiyel yalnızca ara yüzü oluşturan fazların cinsine, sıcaklığa ve derişime bağı olan bir niceliktir.

Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çift katman, H. Helmholtz tarafından basitçe bir düzlem kondansatörün iki levhasındaki yük katmanlarına benzetilerek açıklanmaya çalışılmıştır. Fakat bu modelin gerçekten bazı farklılıkları bulunur. Öncelikle, gerçekte termal hareketlerle özellikle çözelti fazında hareket eden yük yayılması göz önüne alınmaz. Bu, ancak, hareketliliğin sıfıra indiğı mutlak sıfırdaki yaklaşımda mümkündür. Ayrıca düzlem kondansatörün aksine dengeye gelmiş çift katmanda, katmanlardaki yükler eşit sayıda değildir. Bu nedenle bu yaklaşım, mutlak sıfırda ve ideal sınır halinde bir dereceye kadar geçerlidir [1].

Elektriksel çift katmanı açıklamak için bir örnek vermek gerekirse; civa-çözelti sistemi gösterilebilir. Hemen hemen yüzey kontak durumlarında deneysel kanıtlarla saptanmış bir arayüzde elektrokimyasal etki gözlenmiştir. Civa çözelti örneğinde, gerçek bir arayüzey oluşursa iki katmanlı bir kapasitör sistemi oluşacaktır. Bu sistem denge koşulunda iken bir tabakada q^α kadar fazla yük oluşurken karşı tarafta da bir q^β yükü oluşur. Bu yükler eşit büyüklükte ve zıt yönlüdür. Birbirine doğru arayüzeyde biriken bu yükler, analogik olarak bir kapasitansa sahip olacaktır. Buna göre; $q^\beta = -q^\alpha$ 'dır. Ve kapasitans değeri aşağıdaki gibi düşünülebilir.

$$C = q^\alpha / V \quad (2.1)$$

Bu kapasitör V potansiyel farkına sahip olacaktır. Basitçe söylenecek olursa; yük ayrışması yükler arası boşlukta bir elektrik alan oluşturacak ve bu da bir potansiyel gradyeni yani bir potansiyel farkı oluşmasına neden olacaktır. Her nerede bir çift tabaka var ise; iki eşit ve ters yük tabakası olacak ve bunların arasında bir potansiyel fark oluşacaktır [32].



Şekil 2.1. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen çift tabakanın elektrot potansiyeline etkisini gösteren şematik gösterim [32].

2.5. Elektrokimyasal Kinetik

Ara yüzey elektrokimyasal tepkimeleri ve elektrot potansiyellerinin oluşumu gibi olaylar zamana bağlı olmayan termodinamiğin denge durumu ilişkilerine uygun olaylardır ve bu bağıntılarla ifade edilebilir. Fakat bu olaylar elektrik akımının geçmediği durumlarda, denge durumlarına gelindiğinde geçerlidir. Ara yüzlerden akım geçtiğinde ise zamana bağlı ve denge durumuna varmayan olaylar gerçekleşir. Bu dinamik durum içinde çözeltide ve elektrotlarda zamana bağlı değişimler görülür. Bu tarz olayları etkileyen parametreler akım şiddetine de bağlıdır ve bu nicelik dışarıdan ölçülebilir. Elektrokimyasal kinetik kendine özgü yasaları da olmasına karşın aktivasyon, sıcaklığa duyarlılık gibi kimyasal kinetiğin belirttiği yasalara uyar.

Kendiliğinden bir elektrot potansiyeline sahip elektrotlar birbirlerine bağlanınca bir pil oluşturur ve dış devreden elektron akımı geçer. Bu akıma ters yönde bir potansiyel uygularsak pil potansiyelinin altındaki değerlerde devreden geçen akımı yavaşlatan bir etki gösterir. Pil potansiyeline eşit olduğunda devreden elektron geçişlerini engelleyecek düzeyde bir enerji gönderilmiş olur. Devreye uygulanan dış

gerilim pil potansiyeli değerini aştığında elektron hareketi pilin göndermeye çalıştığı tarafın tersine döner ve devreden ters yönde akım geçer. Bu akım geçişi pilde gerçekleşen tepkimelerin de ters yöne dönmesini sağlar. Böyle tepkimelerde olduğu gibi serbest enerjisi daha fazla olan tarafa doğru yürüyen olaylar kendiliğinden meydana gelemez dışarıdan zorlayıcı bir kuvvet varlığında gerçekleşebilir. İşte bu şekilde dışarıdan zorlanan ters tepkimelerin oluşturduğu elektrokimyasal olaylara *elektroliz* denir. Bu reaksiyonlara bağlı olarak çözeltilerin içeriği de zamana bağlı değişim göstermektedir.

Elektroliz işlemi, ara yüzeyde meydana gelen yüzey reaksiyonları ile yürür ve bu reaksiyonlar heterojen reaksiyon kinetiği yasaları ile tanımlanabilir.

Elektroliz yöntemi sanayide yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kullanıldığı süreçler arasında metal geri kazanımı, kaplama, çeşitli gazların eldesi, organik bazı bileşiklerin sentezi yer alır. Normal şartlar altında kimyasal bir reaksiyonla gerçekleşmesi mümkün olmayan ya da çok yüksek enerji ve sıcaklık seviyeleri gerektiren reaksiyonlar bu koşullarda elektroliz ile gerçekleştirilebilir. Kendiliğinden gerçekleşmeyen, serbest enerjinin arttığı yönde yürüyen tepkimeler, elektroliz ile elektron transferi sayesinde termodinamik verimsizlikler düşürülerek gerçekleştirilebilir.

Örneğin suyun oda koşullarında hidrojen ve oksijen gazı oluşturmak üzere bileşenlerine ayrılması imkansızdır. Fakat suyun elektrolizi sayesinde bu işlem gerekli enerjinin ve elektron transferinin sağlanmasıyla kolaylıkla serbest enerjinin arttığı yönde gerçekleştirilebilir.

Elektrosentez işleminde serbest enerjideki artış elektrik akımı ile sağlanabildiğinden dolayı reaksiyon hızı devreden geçen akım şiddetiyle kontrol edilebilir. Reaksiyon hızı devreye uygulanan potansiyele ve iyonların çözelti içerisinde göç etme yeteneğine bağlıdır. Ara yüzeyde meydana gelen reaksiyonun hızı, bu bölgede oluşan elektriksel alan vasıtasıyla iyonların çift katmana geliş hızlarına bağlıdır. Ara yüzeyden geçen akımın etkisiyle elektrot potansiyeli ve çift tabakadaki iyon ve y k

yoğunluğunda değişim meydana gelir. Bu olaya *kutuplanma (polarizasyon)* adı verilir. Kutuplanmadan dolayı denge potansiyelinden sapma gerçekleşir. Bu yeni potansiyel kimyasal denge durumunda değilse bu potansiyele *aşırı potansiyel* denir.

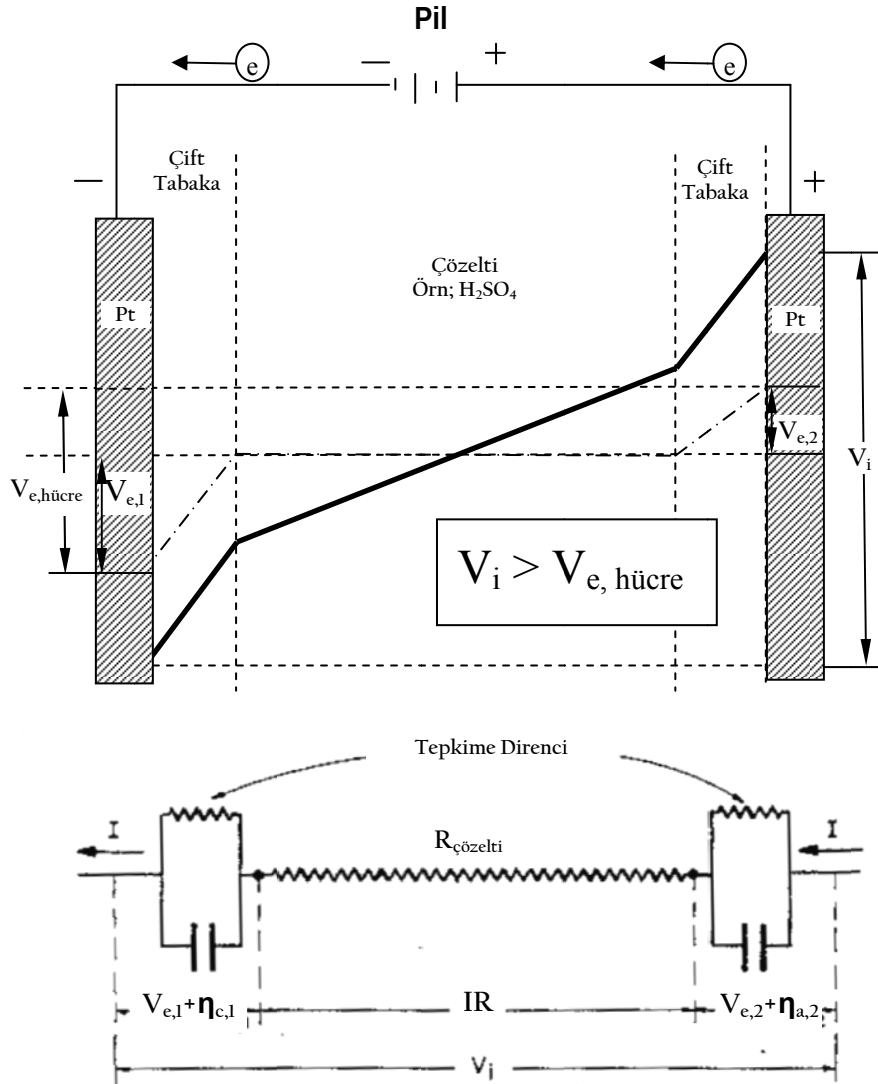
2.6. Elektroliz yasaları

Elektroliz yasaları kabaca Faraday'ın sunduğu iki kural içerir. Bunlardan birincisi; bir elektrokimyasal tepkimedeki indirgenen ve yükseltgenen maddelerin miktarı hücreden geçen elektrik yükü miktarıyla doğru orantılı olduğunu belirtir. İkinci yasaya göre indirgenen ve yükseltgenen madde miktarları o maddelerin eşdeğer madde miktarları ile orantılıdır. Bu ifadeleri birleştirdiğimizde bir orantı sabiti kullanılarak aşağıdaki denklikle ifade edilebilir.

$$W = It \frac{W_e}{F} \quad (2.2)$$

Buradaki orantı sabiti F; bir eşdeğer gram madde oluşumu için harcanan yük miktarını ifade etmektedir. Ve Avogadro sayısı kadar elektronun yük miktarını verir (96487 C). Faraday yasaları elektrolitik çözeltilere uygun olmasına rağmen gerçek değerlerden sapmalar gözlenir. Bu sapmaların kaynağı teorik reaksiyon dışında dikkate alınmayan yada belirlenemeyen yan reaksiyonların oluşumundan kaynaklanmaktadır. Sanayide beklenen teorik madde miktarının gerçekleşen miktara oranına akım verimi denir.

Faraday yasaları laboratuvar ölçekli kontrollü sistemlerde analiz yöntemi olarak kullanılabilecek kadar uygundur. Bu tarz tekniklerle yapılan analizlere *kulometri* denilmektedir [32].



Şekil 2.2. Elektrolitik sistemlerde potansiyel farkının oluşumunu gösteren şematik gösterim [32].

a. Dinamik denge akımı

Elektrot reaksiyonları için geçerli olan denge koşulları dinamik denge tipindedir. Yani elektrot potansiyelinde bir değişim gözlenmediğinde dahi arayüzeylerde çözültiden metale ve metalden çözültiye iyon geçişi meydana gelmektedir ve bu geçiş birbirine eşittir. Denge durumunu bozmadan gerçekleşen bu akıma *dinamik denge akımları* denir. İdeal elektrotlarda çift katmandaki yük birikimleri durağan bir denge durumuna geldiğinden iyon geçişi oluşmaz [1].

b. Kutuplanma olayı

Kutuplanma olayı iki farklı nedenden ileri gelmektedir. Bunlar *derişim kutuplanması* ve *elektrokimyasal kutuplanma* olarak tanımlanır.

Derişim kutuplanması: Elektrokimyasal olaylarda elektrot yüzeyinde meydana gelen tepkimelerin sürekliliği elektrolit çözeltisinin içerisindeki iyonların varlığına bağlıdır. Bir elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyon elektrolitte indirgenen yada yükseltgenen iyonun hemen elektrot yüzeyi yakınındaki konsantrasyonunu düşürecektir. Bu sebeple elektrolit çözeltisinin geri kalanıyla bu bölge arasında bir derişim gradyenti oluşur. Çözeltinin geri kalanında daha yüksek derişimde bulunan iyonlar elektrota yakın bu bölgeye doğru difüzyon etmeye başlar. Genel olarak iyon hareketi hem bu yoksunlaşma etkisiyle oluşan derişim farkından hem de elektriksel alanın etkisinden kaynaklı hareket ederler.

Devreden akım geçmediği zamanki elektrot potansiyeli Nernst eşitliğinden yazılırsa;

$$\varepsilon = \varepsilon_o - \frac{RT}{nF} \ln C_o \quad (2.3)$$

şeklinde olur. Devreden akım geçtikten sonra oluşan yeni potansiyel;

$$\varepsilon = \varepsilon_o - \frac{RT}{nF} \ln C_1 \quad (2.4)$$

şekline dönüşür. Hücreden akım geçmeye devam ettikçe derişim farkı giderek büyür ve iyon göçü hızlanır. İyonları göç etme hızı elektrot yüzeyinde elektrolitten ayrılma hızlarına eşit olduğu noktada derişim gradyenti değişmez ve buna bağlı olarak potansiyel de sabit kalır.

Denge kurulduktan sonra artık hücreden geçen akımın şiddeti elektrot yüzeyine göç eden iyon hızıyla belirlenir. Elektrot yüzeyine birim zamanda gelen iyon sayısı Fick yasası ile hesaplanabilir.

$$N_i = DA \left(\frac{C_0 - C_1}{l} \right) \quad (2.5)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak bir molün taşıyacağı yük miktarı akım şiddetinin hesaplanması için aşağıdaki gibi kullanılır.

$$I = zFDA \frac{C_0 - C_1}{l} \quad (2.6)$$

Burada C_1 değerinin 0'a eşit olduğu durum için *maksimum difüzyon akımı*, I_d terimi kullanılır.

$$I_d = zFDA \frac{C_0}{l} \quad (2.7)$$

Derişim kutuplanmasının neden olduğu potansiyel farkını bulmak için C_1 değerini veren ifadeyi I_d ifadesinden yararlanarak yazabiliriz.

$$C_1 = C_0 \left(1 - \frac{I}{I_d} \right) \quad (2.8)$$

Ara yüzdeki derişimi veren ifadeyi Nernst eşitliğinde kullanırsak derişim kutuplanmasından dolayı meydana gelen potansiyel farkını bulabiliriz.

$$\Delta \varepsilon_{dk} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_d} \right) \quad (2.9)$$

Hücrenin her iki elektrodunda meydana gelen derişim kutuplanması nedeniyle oluşan potansiyel düşmesi devreye konulan direnç gibi elektrokimyasal olayın tersi yönde potansiyel direnci gösterir. Bundan dolayı bu gerilim daima dış devre gerilimini azaltıcı etki gösterir. Bu nedenle elektrokimyasal bir pile dışarıdan ters yönde hücre potansiyeline eşit bir potansiyel uygulamak o hücreyi elektroliz hücresine dönüştürmeye yetmeyecektir. Elektroliz işlemini gerçekleştirebilmek için uygulanacak potansiyel, hücrenin pil potansiyelinden en az derişim kutuplanması potansiyeli kadar fazla olmalıdır. Aksi takdirde elektroliz reaksiyonu derişim

gradyentinin sağlandığı çok kısa bir süre sonrasında durur. Elektroliz işlemindeki akım şiddeti değerleri büyüdükçe derişim kutuplanmasından kaynaklı potansiyel artışı da önemli olmaya başlar. Ayrıca bu ilişkilerden ötürü hiçbir pil devreden akım geçtiği zaman açık devre potansiyelinde elektrik üretemez.

Elektrokimyasal Kutuplanma: Elektrolitik iletkenler üzerilerinden geçirilen akımı iletirken ayrışmaya uğrayabilirler. Fakat elektronik iletkenlerde böyle bir şey olmaz. Elektrolitik iletkenler ayrışma geriliminin altındaki gerilim değerlerinde Ohm yasasına uyarken belli bir gerilimin üstüne çıkıldığında gerilimdeki artışla paralel akım şiddetindeki artış beklenenden daha yüksek değerlerde olur.

Elektrot malzemeleri aynı olan bir hücrede dış devreden bir akım geçmiyorsa elektrot potansiyelleri eşittir. Bu elektrotlara dışarıdan gerilim uygulanırsa öncelikle elektrotlardaki yük dengesi bozulur ve elektrot yüzeyindeki çift katmanda uygulanan gerilime ters yönde potansiyel farkı oluşmaya başlar. Devreden çok kısa ve küçük bir akım geçtikten sonra çift katmandaki yük dağılımının değişmesiyle elde edilen (ters) potansiyel farkı uygulanan gerilime eşitlenince akım geçişi durur. Eğer elektrokimyasal olaylar gerçekleşmiyor ise elektrotlar bu şekilde kutuplanır. Dış kaynağın gerilimi arttıkça belirli bir potansiyele kadar hiçbir elektrokimyasal tepkime olmuyor ve ara yüzdeki yük yoğunlu giderek artıyorsa bu tür elektrotlara *ideal kutuplanmış elektrot* denir. Burada gerçekleşen uygulanan dış gerilime ters bir potansiyel fark oluşturan elektrik yüklenmesidir. Ara yüzeyde yük geçişi olduğu halde dahi elektrotlar kutuplanabilmektedir. Bu kutuplanmanın nedeni elektrotdan çözeltiye, iyon geçişinde ki kimyasal zorluktan kaynaklanır. Bu yüzden bu sebeple oluşan kutuplanma kendi tuzunu içeren metallerde çok azdır.

Hücre dış gerilimi belirli bir değere geldikten sonra arayüzdeki elektrokimyasal reaksiyonların hızları değişmeyeceğinden akım şiddeti değişmez. Bu noktadan sonra gerilimin artırılması *elektrokimyasal kutuplanmaya* yol açar. Bu kutuplanma tabiatıyla dış gerilime ters yöndedir.

Elektrotlarda oluşan kutuplanmalardan kaynaklı ters gerilimler nedeniyle Ohm yasası hücreye bu gerilimler de hesaba katılarak aşağıdaki gibi uygulanır.

$$U - U_k = IR \quad (2.10)$$

Maksimum Kutuplanma gerilimi değeri anot ve katot potansiyellerinden de yararlanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir[1].

$$U_k = \varepsilon_A^o - \varepsilon_K^o + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.11)$$

c. Aşırı potansiyel

Elektroliz işlemini başlatabilmek için uygulanması gereken gerilim elektrokimyasal kutuplanma gerilimlerinden daha yüksek bir değerde olabilir. Bu denge potansiyelinde meydana gelen artış deneysel olarak belirlenebilir. Teorik olarak elektrot ve kutuplanma potansiyellerinden hesaplanan gerilim ile gerçek, deneysel gerilimin farkı bize aşırı potansiyeli verir. Ve aşırı potansiyel her zaman akıma direnç gösterir.

$$\varepsilon'_A = \varepsilon_A - |\eta_A| \quad (2.12)$$

$$\varepsilon'_K = \varepsilon_K - |\eta_K| \quad (2.13)$$

$$\Delta\eta = |\eta_K| + |\eta_A| \quad (2.14)$$

Aşırı potansiyelin oluşma sebepleri; elektrot yüzeylerinde meydana gelen indirgeme veya yükseltgeme reaksiyonlarının karmaşıklıkları ve reaksiyon hızlarındaki yavaşlıktan ileri gelir. Geröekte arayüz reaksiyonları basit tek basamaklı elektron alış-veriş basamakları olarak yürümez. Elektroliz olayında meydana gelen yüzey reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki gibidir.

- Bir yüzey reaksiyonu olarak elektrokatalitik reaksiyonların gerçekleşebilmesi için reaktif iyonların elektrot arayüzüne gelmeleri gerekir. Bu adım *difüzyon* şeklinde gerçekleşir.
- Anyon ve katyonlar kendilerini çözen polar su (ya da çözücü ortam) molekülleri tarafından sarılmış haldedirler. Hidrojen gazı üretim reaksiyonunda olduğu gibi H^+ iyonlarının bu su moleküllerinden ayrılmasına *dehidrasyon* denilmektedir.
- Arayüze gelen H^+ iyonları *adsorplanır* ve hemen ardından elektron tünellenmesi ile *indirgenir* veya *yükseltgenirler*.
- Elektrot yüzeyleri nötr Hidrojen atomları ile dolduğunda *molekülleşme* meydana gelir.
- Elektrot yüzeyindeki ortam H_2 moleküllerine doymuş hale geldiğinde bir miktar daha enerji ile *gaz çıkışı* meydana getirirler.

Bu basamaklardan her hangisinde meydana gelen yavaşlama aşırı potansiyelin oluşumunu sağlayabilir. A. Smits'e göre redoks basamağı en yavaş basamak iken Tafel'e göre molekülleşme en yavaş basamak olarak tanımlanmıştır. Tafel kendi adını alan kuramında molekülleşme basamağının en yavaş basamak olduğunu önermiş ve Tafel denklemini çıkarmıştır. Kurama dayanılarak türetilen denklemdeki *b* sabiti deneysel olarak hesaplanan değeriyle uyumsuzluk göstermiştir.

Bu uyumsuzluk adsorplanan atomların birbirini itme kuvveti ve yüzey heterojenizasyonunun dikkate alınmamasından kaynaklanmıştır. Katı yüzeylerde aslında geometrik ve enerji düzeyleri bakımından büyük oranda düzensizlik gözlenir. Bu düzensizlikler atomların adsorplanma enerjilerinde önemli farklılıklar yaratabilmektedir.

Smits'den sonra gelen T. Edrey-Gruss ve M. Volmer redoks basamağının da yüksek enerji gerektirdiğini göstermişlerdir. A. Frumkin bu kuramı biraz geliştirerek arayüz ile iyonlar arasında elektrostatik etkileşimin iyon konsantrasyonunu etkilediğini ve çift tabakanın niteliğinin aktifleşme enerjisine etki ettiğini bulmuştur.

Aslında gerçekleşen elektrot reaksiyonların tümünde aıırı potansiyelin oluşmasında bu iki basamakğın da etkisi olabilmelidir. Molekülleşme yaklaşımı genelde düşük aşırı potansiyeli olan Nikel ve Platin gibi elektrotlara uyarken redoks kuramı Civa ve Kurşun gibi aşırı potansiyeli yüksek metallere uygulanabilmektedir.

Aşırı potansiyel sanayide elketroliz verimini büyük oranda düşüren önemli bir bileşendir. Karmaşık elektrokimyasal mekanizmaların halen hem kuramsal hem uygulamada tam anlamıyla anlaşılamaması aşırı potansiyelin hangi basamakta oluştuğunu öğrenmemizi zorlaştırmaktadır.

Bu olgu özellikle Metanol'ün elektrooksidasyonu için yapılan çalışmaların reaksiyon mekanizması modellenmesi üzerine yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Bu yüzden teorik potansiyeli 0,03V olan metanol-su çözeltisinin Pt elektrotlar ile elktrolizi deneysel olarak 0,4 – 0,6V arasında gerçekleşmektedir.

d. Ayrışma gerilimi

Herhangibir elektrolit içeren bir hücrede elektroliz işleminin başlaması için gerekli olan en az gerilime *ayrışma gerilimi* denir. Bu gerilim elektrotların herbirinde meydana gelen indirgenme veya yükseltgenme potansiyellerinin toplamına eşittir. Ayrışma gerilimi hücrenin teorik pil potansiyelinin tersine eşittir. Fakat bu potansiyel oluşan ürünün niteliğine göre değişim gösterebilir. Katı veya sıvı çözünenler ile gaz oluşumu meydana gelen elektrot yüzey tepkimelerinde elektrot biçim, boyut ve özelliklerine göre bir artış gözlenir. Bu potansiyel artışı elektrotta saf katı çökelti ürün oluşturan mekanizmalar için çok daha azdır. Aşırı potansiyel de ayrışma gerilimini artıran bir potansiyel farktır.

2.7. Yakıt Hücrelerinde Elektrolitik İşlemler

Yakıt hücrelerinde meydana gelen yeni gelişmeler ışığında günümüzde araştırmalar belirli tip yakıt pillerinde yoğunlaşmıştır. Bunlar arasında Polimer Elektrolit Membranlı ve Doğrudan Metanollü yakıt hücresi çeşitleri kullanım alanlarına göre

ilgi görmektedir. Bir süredir geliştirilmekte olan katı polimer ya da diğer bir adıyla proton değiştirici membranlar ve hazırlanan bileşkeler (assembly) sayesinde verimlilik artırılmaktadır.

Bu araştırmalar hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemlerin, yakıtta yüksek saflık gerektirdiğini göstermektedir. Hidrojen yerine kullanılmak üzere araştırılan yakıtlar arasında alkoller başı çekmektedir. Düşük sıcaklık şartlı Doğrudan Metanollü yakıt hücresi, portatif ve mobil hale gelen kişisel kullanım cihazlarında kullanılabilecek alternatif olarak gözükmemektedir.

Polimer elektrolitli yakıt hücreleri doğrudan metanollü yakıt hücreleri doğrudan formikasitli yakıt hücreleri bugün portatif cihazlar için kullanılan güç ünitelerinin yerine en iyi adaylar arasında bulunmaktadır. Doğrudan metanol ve formik asit yakıt hücrelerinin performansları polimer elektrolitli yakıt hücresine göre daha düşükse de polimer elektrolitli yakıt hücrelerinin hidrojen üretimi için 250 °C ‘den daha yüksek sıcaklıklara ihtiyacı olmaktadır. Dolayısıyla portatif güç üniteleri için gerekli olan kısa süre içerisinde işleme geçirilmesi oldukça zordur. İşletme başlangıcındaki bu gecikme ise ciddi bir sorundur; çünkü kısa zamanda devreye girme ve kapanma taşınabilir ünitelerde kullanılacak güç kaynakları için vazgeçilmez bir özelliktir. Bunun tersine metanol-su çözeltisinin elektrolitik reformasyonu ile hidrojen üretimi bir an içerisinde başlayıp sonlanabilmekte ve düşük çalışma şartlarında meydana gelebilmektedir.

Bütün bu bilgilerden faydalanarak hidrojen kaynağının metanol gibi taşıma, depolama ve hatta üretim açısından daha sorunsuz bir kaynaktan üretilmesi yakıt hücresi uygulamalarındaki son gelişmeler ışığında önemli bir alternatif olarak görünmektedir.

Bu amaç için geliştirilecek kombine sistemler hem uygulama hem depolama ve taşıma alanında kolaylık sağlayabilir. Doğru akım kaynağıyla çalışacak hücre yapısı doğrudan metanollü yakıt hücresi tasarımından hiçbir farklılık göstermemektedir.

Yalnız çalışma şekli ve koşulları düzenlenen elektrolitik hücre tıpkı bir reformer gibi çalışarak polimer elektrolitli yakıt hücresi için gereken hidrojen yakıtını üretebilir.

2.8. Elektrokatalizörler ve Heterojen Reaksiyon Kinetiği

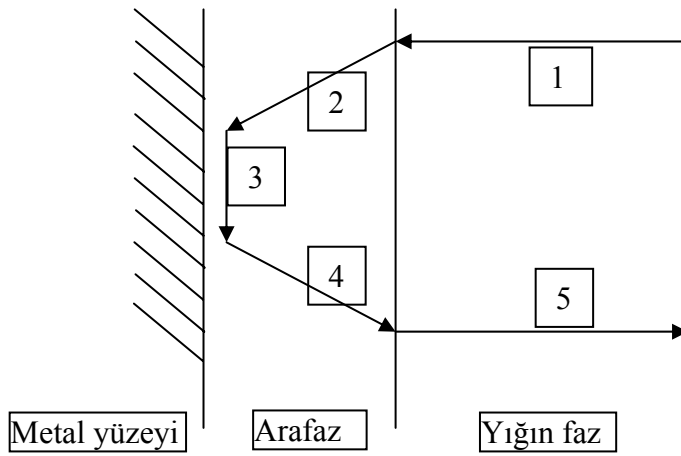
Elektrokatalizörler ile normal kimyasal reaksiyonlarda kullanılan heterojen katalizörler arasındaki en önemli fark elektrot arayüzey reaksiyonlarının hızına arayüzey boyunca oluşan elektrik alanın etkisidir. Reaksiyonun gerçekleştiği uygulanan gerilime bağlı olarak meydana gelen aşırı gerilimi değiştirmek yoluyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi değiştirilebilir. Bu sayede normal kimyasal heterojen bir katalizördekinin aksine reaksiyon hızı ve verimlilik kontrol edilebilir. Aşırı gerilimden kaynaklı aktivasyon enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\Delta H_{\eta}^I = \Delta H_0^I - \alpha \eta F \quad ; \quad \eta = \frac{\Delta H_0^I}{\alpha F} \quad (2.15)$$

Dolayısıyla elektrokatalitik reaksiyonlar çok daha karmaşıktır. Yüzey reaksiyonlarını salt adsorbsiyon enerjisiyle açıklamak mümkün değildir. Fakat reaksiyona giren molekül ile metal yüzeyinin katalitik etkinliğine bağlı olarak bir ilişki kurulabilir [2].

Genel elektrot yüzey tepkimelerine bakacak olursak; reaksiyonu sürdüren bir dizi kütle transfer mekanizmasıyla karşılaşırız. Genel olarak bu mekanizmalar aşağıdaki gibi gösterilebilir.

1. Yığın fazdan elektrik alan etkisiyle arayüzeye yük yada konveksiyon ile partikül transferi
2. Arayüzdeki molekülün anot ya da katot yüzeyine adsorplanması
3. Metal yüzeyinde gerçekleşen Red-Ox reaksiyonları sonucu indirgenme ya da yükseltgenme tepkimeleri
4. İndirgenmiş ya da yükseltgenmiş türün metal yüzeyinden arafaza desorpsiyonu
5. Arafazdan yüzey tepkimesi ürünlerinin yığın faza difüzyonu



Şekil 2.3. Genel elektrokimyasal yüzey tepkimelerinde kütle transfer mekanizmalarının gösterimi

2.9. Organik Moleküllerin Elektrokatalitik Oksidasyon Mekanizmaları

Organik oksidasyon mekanizmaları halen üzerinde araştırma yapılan konular olmakla birlikte aşağıdaki gibi belli başlıklar altında özetlenebilir.

1. Hidrojenin oksidasyon ile uzaklaştırıldığı dissosiyatif adsorbsiyon
2. Dissosiyatif olarak adsorblanmış karbonlu arta kalan molekül yapılarının metal yüzeyinde bulunan OH^- veya O^- grupları ile oksidasyonu
3. Yüzeyi oksitlenmiş elektrot ile doğrudan reaksiyonu
4. Elektrot arayüzeyinde bir elektron aktarımı sonucu karbonyum iyonu oluşumu ve ardından çözelti içerisinde homojen fazda meydana gelen reaksiyon
5. Elektrot yüzeyine adsorbe olan ya da elektrot yakınında bulunan organik anyonlardan (RCOO^- veya RO^-) elektron aktarımı ile gerçekleşen reaksiyon

Elektroorganik reaksiyonlarda sıklıkla kullanılmış olan Ni, Pb ve Pt gibi metallerin anodik oksidasyon mekanizması, bu metallerin oksitlenmiş yüzeyleri üzerinden yürümektedir.

Bu reaksiyonlar boyunca organik maddenin nerede hangi basamaklarla oksitlendiğini anlamak ve mekanizmaya ışık tutmak amacıyla literatürde dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry – CV) tekniği yaygın şekilde kullanılmıştır. Çeşitli metal

elektrotların alkol elektrooksidasyonuna etkisini göstermesi açısından da bu teknik önemlidir [2].

2.10. Metanolün Disosiyatif Adsorpsiyonu ve Reforming Reaksiyon Mekanizması

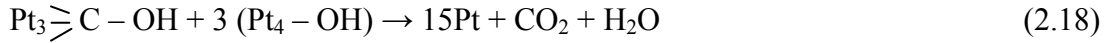
Metanol elektro-reformer hücresindeki reaksiyonlar, metanolün oksidasyon mekanizmaları üzerine yapılan araştırmalar ile aslında yıllardır araştırılmakta ve bu konuda büyük bir birikim bulunmaktadır. Bu çalışmalar son yıllarda özellikle DMFC'lerin galvanik uygulamaları üzerinde yoğunlaşsa da metanolün adsorpsiyonu ve yüzey reaksiyonları açısından pek bir farklılık göstermemektedir. Burada görülen temel farklılık anaerobik bir ortamda gerçekleşen hidrojen gazı oluşumudur. Bu sebeple literatürde Metanolün anodik oksidasyon mekanizmalarını inceleyen pek çok kaynak bulmak mümkündür.

Metanolün anodik oksidasyonu için Gilman [3] tarafından önerilen bifonksiyonel mekanizmada ilk önce metanolün disosiyatif adsorpsiyonu gerçekleşmekte ardından elektron transferi ile birlikte hızlı bir hidrojen desorpsiyonu meydana gelmektedir.



Buradaki mekanizma metanolün adsorplanarak karbona bağlı hidrojenlerini kaybetmesi ve bunu takiben hidrojen desorpsiyonu ile membranın diğer fazına geçecek olan H^+ iyonlarının oluşumunu içerir. Bu tepkimeleri aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

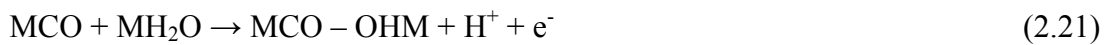
Bu reaksiyonların CO_2 'ye kadar devam etmesi için Pt_4OH yüzey oksitleri ile reaksiyona girmesi ve boşalan aktif Pt sitelerinin suyun ayrışması ile yeniden oksitlenmiş tabakalar oluşturarak reaksiyon sürekliliğini sağlaması gerekmektedir.



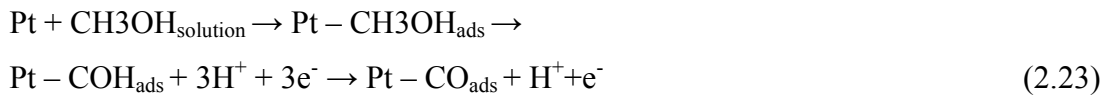
Burada önemli olan basamak CO oksidasyon basamağıdır. Yakıt hücrelerinde yapılan araştırmalar sonucu CO oksidasyonunun reaksiyon sürekliliği ve verimliliği açısından oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır [9]. CO'nin oksidasyon reaksiyonu hızı CO adsorplanmış yüzey kesrindeki artış ile birlikte azalır. Buradan da anlaşılaacağı gibi CO reaktantları kendi kendini inhibe etmektedir.

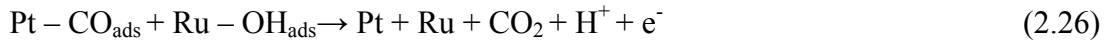
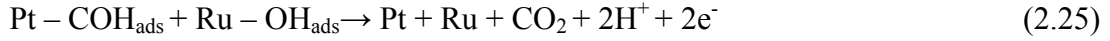
Bu inhibite etki, adsorplanmış CO'nin boş merkeze komşu olan başka bir merkezle reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak bu şekilde, bu merkez ile adsorbe olmuş CO arasında elektron transferi yada kimyasal reaksiyon meydana gelebilmektedir.

Bu sebeple yüzeydeki aktif sitelerde gerçekleşen suyun ayrışması ve CO oksidasyon basamakları elektrokatalizörün zehirlenmesi açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Bu mekanizma aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Watanabe ve arkadaşlarının ilk kez 1975 yılında ortaya attığı bir başka mekanizmaya göre [37] Pt ve Ru katalizörlüğünde gerçekleşen metanol oksidasyonu aşağıdaki gibi basamaklarla tanımlanmıştır.



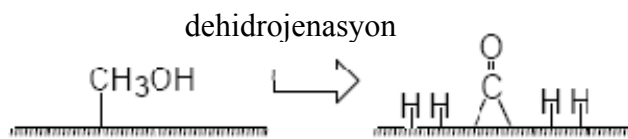


Bu mekanizmaya göre metanol Pt yüzeyinde dissosiyatif olarak CO 'e ve/veya formil grubu $-\text{COH}$ benzeri türleri verirken; su molekülleri de Ru katalizör yüzeyinde $-\text{OH}$ adsorplanmış siteler oluşturacak şekilde bağlanır. Ve Pt ve Ru siteleri üzerinde adsorbe türler CO_2 oluşturmak üzere birleşirler.

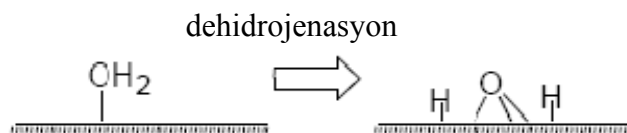
Buna ek olarak Christensen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmaya göre [38] poli kristal Pt yüzeyi üzerinde gerçekleşen reaksiyonlarda hız belirleyici basamak adsorplanmış CO ve OH türleri arasında meydana gelen tepkimeyi içeren basamak olarak belirlenmiştir.

“MSC99 Research Conference” ’da sunulan ve Metanol’ün dehidrojenasyon mekanizmaları üzerine derlenen çalışmada üç basamağın önemli olduğu üzerinde durulmuştur. Bunlar sırasıyla aşağıda verilmektedir [39].

1. Metanolün CO'e Dehidrojenasyonu

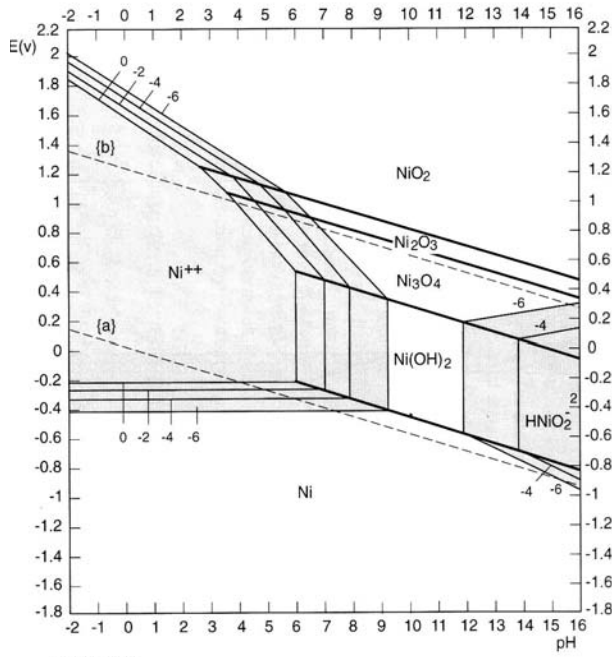


2. Suyun oksijene dehidrojenasyonu

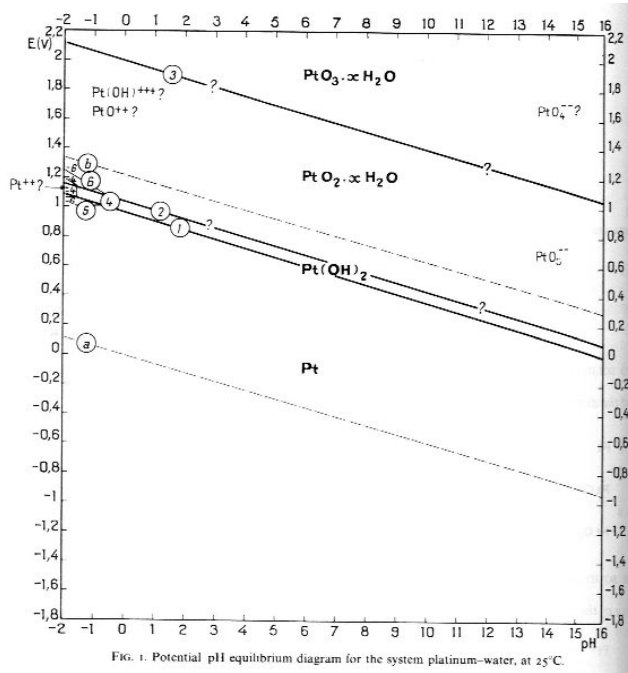


3. Oksidatif rekombinasyon: C-O bağlarının yeniden oluşması ve ürünlerin desorpsiyonu.

Benzer şekilde Ni/C elektrokatalizörü için de metanol oksidasyonu üzerine yapılan birçok çalışma vardır. Fakat bunların birçoğu Nikel'in aktiflik değerlerinden ötürü (bkz. şekil 4) alkali ortamdaki oksidatif reaksiyonları incelemektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.4. Nikel (a) ve Platin (b) elektrotlar için Pourbaix diyagramları.

Fleischmann ve arkadaşlarının önerdiği mekanizmaya göre [40] alkol osidasyonunda NiOOH elektrokatalizör olarak davranmaktadır. Bu sonucu, alkoller ve diğer organik moleküllerin oksidasyonunun, NiOOH yüzey türünün ortaya çıktığı potansiyellerde başlayıp NiOOH'in negatif geçişteki indirgenme pikiyle kaybolşuna kadar devam ettiğine dair gözlemlerinden çıkarmaktadırlar. Buna göre metanol oksidasyonu NiO(OH)'dan Ni(OH)₂ oluşumu yoluyla gerçekleşmekte ve bu sebeple elektrot yüzeyinde Ni(OH) türünün miktarıyla birlikte düşüş göstermektedir.

NiOOH'in elektrokatalizör olarak davrandığına kuşkuyla bakan diğer yazarlar, metanol oksidasyonunun Ni(OH)₂'nin NiOOH'e tam oksidasyonundan sonra da meydana geldiğini rapor etmişlerdir [41].

2.11. Metallerin anodik yüzey oksit tabakaları

Metallerin elektrokatalitik anodik akımları yüzeylerinin oksidasyon akımları ile yakından ilişkilidir. Yakıt pillerindeki gelişmeler sayesinde elektrot yüzeyinde oluşan oksit katmanlarının önemi anlaşılmıştır.

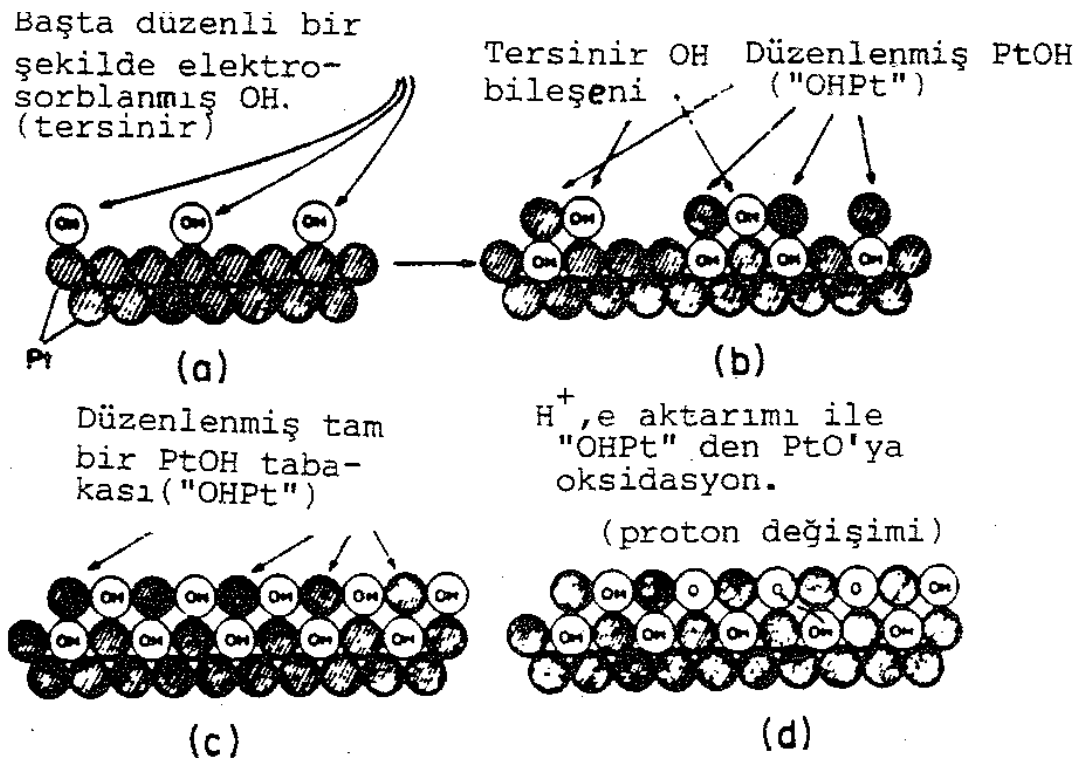
İlk olarak galvanostatik ölçümlerle soy metallerin bir ya da iki oksit katmanlı tabakalar oluşturduğu anlaşılmıştır. Ölçüm teknikleri ilerledikçe –H, –O ve –OH türleri ile kaplı olan ve kaplı olmayan bölgeler belirlenmiştir [2].

2.11.1. Pt ve benzeri soy metallerin yüzey oksit film yapıları

Oksidasyon potansiyelleri farklı olmakla birlikte bütün soy metaller Pt ile benzer oksidasyon tabakası oluştururlar. Dahası yüksek aktivasyonundan dolayı bu metallerin yüzeyinde diğer anyonların adsorpsiyonu da yüzey oksidasyonu ile yarışır haldedir. Anodik veya önceden adsorplanan hidrojenin elektrokimyasal iyonizasyonu 0 – 0,35 V arasında meydana gelir. 0,78 V 'tan itibaren yüzeyin oksidasyonu başlar [4]. Yüzeyde suyun disosiyatif adsorpsiyonu ile oluşan –OH tabakası aşağıdaki aşamalarla oluşur.



Potansiyel değeri pozitif değerlerde ilerledikçe Pt'in yüzey oksidasyonu tersinirden tersinmez hale dönmeye başlar. Bunun nedeni yüzeyin yavaş oksidasyonunun sonradan tersinir indirgenmesinin aksine yeniden düzenlenmiş yüzey üzerinde reaksiyona girmesidir. Pt'in yüzey oksidasyonunun düşük potansiyel değerlerinde tersinirliğe daha yakın iken potansiyel değeri pozitif değerlerde artarken tersinmez hale gelmeye başlar [5]. Bu tersinmezlik, metal yüzeyine adsorplanan O ve OH gruplarının metal atomları ile yer değiştirmesi sonucu yüzeyin *yeniden düzenlenmesi* ile açığa çıkan kararlı oksit tabakalarından kaynaklanmaktadır [6]. Yüzeyde oluşan bu düzenlenme prosesi resim 1'deki gibi betimlenebilir. Bu olay soy metallerin *yüzey yaşlanmasına* da neden olur ve kararlı oksit tabakası oluşumunun nedenidir [2].



Resim 2.1. Pt yüzeyinde oluşan yeniden düzenlenme prosesi [2].

Ayrıca bu kararlı oksit katmanının oluşumu anyon adsorpsiyonu ile daha çok kararlı hale gelir. Çünkü birbirlerini iten dipollere sahip –OH gruplarının aralarında yer alarak yüzeyin yeniden düzenlenmesine katkı sağlar.

2.11.2. Ni ve benzeri soy olmayan metallerin yüzey oksit film yapıları

Bu tür metallerde oksidasyon, metalin 1 veya daha fazla değerliğe sahip olduğu oksit türleri oluşturur ve bu yüzeylerde gerçekleşir. Nikel için bu türler başlıca NiOH ve NiOOH'tir. Pt gibi soy metallere göre bu metallerin yüzey oksit katmanları oldukça kalındır. Buna rağmen Bu metaller üzerinde organik maddelerin oksidasyonunun meydana gelmesi ancak bu kalın tabakaların yüksek derecede iletken olmasıyla açıklanabilir [2]. Ve genellikle bu metal yüzeyleri üzerinde basit heterojen reaksiyon mekanizmaları ile yürümektedir.

2.12. Metanol ve diğer organik alkollerin elektrokimyasal oksidasyonu

Metanolün elektrokimyasal oksidasyonu ve disosiyatif adsorpsiyonu uzun yıllardan beri incelenmektedir. Breiter ve Gilman [6] tarafından CV yöntemi ile yapılan birçok çalışma literatürde yer almaktadır.

Breiter ve arkadaşlarının 1962 yılında yaptıkları çalışmalar sonucunda metanolün oksidasyon reaksiyonunda anodik akımın doğrudan karbonlu kalıntıların yüzey konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre anodik akım, yüzeydeki karbonlu kalıntıların konsantrasyonları arttıkça azalmaktadır. Bu etki metanolün oksidasyon mekanizmasındaki kendi kendini inhibe etkisine işaret etmektedir [7].

Alkali ortamda yapılan denemelerde metanolün %100 verimle format molekülüne kadar oksitlenebileceği gözlenirken asitli ortamda bu verimin %80 – 90 aralığında kaldığı Andrew ve Williams tarafından 1966 yılında belirtilmiştir [8].

1963 ve 1964 yıllarında Breiter [9,10] tarafından yapılmış çalışmalarda metanolün oksidasyonu için farklı soymetal elektrokatalizörleri denenmiştir. Bu çalışmalar

sonucunda elde edilen CV grafiklerindeki ilk anodik oksidasyon tepe değerleri sırasıyla Ir < Rh < Pd < Pt olarak gözlenmiştir.

1 volt değerinden yüksek potansiyellerde elektrot yüzeyinin tamamen oksit ürünleri ile kaplanması sonucu yüzeyde birden fazla oksit tabakası oluşabilir. Böylece daha yüksek aktiviteye sahip oksit tabakaları reaksiyon verebilmektedir.

Fakat literatürde yapılmış çalışmaların geldiği noktada halen metanolün elektro-oksidasyon mekanizmaları tartışılmaktadır. Bu konuda son yıllarda pek çok yeni makale yayınlanmıştır.

2.13. Enerji Verimliliği Hesaplamaları

Yakıt reformer hücresinin enerji verimliliğinin belirlenmesi için yakıt hücrelerinde de geçerli olan basit eşitliklerden yararlanılmıştır. Fakat reformasyon işleminde sisteme dışarıdan verilen elektrik enerjisi ile hidrojen üretimi gerçekleştirildiğinden enerji verimi paydasında bu harcanan elektrik enerjisi yer almalıdır.

Sistemin verimliliği elde edilen yakıtın birim miktarı için birim zamanda harcanılan elektrik enerjisi olarak düşünülebilir. Daha açık bir şekilde sistemden elde edilecek yakıtın ortalama üretim hızına enerji tüketim hızı; yani harcanan elektriksel gücün bölünmesiyle uygun bir verim parametresi elde edilebilir.

$$\eta = \frac{\bar{C}_{H_2} \bar{F}_{Ar}}{\frac{\int E I dt}{t}} = [ml/min.W] \quad (2.28)$$

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Metanol Oksidasyon Reaksiyonları için Katalizör Araştırması

Hidrojen gelecekte kullanılabilecek temiz enerjili yakıttır. Yaygın kullanımındaki en önemli zorluk depolanması ve dağıtılmasıdır. Etkin bir hidrojen depolayıcı materyal geliştirmeden önce, hidrojenin metanol gibi yüksek enerji yoğunluğu olan sıvı yakıtlardan üretimi önemli bir seçenek olarak değerlendirilmektedir.

Metanol hidrojen üretiminde kullanılabilecek, ucuz, kolay elde edilebilen ve reforming için aktif bir sıvı yakıttır. Metanolün anodik oksidasyonu, birkaç basamak üzerinden yürüyen bir mekanizmadır. Bu 4-elektronlu mekanizmaya göre;



Daha detaylı yapılan araştırmalarda reaksiyonun tamamlandığı; bundan sonraki basamaklar aşağıdaki gibi verilmektedir.[11]

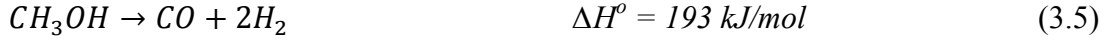


Buradaki 4 elektronun koparıldığı basamaklar (2.1 – 2.4) bir seri reaksiyon halinde olduğu ileri sürülmektedir.

CH_2OH ve CHOH ara ürünlerinden formaldehit ve formik asit oluşmaktadır [12]. Formaldehite dönüşmeyen CO , CO_2 , dimethoxymethane (DMM), dimethyl ether (DME) gibi oksidasyon ürünleri de reaksiyon ortamında bulunabilir..

Metanolden dört tip oksidasyon mekanizması üzerinden hidrojen üretebilmek mümkündür:

1- *Metanolün Doğrudan Ayrışması (DDM)*



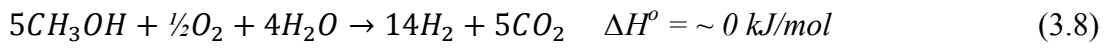
2- *Metanolün Buhar Reformasyonu (SRM)*



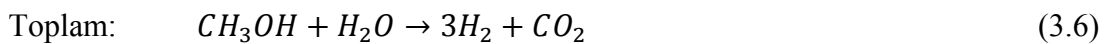
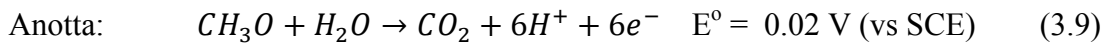
3- *Metanolün Kısmi Oksidasyonu (POM)*



4- *Metanolün Oksidatif Buhar Reformasyonu (OSRM)*



5- *Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi (HPE) [13,14]*



3.1.1. Metanolün Doğrudan Ayrışması (*Direct Decomposition of Methanol-DDM*)

1. ve 3. yöntemlerde önemsenecek miktarda CO, ürün ve yan ürün olarak üretilir. DMFC (direct methanol fuel cell) lerde oluşan CO, Pt katalizörü zehirlemektedir. SRM reaksiyonu ise 3:1 oranında H₂ ve CO₂ üretmekte ve az miktarda CO yan ürün olarak oluşmaktadır. Böylece SRM metodu hidrojen üretiminde en uygun metot olarak kabul edilmektedir.

SRM reaksiyonu hidrojen verimi en yüksek olan reaksiyondur ve detaylı olarak pek çok çalışma yapılmıştır. Ancak bu reaksiyon endotermiktir ve 250 °C üzerinde

alışan bir ısı kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Tersine POM reaksiyonu düşük hidrojen verimine sahiptir. Ancak ekzotermik olduğu için düşük reaksiyon sıcaklıklarında katalizlenebilmektedir.

3.1.2. Metanolün Buhar Reformasyonu (*Steam Reforming of Methanol-SRM*) **Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler**

- 1- SRM reaksiyonları için literatürde yaygın olarak Cu ve Pd temelli katalizörler üzerinde çalışılmıştır. Cu katalizörü yüksek katalitik aktivitesinden dolayı ve düşük sıcaklıktaki seçiciliğinden dolayı tercih edilmektedir. Cu termal bozunmaya maruz kalmasına rağmen ZnO ve Al₂O₃ gibi ilave maddelerle sinterlenme yeteneğı düşürölmektedir. Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizörü ile yüksek metanol dönüşümüne ulaşılabilirler ve bu katalizör CO ‘e karşı düşük bir seçicilik göstermektedir.
- 2- Cu destekli ZnO/Al₂O₃ içeren katalizörlerle kıyaslandığında ZrO₂ içeren katalizörlerin SRM reaksiyonlarında daha yüksek katalitik aktivite ve daha düşük CO seçiciliğı gösterdikleri tespit edilmiştir. ZrO₂, CuO’ın indirgenmesini kolaylaştırarak Cu’ın dispersiyonunu artırmaktadır.
- 3- CeO₂’nde Cu katalizörün aktivitesini artırdığı anlaşılmıştır. Oksijen tutucu özelliğinden dolayı kısmi oksidasyonlarda mobil oksijen taşıyıcısı olarak davranmaktadır Cu/ZrO₂/CeO₂ ile oldukça poröz katalizör yüzeyi elde edilmektedir [15].
- 4- Al/Cu/Fe katalizörlerde yaygın olarak SRM reaksiyonları için araştırılmaktadır.
- 5- Bu katalizörlerle dönüşüm verimini artırmak için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla La₂CuO₄ nano fiber katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır [16].

3.1.3 Metanolün Kısmi Oksidasyonu Partial Oxidation of Methanol-POM Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler

- 1- POM reaksiyonunda bakır temelli katalizörler detaylı olarak araştırılmış ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak uzun başlangıç süresi (start-up time) bu katalizörün araçlarda yaygın olarak kullanımını engellemiştir. Yüksek ateşleme sıcaklığı ($T_i = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) uzun başlangıç süresinin temel nedenlerinden biridir. Soy metal Ag/Ce-Zn katalizör ile POM reaksiyonlarının ateşleme sıcaklığının $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürüldüğü rapor edilmektedir. Pt destekli katalizörle ateşleme sıcaklığının daha düşük sıcaklıklarda başarılabildiği ispatlanmıştır. % 1 a/a Pt/ZnO katalizörü ile iyi bir metanol dönüşümü ve $T_i = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ düşük sıcaklıkta POM reaksiyonları için hidrojen seçiciliği sağlamaktadır.
- 2- Yapılan başka bir çalışmada POM reaksiyonu için AuAl_2O_3 ve $\text{Au/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri çalışılmıştır. AuAl_2O_3 katalizörüne ZnO ilave edilmesinin POM reaksiyonu ile hidrojen üretiminde daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Katalizörün aktivitesi ilave edilen ZnO arttıkça artmaktadır. Zn/Au oranı 5/1 olduğu zaman maksimum bir değere ulaşmaktadır. $\text{Au/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün kalsinasyon sıcaklıkları değiştirildiği zaman, kalsine edilmemiş katalizörün daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği anlaşılmıştır. Artan reaksiyon sıcaklığının hidrojen seçiciliğini ve metanol dönüşümünü artırdığı görülmüştür [17].
- 3- DMFC'lere yönelik metanol oksidasyonu çalışmasında Pt temelli bimetalik katalizörlerin kullanılmasıyla hem katalitik aktivitesi artırılmış hemde daha ucuz katalizörler elde etmek mümkündür. PtNi bimetalik katalizörü ile metanol oksidasyon kinetiğini geliştirici etkiler gözlenmiştir. Ni ile alaşımlanan Pt katalizörü, Ni oksitlerin CO'nin oksidasyonu için oksijen sağlamasıyla metanolün daha düşük potansiyellerde oksidasyonunu sağlar. Nanopartikülleri [18].

- 4- Metanolün Ag üzerindeki oksidasyonu için mikrokinetik bir model geliştirilen bir çalışma yapılmıştır [19].
- 5- Başka bir çalışmada metanolün formaldehite oksidasyonu için gümüş katalizör kullanılmaktadır. Ancak önemli bir problem gümüş katalizörle yüksek miktarda dönüşmemiş metanol kalmaktadır. Bu durumu engellemek içinde oksitleyici bir gaz ortamında 200 – 700 °C aralığında bulk vanadate katalizörle metanolün formaldehite oksidasyonu çalışılmaktadır [20].

3.1.4. DDM Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler

- 1- Metanolün direk parçalanmasında, üzerinde çalışılan katalizörlerden biri $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (spinel-lattice) katalizörüdür. Cu metali OH bağlarını metal oksit yüzeyinde düzenlemektedir. Hidrojenin Cu'dan metal oksitlere doğru dağılması sağlayarak, metal oksit üzerinde metanolün parçalanarak dehidrojene olmasını sağlar. Azaltılmış CuO , ZnO ve Mn_2O_3 katalizörlerin yüzey ara ürünlerin aktiviteleri aktif bölgelerde hidrojenin desorpsiyonunda etkilenmektedir [21].

3.1.5. HPE Mekanizması:

Alkollerin elektrolizi ile hidrojen üretimi basit bir prensibe sahiptir. Hidrojen çevreye çok az hasar verdiği, daha yüksek dönüşüm verimine sahip olduğu ve kabul edilebilir bir fiyata sahip olduğu için ticari fosil yakıtlara karşı alternatif bir yakıttır. Dört tane hidrojen üretim kategorisi bulunmaktadır:

- 1- *Biyolojik Hidrojen üretimi*
- 2- *Kimyasal Hidrojen üretimi*
- 3- *Elektrokimyasal hidrojen üretimi* (suyun elektrolizi, Foto elektrokimyasal üretim, yüksek sıcaklık tuz elektrolizi, H_2S elektrolizi, Organik yakıtların elektrokatalitik dönüşümü)
- 4- *Termo-kimyasal ya da termal parçalama teknolojiler*

Geleneksel anlamda suyun alkali elektrolizi çok fazla elektrik tükettiğinden dolayı, ekonomik olarak çekici olmadığından yeterli ticari kullanıma sahip değildir. Fakat membran teknolojilerinde meydana gelen atılımlar ve yenilikçi araştırmalar sayesinde seçici geçirgen elektrolit membranlar elektrokatalitik hidrojen üretiminidaha yüksek verimlere taşımıştır. PEM sistemlerine dayalı elektroliz sistemleri özellikle taşınabilir güç üreticilerinde hızlı başlama ve kapanma özelliklerinden ve düşük sıcaklıkta hidrojen üretebildiklerinden dolayı oldukça uygun bulunmaktadır. Elektroliz beslemesi olarak metanol kullanılması, elektrik tüketimini ciddi ölçüde düşürmektedir. Çünkü metanolün oksidasyonun standart potansiyeli olan 0,02 V, suyun oksidasyonunun standart potansiyeli olan 1,24 V'dan düşüktür. Metanolün elektrolizi ile hidrojen üretiminin fiyatı, halen suyun elektrolizi ile hidrojen üretim fiyatının yarısı kadardır [42]. Metanol anotta dehidrojenasyon prosesiyle oksitlenir ve oluşan H^+ iyonları PEM yoluyla katot kısmına gönderilerek hidrojen gazına indirgenir.

Metanol-su karışımından elektrokatalitik hidrojen üretiminde, aşağıdaki reaksiyon mekanizmalarının meydana geldiği düşünülmektedir;

1- Anotta iki mekanizma yürümektedir:

a- Metanolün oksidasyonu ;

- Metanol ortamda bulunan suyla aşağıdaki gib reaksiyon verir ;



- Anot kısmında suyun elektrolizinden dolayı O_2 gazı bulunacağından dolayı POM reaksiyonu meydana gelebilecektir:



b- Suyun oksidasyonu ile ;



- 2- Membran olarak PEM kullanılmakta ve oksidasyon ürünü olan H^+ katot kısmında gönderilmektedir.
- 3- Proton (H^+) uygun katalizör yüzeyinde tutunmakta ve anottan elde edilen elektronlar dış bir devre yardımıyla katoda ulaştırılarak burada protonun indirgenmesi sağlanmaktadır.



Oluşan hidrojen gazının ise dehidrojene olarak yüzeyden ayrılması ve argon gazı süpürülmesi beklenmektedir.

HPE için katalizör ve uygulama araştırması

HPE mekanizması için katalizör geliştirmek için şu durumlar göz önüne alınmalıdır:

Metanol oksidasyonu için elektrokatalizör seçimi oldukça zor bir iştir. Sistemde paralel reaksiyonlar meydana geldiği için, metanolün uygun oksidasyon kinetiğini sağlayacak anot materyalinin seçilmesi gerekmektedir. DOM kinetiği engellenmeli ve metanolün elektro-oksidasyonu başarılmalıdır. Pek çok elektrot yüzeyinde DOM reaksiyonu gerçekleştiği için uygun elektrot yüzey araştırmaları oldukça önemlidir.

Metanol oksidasyonu 6 elektron transferi üzerinden yürüdüğü için zor bir mekanizmadır. Bu mekanizmanın gerçekleşmesi için aktif adsorpsiyon bölgelerinin katalizör yüzeyinde artırılması gerekmektedir.

Metanolün asidik ortamda oksidasyonu için Pt fazlaca aktif bir katalizör değildir. Ancak bazik ortamlarda katalitik aktivitesi oldukça yükselmektedir. Alkali ortamda Pt yerine Pd temelli katalizörlerde metanol oksidasyonu için yüksek performans vermektedir [22].

Ancak Pt katalizörlerin pahalı olması ve yan ürün olan CO_2 tarafından zehirlenerek inhibe olmasından dolayı yeni katalizörler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Ni destekli

elektrotlar kullanarak özellikle DMFC uygulamalarına yönelik katalitik aktivitesi geliştirilmiş katalizörler geliştirilmektedir. Pt yüzeyinde Ni ile yapılan modifikasyon çalışması sonucunda düşük metanol konsantrasyonlarında metanol oksidasyon kinetiğinin daha verimli gerçekleştiği gözlenmiştir [23].

Katalizörler ile ilgili araştırmalar sonucunda aşağıdaki yaklaşımlar önemli bilgiler sağlamaktadır:

1. Hem HPE mekanizması hemde diğer metanol oksidasyon mekanizmaları için literatürde en yaygın olarak kullanılan katalizör Pt temelli katalizörlerdir. Metanolde C-H bağlarını kıran en iyi katalizör olarak Pt bilinmektedir. Öncelikle metanolün yüzeyde adsorbe olabilmesi için uygun bölgelerin olması gerekmektedir. Çünkü metanol H ile yer değiştirme yeteneğine sahip değildir. Hidrojen 0.02 V'luk potansiyelde yüzeyden uzaklaştıktan sonra Pt yüzeyine tutunabilir [24].
2. Karbid elektrotun hidrojen ve metanol oksidasyon kinetiğine etkisi incelendiği bir çalışmada katalizörün korozyona karşı dayanıklı olduğu anlaşılmıştır. Hidrojen oksidasyonu ile kıyaslanınca metanol oksidasyonu için daha aktif olduğu görülmüştür. Bu elektrotta metalin alt kısmında katı edilmiş karbon atomları yüzeyde daha fazla aktif bölge oluşmasını sağlamaktadır. Metanolün oksidasyonu 6elektron transferi gerektiği için zordur ve yan ürünler fazladır [25].

Uzun yıllardır bilinen ve araştırılan katalizör çalışmalarının yanısıra, yakıt hücrelerinde metanol elektrooksidasyonu ile ilgili son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bunların bir kısmı Doğrudan Metanollü Yakıt Hücrelerinin fonksiyonları üzerine yoğunlaşmıştır. Son yıllarda bu alanda araştırma konusu olmuş benzeri bazı çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Japonya'da Nagaoka Üniversitesi'nde yapılan bir araştırmada DMFC ile yapılan elektrolitik hidrojen üretiminde '*Polymer Electrolyte Fuel Cell*' (PEFC) kullanılması üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada sürekli bir sistemde metanol-su

çözeltilisinin Pt katalizör ve Nafion 117 membran kullanılarak elektrolizi incelenmiştir. Katot egzoz gazında hidrojen ve karbon dioksit varlığı gözlenmiş ve hidrojen içeriği %95 – 97,2 arasında elde edilmiştir. Ayrıca Hidrojen üretimi için harcanan enerjinin alkali elektroliz mekanizmasına göre %60 daha az olduğu vurgulanmıştır [13].

2. Çin’de Chongqing Üniversitesi ‘nde yapılan araştırmada ise “intermittent microwave heating” yöntemi ile hazırlanan Pt-WC/C katodu ile yapılan elektrolizi yine sürekli beslemeli bir sistemde incelenmiş ve Pt/C katoda göre daha iyi performans gösterdiği gözlenmiştir. Tek hücreyle yapılmış denemelerde kabul edilebilir değerlerde akım yoğunlukları için 0,4 V değeri altında potansiyel değerlerinin ölçüldüğü ve bu yöntemin dayanıklı ve düşük maliyetli olduğu belirtilmiştir [14].
3. Çukurova ve Niğde Üniversite’lerinde deniz suyu kullanılarak yapılan ve 0,01M NaCl varlığında Pt anot ve Ag katot kullanılarak incelenen deşarj potansiyellerinde metil, etil ve propil alkol katkısı ile gerçekleştirilen hidrojen üretimi incelenmiştir. Bu çalışmaya göre tuz çözeltisindeki alkol varlığının anodik potansiyeli düşürdüğü ve hidrojen ürününü artırdığı söylenmektedir [26].
4. Almanya’da Institut für Werkstoffe’da yapılan çalışmada düşük hava beslemelerinde ‘Direct Methanol Fuel Cell’ (DMFC)’de parazitik hidrojen üretiminin etkisi araştırılmıştır. 196 segmentli bir hücrede yapılan çalışmada, yakıt hücresine farklı hava beslemelerinde akım yoğunlukları ve hidrojen oluşumu ölçülmüştür. Buna göre düşük hava beslemelerinde, ek metanol harcanması ve hücre potansiyelinde düşme gözlenmiştir. Ayrıca hidrojen oluşum teorisi doğrulanarak açık devre voltajı ve hava akışı ile hidrojen oluşumu arasında korelasyon gözlemlendiği bildirilmiştir. Katot alanının sadece toplam akım üretiminin toplanmasından değil ek olarak hidrojen oluşumundan dolayı da azaldığı bildirilmiştir [27].

5. Almanya’da yapılan bir diğer çalışmada (Institute of Energy Research/Jülich) DMFC’in ikili fonksiyonel aktivitesi ve elektrot yüzeyindeki yenilenme etkisi ile gerçekleşen periyodik çift işlevli rejim incelenmiştir. Bu yeni önerilen çalışma prensibine göre yakıt hücresine hava akışının belirlenen bir kritik değerin altına düşürülmesi ile hücre çift fonksiyonel rejime dönmektedir. Hücrenin oksijence zengin bölümü akım üretirken geri kalan kısmı elektrolitik halde çalışacaktır. Bu çalışma prensibine göre denemelerde, tekrar normal yani kritik üstü hava besleme değerine ulaşıldığında, elektrolitik bazda çalışan kısmın galvanik performansında artış meydana gelmektedir. Bu yenilenme etkisinin Pt katot yüzeyi üzerinde temizlenme ve aynı anda anot kullanımının artırılmasına yol açtığı tahmin edilmektedir [28].
6. Yine ülkemizde Çukurova Üniversitesi’nde yapılan bir diğer araştırmada bazı primer alkollerin (metanol, etanol ve propanol) 0,01M NaCl varlığında farklı pH ve sıcaklık parametrelerindeki Hidrojen ürünü incelenmiştir. Buna göre Pt elektrot yüzeyine adsorplanan alkolün anodik ve katodik aşırı potansiyeli düşürdüğü görülmüştür. İncelenen tüm alkol çeşitlerinde benzer oranda yüksek hidrojen ürünü elde edildiği bildirilmiştir [29].

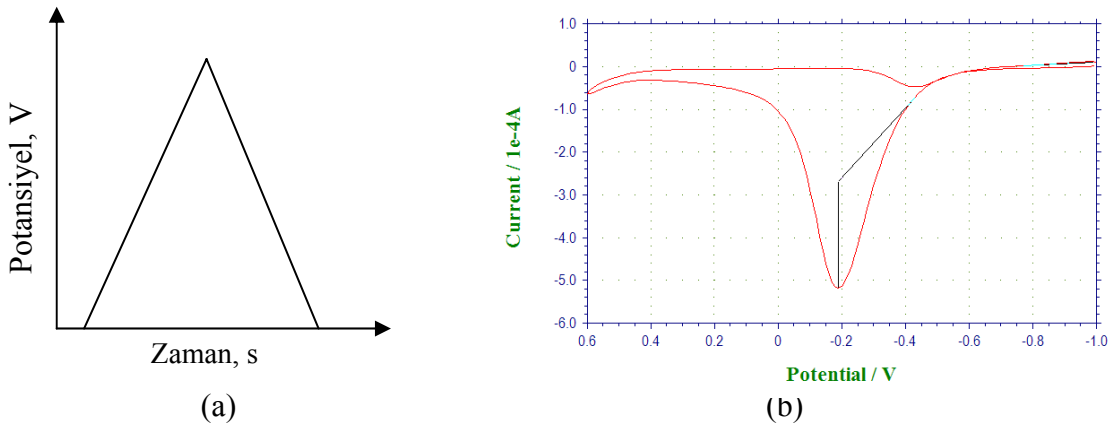
Literatür araştırmasında edinilen perspektif ile yakıt hücresi uygulamalarına bakacak olursak; daha önce de bahsedilen bir takım performans ve uygulama yöntemlerinde iyileştirme ihtiyacı bulunmaktadır. Kısaca, polimer elektrolitli yakıt hücreleri (PEMFC) mikro, mobil uygulamarda ve otomotiv sanayinde gelecek vaad eden bir enerji dönüşüm sistemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çeşit yakıt hücrelerinin içinde yer alan DMFC’ler yüksek enerji yoğunluğuna sahip yakıt kullanımına ve düşük basınçlı işletme koşullarına imkan tanıdığından öne çıkmaktadır. Fakat Membran uygulamalarında metanol geçirgenliğinin yüksekliği ve yavaş oksidasyon basamaklarından dolayı DMFC’ler, PEMFC’lerden daha düşük güç yoğunluklarına ve daha düşük verimlere ulaşmaktadır [33]. Bu handikapların aşılabilmesine bir alternatif olarak DMFC’lerin bifonksiyonel özelliklerinden yararlanarak elektrolitik işlevlerde de kombine sistemlerde kullanılması gündeme gelmiştir.

4. DENEYSEL

4.1. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV) yöntemi

Elektrokimyasal olayları incelemekte kullanılan önemli tekniklerden biri *dönüşümlü voltametri* yöntemidir. Bu yöntemin temelinde sisteme gönderilen potansiyel değişken potansiyel dalgasıyla birlikte ölçülen akım değeri yatmaktadır. Sisteme yüklenen potansiyel değeri zaman içerisinde sabit bir tarama hızı ile bir yöne doğru artırılarak önceden belirlenen eşikdeğere ulaşıldıktan sonra geri dönülerek tekrar başlangıç potansiyeline gelinir. Bu sırada devreden geçen akımın kaydedilmesi ile $I(\text{akım}) - E(\text{potansiyel})$ grafikleri elde edilir [30].

Bu yöntem sayesinde incelenen elektrokatalitik reaksiyonun tersinirliği, önce ve sonra oluşan diğer reaksiyonlar hakkında bilgi ve taşınan elektron sayısı gibi kinetik hakkında kritik bilgiler elde edilebilmektedir.



Şekil 4.1. CV analizinde uygulanan potansiyostatik yöntemin zamana bağlı şematik grafiği (a) ve elde edilen örnek bir dönüşümlü voltamogram (b)

CV analizleri için gerekli çözelti konsantrasyonları belirlenerek çeşitli disk elektrotlarla çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda CV analizi için çözeltinin iyonik iletkenliğini artırmak üzere bir destek elektrolitin kullanılması gereklidir. Bunun için KOH gibi bazik ve H_2SO_4 gibi asidik elektrolitler de kullanılmıştır.

4.2. Gaz kromatografi (GC) analiz yöntemi

Gaz kromatografide (GC), numune buharlaştırılır ve kromatografik kolonun girişine enjekte edilir. İnert bir hareketli gaz faz ile elüsyon yapılır. Taşıyıcı gaz fazı analitin molekülleri ile etkileşmez; gazın tek işlevi, analiti kolon boyunca taşımaktır. Bu sayede, numune içerisindeki farklı molekül ağırlıklarına sahip olan farklı bileşenler, kolon sonunda ayrılabilir. Kolon sonunda uygun bir dedektör vasıtasıyla bu ayrılmış bileşenlerin kuantitatif analizi mümkün olmaktadır [30].

Deneylerde kullanılan GC cihazı silika içeren dolgulu kolona sahiptir. Bu kolonun girişine, reformer sisteminde de olduğu gibi argon taşıyıcı gazı beslenmektedir. Reformer hücresinin katot kısmından çıkan gaz karışımı bir rezervuarda depolandıktan sonra şırınga ile alınarak GC cihazının numune enjekte kısmına verilmiştir. Ölçümlerin yapıldığı GC cihazı TCD dedektöre sahiptir (SRI 310C model).

Önceden yapılan denemelerle hidrojen, CO₂, CO ve metan bileşenlerini ayırmak üzere bir sıcaklık programı belirlenmiştir. Bu programa göre kolon sıcaklığı 50°C'den başlayarak 13psi basınçla taşıyıcı argon gazı geçirilmiştir. Numunenin enjekte edilmesinden yaklaşık 3 dakika sonra kolon sıcaklığı 80 °C'ye çıkarılarak CO₂ içeriğinin belirlenmesi sağlanmıştır. Son olarak kolon 120 °C'de temizlenerek yeni analize hazır hale gelmektedir.



Resim 4.1. Reformer egsoz gazlarının analizinde kullanılan SRI 310C model GC cihazı

Analizlerde kullanılan GC cihazı '*Termal Conductivity Detector(TCD)*' dedektörüne sahiptir. Bu tip dedektörler, kolondan geçmekte olan gazın içinde analit molükülleri bulunması halinde ısı iletkenliğinde meydana gelen değişime dayanarak ölçüm yapmaktadır. Elektriksel olarak ısıtılan bir termal elemanın sıcaklığı, etrafından geçmekte olan gazın ısı iletkenliğine bağlı olarak değişir. Termal elemanın direnci, gazın termal iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Bu sayede dedektör etrafından geçen gazın konsantrasyon değişimleri okunabilir.

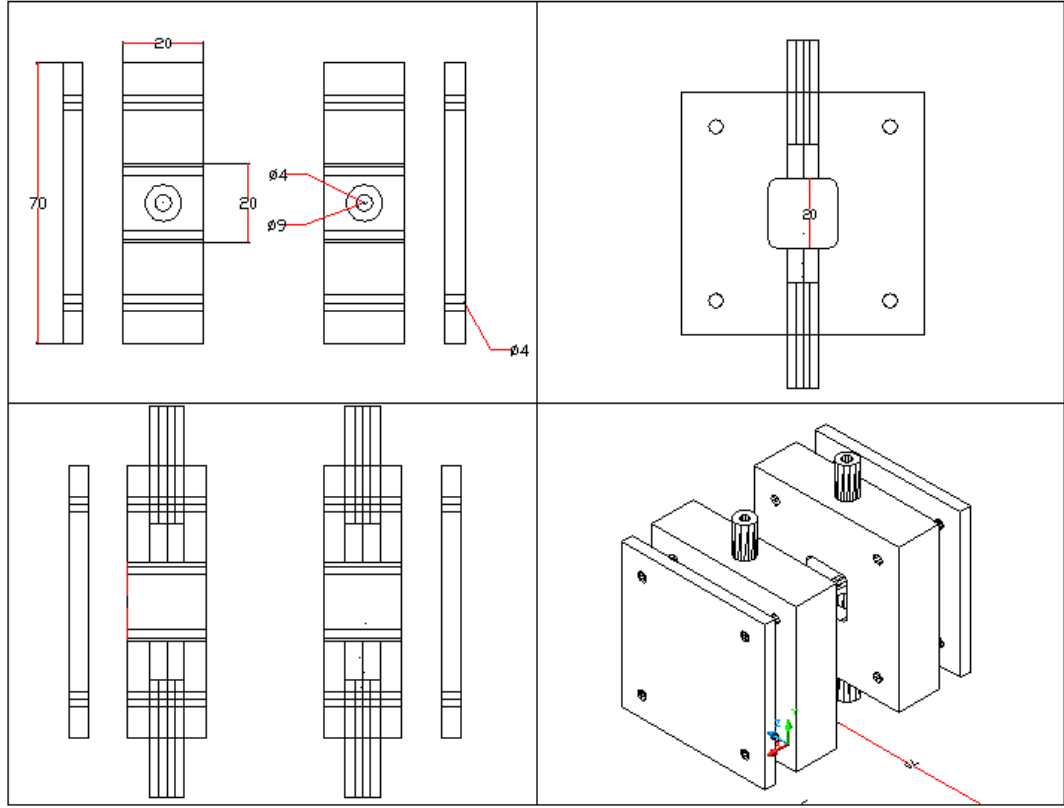
Toplam analiz süreci, kolonun yeniden hazır hale gelmesiyle birlikte, yaklaşık 2 dakika sürmektedir. Bu koşullar ve deney süresi de dikkate alınarak sürekli çalışan reformer sisteminden alınacak gaz numunelerinin 30, 50 ve 70. dakikalarda GC analizine verilmesi uygun bulunmuştur. Deneyin başlamasının ardından rezervuarda analiz edilebilecek yeterli miktarda katot egzoz gaz konsantrasyonu oluşabilmesi için reformer hücresinin öncelikle 30 dakika çalıştırılması kararlaştırılmıştır. Bunun için öncelikle katot kısmından hiçbir taşıyıcı geçirilmeden oluşan gaz hacmi sabit basınç altında ölçülerek ön denemeler gerçekleştirilmiştir.

4.3. Deneysel Düzenek

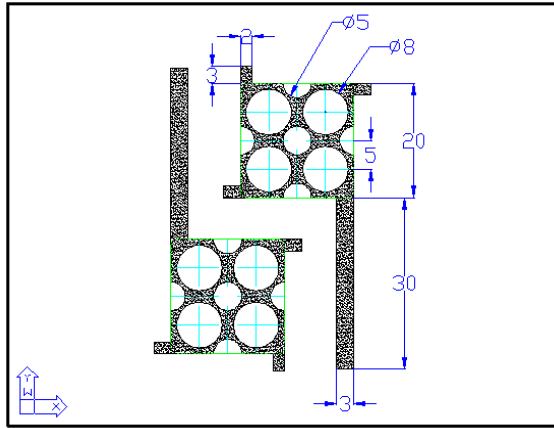
Bu çalışmada elektro-oksidasyon gerçekleştirileceği hücre için plexy-glass malzemeden aşağıda çizimi verilen hücre blokları CNC tezgah yardımıyla hazırlanmıştır. Akım toplayıcılar 0,2 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik levhadan Lazer-CNC kullanılarak kesilmiştir.

İmal edilen Metanol Reformer hücresinin ayrıntılı "*AutoCAD*" çizimi ve boyutları şekil 5.2'de verilmektedir. Reformer hücresinin membran elektrot bileşkesine akım taşıyacak olan akım toplayıcıların tasarımı özgün şekilde ayrıca yapılarak boyutlandırılması ile birlikte şekil 5.3'de verilmektedir.

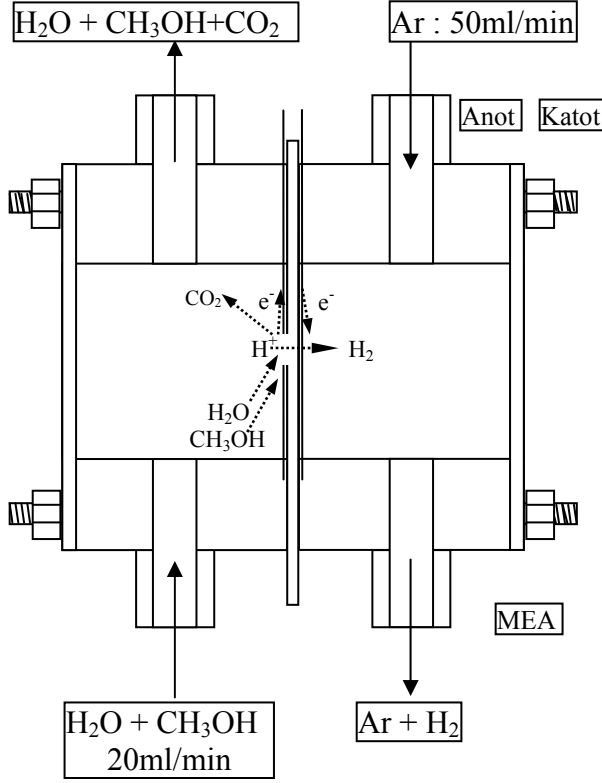
Ayrıca Reformer hücresinin hidrojen üretim koşullarında, anot ve katodunda meydana gelmesi istenen ana reaksiyonlar ve taşınım yönleri ayrıntılı şekilde şematik olarak şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Hücre bloklarının “AutoCAD” çizimi.



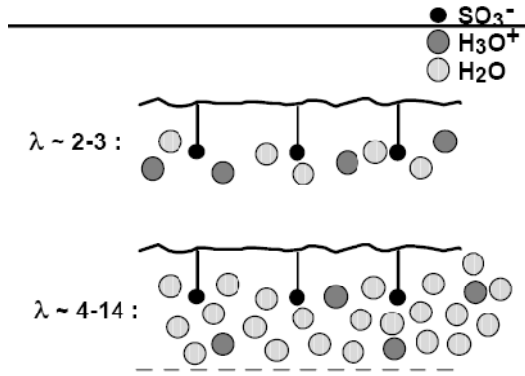
Şekil 4.3. Reformer hücresi için tasarlanan akım toplayıcı levhalarının “AutoCAD” Çizimi



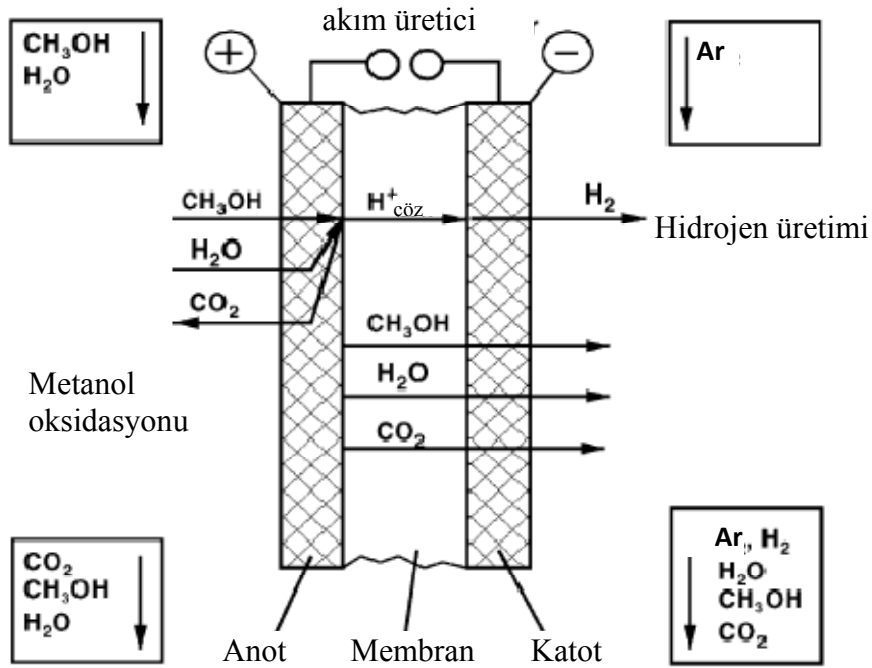
Şekil 4.4. Reformer hücresinin çalışma koşulları ve mekanizmasını gösteren şematik çizim.

PEMFC'ler için kullanılan elektrolit membran malzemesi metanol için tamamen geçirimsiz değildir ve bir miktar metanolün anottan katoto tarafına geçmesine izin verir. Elektro-ozmotik sürüklenme ve difüzyon metanol geçişi için tanımlanan iki mekanizmadır. Metanol katot tarafına ulaştığında oksitlenerek istenmeyen karışıt potansiyele neden olur. Bunun yanı sıra katot tarafında oksitlenen metanol yakıt rezervinden ve verimliliğinden de düşüşe neden olur [33]. Dahası Wang ve arkadaşları membran boyunca geçirilen metanolün katot üzerinde CO_2 'e kadar tamamen oksitlendiğini bulmuşlardır [34].

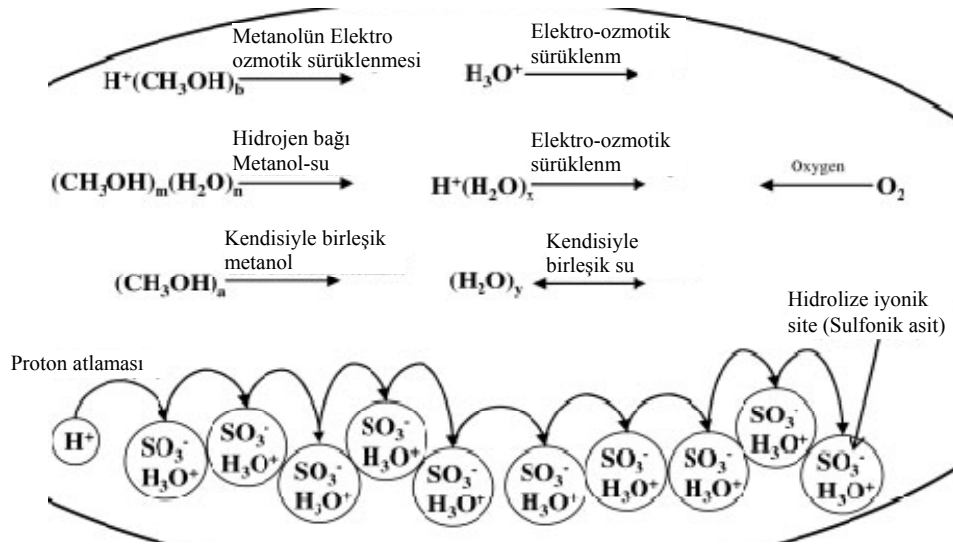
Şekil 5.6 ve 5.7'de reformer ve yakıt hücrelerinde meydana gelen elektro-ozmotik sürüklenme etkisinin şematik gösterilişi verilmiştir. Bu mekanizmada elektrolit membrandan geçen protonlar polar sıvıları birlikte sürükleyerek anottan katot fazına geçirirler. Mebran malzemesindeki Polisülfonat grubun molekül zincirini gösteren λ değeri arttıkça sürüklenme etkisi de artış göstermektedir.



Şekil 4.5. Poli sülfonatlanmış membran malzemesinde suyun elektro-ozmotik sürüklenmesi üzerine λ değerinin etkisini gösteren şematik çizim [43].



Şekil 4.6. Reformer hücresinde görülen elektro ozmotik sürüklenme olayının şematik gösterimi.



Şekil 4.7. Yakıt hücrelerinde görülen metanolün membrandan geçiş mekanizmaları.

Elektrolit membrandan metanol geçişi üzerine Narayanan ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, membran kalınlığı ile metanol geçiriminin ters orantılı değiştiğini göstermiştir [35]. Bu olgu bize metanol geçiriminde difüzyon mekanizmasının elektro-ozmotik sürüklemekten daha baskın olduğunu göstermektedir.

Tüm bu mekanizmalardan dolayı elektrolit membrandan geçen metanol, daha önce de bahsedildiği gibi, katot da indirgenerek katot gazında CO_2 çıkışına neden olmaktadır. Ayrıca deneylerde alınan Anot egsoz gazında bulunan H_2 gazı da bu reaksiyon etkisiyle anot tarafında indirgenen parazitik hidrojen üretimini meydana getirmektedir. Bu sebeple Katot gazında gözlenen H_2 gazı reformer hücresinin elektrokatalitik hidrojen üretimi olarak ölçülürken, yine katot egsoz gazında ölçülen CO_2 gazı ise metanolün membrandan kısa devre geçişini göstermektedir. Çizelgelerde verilen niceliklerde bu değerler gösterge olarak kullanılmıştır.

4.4. Kullanılan Malzemeler

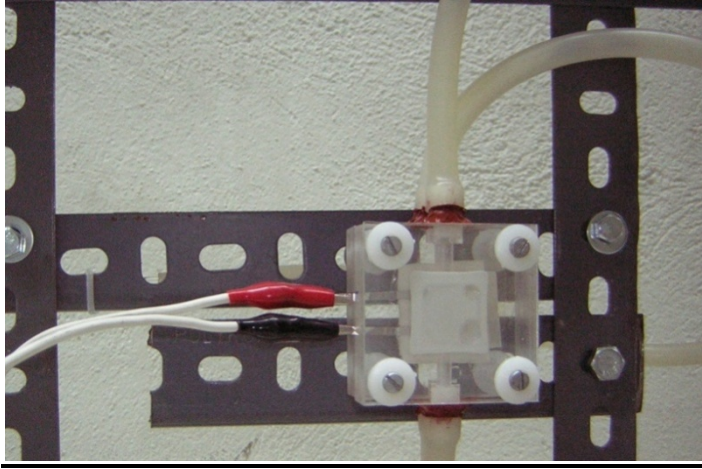
Metanol Reformer hücresinin imalatında ve anaerobik deney koşullarında kullanılan malzemeler aşağıda ana başlıklar halinde sıralanmaktadır.

- Karbon (*Carbon paper*) gaz difüzyon tabakası

- Nafion® 117 membran çözeltisi, membran yapımı
- İzopropanol, membran yapımı
- Toz elektrot malzemesi, Pt Black (% 99,9), Ni (% 99,9), Pt/C (% 10), membran yapımı
- Akrilik (*Plexyglass*) malzemeden bloklar, hücre yapımı
- Silikon sızdırmaz conta, reformer hücre
- Silikon hortum, yakıt iletim hattı
- Peristaltik pompa, yakıt iletimi
- Sabun akış ölçer için delikli büret ve puvar, akış ölçüm
- Sabun akış ölçer, Rotametre, akış ölçüm
- Argon tüpü, taşıyıcı gaz
- Membran üretimi için plexyglass kalıp
- Cıvata, somun ve pullar, reformer hücre
- Metanol (%99,9 saflıkta), yakıt çözeltisi
- Akım toplayıcılar için 0,1 mm kalınlığında 316L tip çelik sac, reformer hücre

Hücresinin herbir bölmesinin ölçüleri 20x20x20 mm'dir. Anot ve katot olmak üzere her iki taraf için de birer giriş ve çıkış belirlenmiştir. Hücre sürekli sistem olarak çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır. Çıkış ve girişler plexy-glass tüplerle silikon boru bağlantı elemanlarına uygun hale getirilmiştir.

İki bölmenin arasında "Membrane Electrode Assembly (MEA)" yer alacaktır. MEA için her iki tarafına akım toplayıcılar, daha dış katmana ise sızdırmazlık görevini yerine getirecek silikon elastomer contalardan birer çerçeve kesilerek yerleştirilir. Kapak kısımların sızdırmazlığı da yine aynı silikon contadan kare kesit kesilerek sağlanmıştır.



Resim 4.2. Yakıt reformasyon hücresi resmi.



Resim 4.3. Deney sisteminin görünüşü.

4.5. Yöntem

Metanol-su çözeltisinin elektrokatalitik reformasyonu için elektrolitik çalışma şartlarında hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir.

Anot reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:



Bu reaksiyonlar sonunda membran elektrot bileşke ünitesi anot kısmı yüzeyinde yükseltgeme sonucu oluşan H^{+} iyonları membran boyunca taşınarak katot yüzeyinde indirgenerek H_2 gazı meydana getirecektir.

Ana reaksiyonlar gerçekleşirken izlenen ara basamaklar elektrot yüzeyine adsorplanma, elektrot yüzeyindeki tepkimeler, elektrolit içerisinde taşınma ve elektrolit yüzeyinden desorplanma olarak özetlenebilir. Bu ara reaksiyonların ve ayrıntılarının CV analizleri sonucu kullanılan elektrota bağlı olarak değişim gösterdiği ve yüzey oksit katmanının yapısıyla etkilendiği gözlenmiştir.

Çalışmada metanolün elektrokatalitik reformasyonu ile hidrojen üretimi incelenmiş ve yöntem olarak tek hücreli sistemde sürekli akış koşulları altında yakıtın ve ürünlerin reformer hücreye beslenmesi amaçlanmıştır. Elektrolitik hücre yapımı için kullanılacak malzeme olarak '*plexyglass*' seçilmiştir. Anot ve katot taraflarının her ikisi de sürekli sistem olarak çalışacak şekilde 4 mm iç çaplı giriş ve çıkışlar ile yapılmıştır. Anot tarafına alkol-su çözeltisi beslemek üzere sabit akış hızlarında çalışmaya uygun peristaltik pompa bağlanmıştır. Katot tarafına ise elde edilen hidrojen zengin gaz fazını süpürmek için argon gazı gönderilecektir. Sisteme 18V/20A 'lık güç kaynağı ile elektrik enerjisi sağlanmıştır. Anot tarafında meydana gelecek CO_2 gazının pompalı devrim sisteminden ayrılması için 250ml 'lık rezervuar kullanılmıştır. Katot kısmından elde edilecek gaz karışımı ise 500ml'lik septumlu cam hazne içerisinde biriktirilerek analizler için numune alınmıştır.

Hücre içerisinde metanol-su çözeltisi sisteme sürekli beslenecek ve aynı zamanda anot egzoz gazları da bu akışla hücreden uzaklaştırılmıştır. Bu gazların, akış devir daim sitemine gönderilmeden ayrılması gerekmektedir. Bunun için 250 ml 'lik erlen kullanılarak geri dönüşümü sağlanacak sıvı yakıttan gazların ayrılması sağlanmıştır.

Üretilen Hidrojen gazının katot egzoz gazı içerisindeki miktarının analizi argon kolon gazı ile çalışacak TCD detektörlü bir gaz kromatografi cihazı ile yapılacaktır. Önceden yapılan, CO₂ ve H₂ gazları karışımının 80 °C 'deki analizlerinden elde edilen sonuçlara ilişkin grafikler “Sonuç ve Tartışmalar” bölümünde verilmiştir.

Çalışma süresi (yüzey aktivasyonu) ve analiz ölçümleri için gereken süre düşünüldüğünde; 1 saatin üzerindeki çalışma sürelerinde, analiz işlemiyle toplanacak veri miktarı yeterli görülmüştür.

4.6. Membran Elektrot Asemble (MEA) hazırlama süreci

Proton geçirici membran olarak Nafion 117 tip membran kullanılmaktadır. Elektrokatalist malzemesi için Pt/C (% 10 a/a) tozu, katalist mürekkebi hazırlamak için Nafion çözeltisi (% 5 a/a) kullanılmaktadır. MEA hazırlama yöntemi olarak yaygınca kullanılan sıcak pres yöntemi uygulanmıştır.

Öncelikle kullanılacak membran hücre boyutları da dikkate alınarak 3,5 x 3,5cm boyutlarında kesilerek alınır. Membran hazırlama süreci temizleme ve aktivasyon olmak üzere iki grup aşamadan oluşmaktadır. Temizleme işlemi için önce saf su ile daha sonra organik kirleticilerin uzaklaştırılması için H₂O₂ çözeltisi (% 3,5 h/h) ile tekrar saf su ile durulama yapıldıktan sonra 1M H₂SO₄ çözeltisi ile muamele edilir. Bu işlemlerin her biri için 1 saat bekleme süresi ve 80 °C sıcaklık uygulanmıştır. Son olarak aktivasyon süreci için 1,5 – 2 saat boyunca oda koşullarında 1,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde bekletilir.

Elektrokatalist tabakası hazırlanırken önceden belirlenen, birim yüzey başına yüklenecek katalist tozu miktarları tartılır (Anot; 4 mg/cm², Katot; 4 mg/cm², 2 x 2 cm GDL). Tartılan katalist tozlarına 0,2 ml Nafion çözeltisi eklenir. Hazırlanan katalist mürekkebi homojen karışım yapmak üzere ultrasonik banyoda 1 saat süreyle karıştırılır. Bu işlem sonunda boyutları ayarlanmış gaz difüzyon tabakaları (Gas Diffusion Layer – GDL, Toray®-carbon paper) üzerine yayılarak dökülür. Katalist emdirilen Gaz difüzyon tabakaları kurutulmak üzere 70 °C 'ye ayarlanmış fanlı bir

etüvde 2 saat süreyle kurutulur. İlk deney için etüvden alınan tabakalar bir gün boyunca oda koşullarında bekletilmiştir. Bu esnada nemini kaybeden polimer elektrolitin performansının düştüğü görülmüştür.

Daha önceden hazır hale getirilen Nafion membran üzerine her iki yüzeyinde de karşılıklı gelecek şekilde hazırlanan katalizör emdirilmiş gaz difüzyon tabakaları yerleştirilir. Bir alüminyum film arasına konan bileşke 100 °C’de 1000 psi basınç altında 100 -120 saniye boyunca preslenmiştir. MEA hazırlanışında kullanılan parametreler, literatür araştırması sonucunda, daha önceden yapılan optimizasyon çalışmalarından edinilen bilgiler ile belirlenmiştir [31].

Yakıt reformer hücresinin her iki tarafı için de, anot ve katot olmak üzere, aynı elektokatalizör malzemesi aynı yükleme değerleri ile hazırlanmıştır.

4.7. Deney Süreci ve Analizler

Yakıt reformer hücresinde metanol-su çözeltisinin reformasyonu oda sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reformer hücreye sıvı yakıt karışımı 20 ml/dk sabit hızında peristaltik pompa ile verilmektedir. Bu aşamada peristaltik pompa kullanılmasının amacı akış şartlarındaki dinamik puls değişimlerini en aza indirmeye çalışmaktır. Bu sayede membran yüzeyindeki katalizör tabakasının dökülerek zarar görmesi engellenmeye çalışılmıştır. Pek tabiki daha hassas bir yöntem olan şırınga pompalar kullanılması, puls akışını ortadan tamamen kaldırarak bu konuda daha iyi sonuç verecektir.

Deneyisel çalışmada üç farklı akım şiddetinde reformer hücre performansları denenmiş ve incelenmiştir. Bunlar sırasıyla 200, 400, ve 800 mA’dır. Ayrıca yakıt derişimi %50, 60, 70, 80, 90 olmak üzere beş farklı besleme oranında kullanılmıştır.

Belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanan Metanol-su çözeltisi rezervuar olarak kullanılacak erlene aktarılır. Peristaltik pompa yardımıyla sabit hızla hücrenin anot bölümüne beslenir. Hücrenin anot çıkışından gelen çözelti ise tekrar rezervuarda

depolanarak kapalı bir dolaşım oluşturulur. Burada varsa hücrede oluşan CO_2 gazı da çözültiden uzaklaşır.

Katot tarafına, oksijensiz bir ortam sağlamak amacıyla inert argon taşıyıcı gazı sabit debiyle gönderilir. Katot egzozundan çıkan gazdan belirlenen zamanlarda alınan gaz numuneleri H_2 içeriği ölçülmek üzere Gaz Kromatografisi (GC –TCD) cihazına aktarılır.

Üretilen Hidrojen gazının ortamdan taşınması için argon tüp bakır borular vasıtasıyla sisteme bağlanmıştır. Katot egzoz gazının akış hızı ölçümü için sabun akış ölçer kullanılmıştır. Buradan septumlu depolama haznesine verilen gaz analiz için şırınga ile gaz kromatografisi cihazına beslenerek belli zaman aralıklarıyla veriler elde edilmiştir. Bu ölçümler 30, 50 ve 70. dakikalarda alınarak aritmetik ortalaması üretilen katot çıkış gazının hidrojen ve karbon dioksit kesri olarak not edilmiştir.

Gaz kromatograflarından elde edilen veriler yalnız katot çıkış gazının konsantrasyonuna ait bilgiler barındıracağından yakıt reformer hücresinin zaman içerisinde ne kadar yakıt dönüşümü sağladığı bilgisini içermez. Üretilen hidrojen gazı miktarının belirlenmesi için sistemin katot yarı hücresinden sürekli akış şartlarında geçirilen argon taşıyıcı gazın çıkış debisinin de ölçülmesi gerekir. Bu sayede GC cihazından elde edilen konsantrasyon verileri toplanan gazın debisiyle çarpıldığında deney süresince üretilen hidrojen gazı miktarını verecektir.

Katot yarı hücresine beslenen taşıyıcı argon gazının hacimsel debisi zamana karşı değişimleri ölçülerek kayıt altında tutulur. Daha sonra bu veriler, '*trapez kuralı*' na göre integrali alınırsa, toplam deney süresince geçirilen ortalama taşıyıcı gaz debisi bulunabilir. Üretilen hidrojen gazı miktarı bu değer kullanılarak yaklaşık olarak hesaplanabilir.

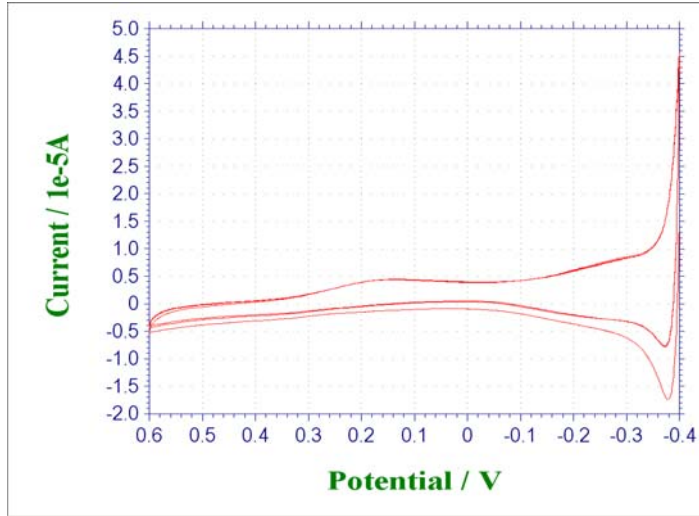
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmada belirlenen parametreler ve “Deneysel” bölümünde açıklanan içerik doğrultusunda bir dizi deney, ön deney ve analiz gerçekleştirilmiştir. Öncelikle metanolün anodik oksidasyonunu anlamak amacıyla, seçilen bir dizi elektrot ile hem asidik hem de bazik ortamda dönüşümlü voltammogramlar (CV) çekilmiştir.

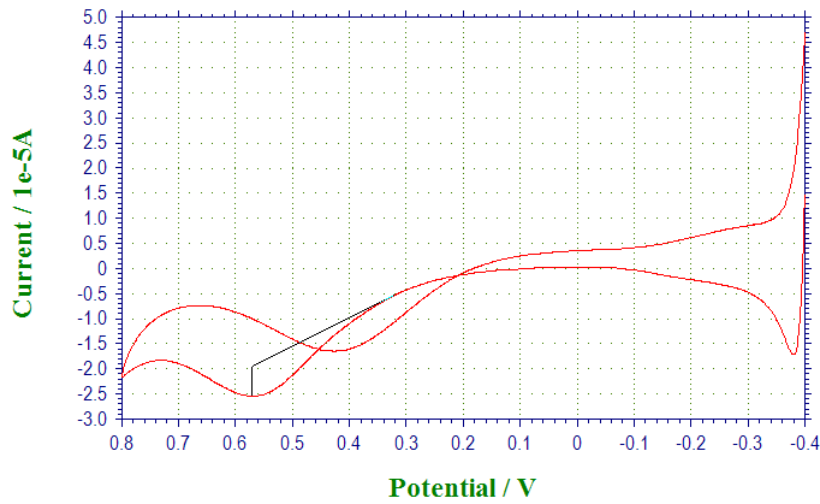
Asidik ortamda gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen bazı voltamogramlar şekil 5.1, 5.2 ve 5.4 ile derlenmiştir. Metanolün anodik oksidasyonu sonucu 0,4 – 0,6 V potansiyelleri arasında iki adet pik gözlenmektedir. Buradan hareketle elektrot yüzeyinde öncelikle disosiyatif adsorpsiyon; ardından yüzeyde kalan karbonlu bileşiklerin oksidasyonunun gerçekleştiği, bu iki anodik pikin varlığından anlaşılabılır.

Şekil 5.2 ve 5.4’te de görüldüğü gibi analiz sonucunda oksidasyon mekanizmalarının gerçekleştiği aralık 0,4 – 0,6V arasına denk gelmektedir. Burada anodik potansiyelin gerçekleşmesinden sonra, geri dönüş taramasında, tekrar yükseltgenme olması yüzey üzerinde bir önceki redoks reaksiyonundan kalan ürün üzerinde tekrar başka bir oksidasyon mekanizmasının daha olduğunu göstermektedir.

Aşağıda verilmiş olan Şekil 5.2 ’de tek döngüsel çekilen voltamogram görülmektedir. Buna karşın Şekil 5.4 ’de 100 tekrar sayısında döngüye sahip voltamogram görülmektedir. 100 çevrimle yapılan analiz sonucunda gözlemlenen bu iki adet pik değerinin potansiyel aralıkları sabit kalırken pik yüksekliklerinde giderek artış gözlemlendiği görülebilir. Bu bilgi ışığında, Pt katalizör yüzeyinde gerçekleşen metanol oksidasyon reaksiyonu hızının zaman ilerledikçe artış gösterdiği artan yüzey akımından anlaşılabılır.

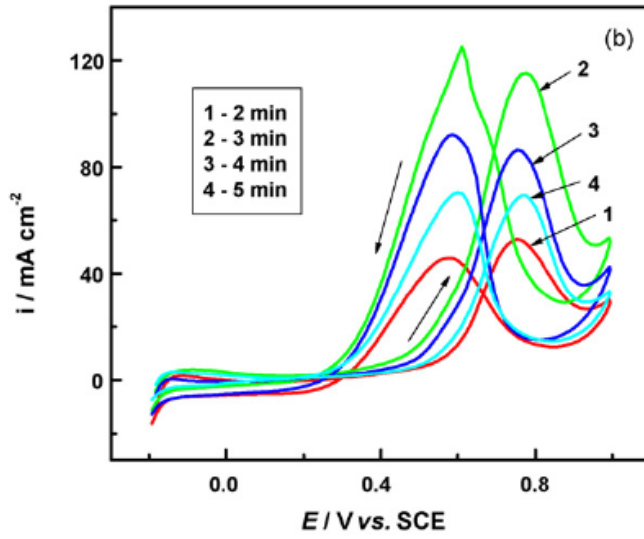


Şekil 5.1. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi ile Pt elektrot kullanılarak yapılan CV analizi (kör numune).

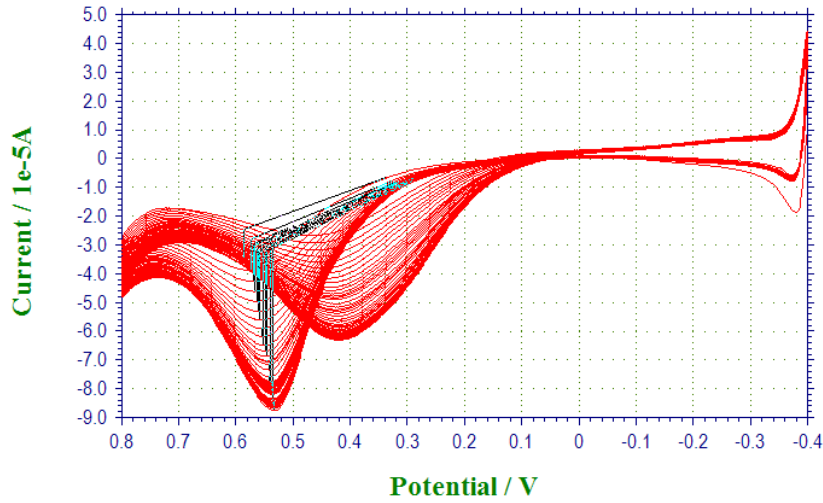


Şekil 5.2. 3 M Metanol çözeltisinin 0,1 M H_2SO_4 destek elektrolit varlığında Pt elektrot ile çekilen bir dönüşümlü voltamogramı (CV) (tarama hızı: 50mV/s).

CV analizleri sonucu elde edilen grafikler, son yıllarda yapılan bazı çalışmalar ile uygunluk göstermektedir. 2008 mayısında yayınlanan Jin Wu ve arkadaşlarının yayımladığı çalışmada, içi boş karbon küreciklerin (HCS) kullanılarak geliştirilmiş metanol oksidasyonu incelenmiş ve aşağıdaki benzer CV voltamogramları sunulmuştur (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. 0,5M H₂SO₄ ve 1M CH₃OH çözeltisi ile Wu ve arkadaşları tarafından alınan dönüşümlü voltamogramlar [36].



Şekil 5.4. 3 M Metanol çözeltisinin 0,1 M H₂SO₄ destek elektrolit varlığında Pt elektrot ile çekilen 100 dönüşümlü voltamogramı(CV) (tarama hızı: 50mV/s).

Deneylerde gaz difüzyon tabakası (GDL) üzerine dağıtılarak kullanılacak katalizör malzemesi olarak Pt ve Ni metalleri seçilmiştir. Bu seçim yapılırken iki farklı özellik gösteren ve türdeş metallerle benzer katalitik etkiye sahip olabilecek metaller tercih edilmiştir. Buna göre bir soy metal olan ve diğer soy metaller içerisinde en büyük

yüzey aktivitesine sahip Pt metali seçilmiştir. Aynı zamanda, yapılan literatür araştırmasından elektro-organik reaksiyonlarda, diğer soy metallerle, ince yüzey oksit tabakasından dolayı, benzer reaksiyon mekanizmasına sahip olduğu görüldüğünden Pt malzemesi elektrokatalizör olarak uygun bulunmuştur.

Pt'in aksine, Ni gibi soy olmayan metallerin bir elektrolit içerisindeki yüzey reaksiyonlarında öncelikle çok sayıda (40 – 100 atom kalınlığı) oksit tabakası oluşturacağı bilinmektedir. Bu tipte bir yüzeyin, reaksiyon mekanizması üzerine oluşturacağı etki soy metallerden farklı olacaktır. Bu sebeple sanayide elektrot üretiminde sıkça kullanılan bir katalizör olarak Ni metali de diğer bir elektrokatalizör olarak belirlenmiştir.

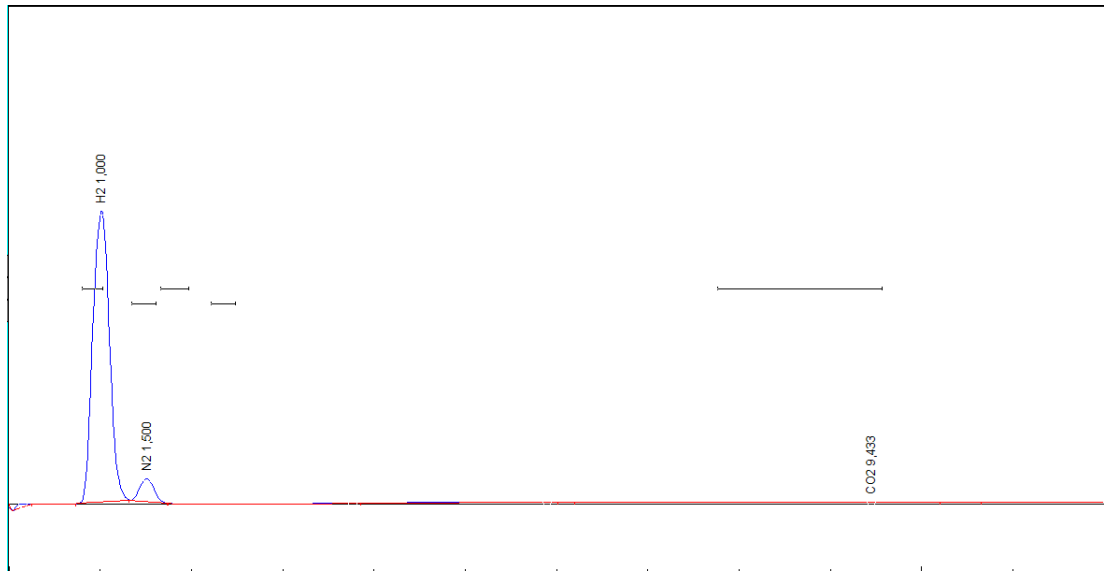
Ni elektrokatalizörünün kullanıldığı denemelerde, ilk çalıştırma deneyleri, 10 V potansiyelini geçen, yüksek potansiyel değerlerine neden olmuştur. Bu ilk çalıştırma koşullarında, ilk dakikalarla birlikte hücre potansiyeli azalan bir eğilimle düşüş göstermiştir. Bu potansiyel düşüş eğilimi, deney süreci sonuna kadar azalan miktarlarda da olsa devam etmiştir. Bu nedenle Ni elektrokatalizörü ile yapılan ilk çalıştırma denemeleri hesaplamalarda dikkate alınmayarak tekrar deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tekrar deneylerinde hücre potansiyelinin daha kararlı olduğu gözlenerek tekrar verileri hesaplamalara dahil edilmiştir.

Ni elektrokatalizörünün kullanıldığı deneylerdeki bu ilk çalıştırma koşullarında meydana gelen hücre potansiyelindeki yükseklik, Ni elektrot yüzeyinde oluşan kalın oksit katmanının karasız haldeki oluşum sürecine işaret ettiği düşünülmüştür.

Deney sonuçlarının analizlerini içeren GC grafiklerinden elde edilen derişim değerleri ve ortalama taşıyıcı argon gazı değerleri kullanılarak her bir çalıştırma koşulu için hücre tarafından üretilen ortalama hidrojen gazı üretimi hesaplanmıştır. Hidrojen üretim değerleri üç ölçüm değerinin aritmetik ortalamasını içermektedir. Bazı üretim değerlerinin fazla salınım gösterdiği gözlenmiştir. Bu nedenle, ileriki çalışmalarda, performans değerlerinin daha iyi kontrol edilebilmesi için sürekli ölçüm yapabilen bir GC cihazının kullanılması düşünülebilir.

Şekil 5.5'deki grafik Hidrojen ve Karbon dioksit gaz karışımının silika jel içeren GC kolonunda ve belirlenen analiz işletme değerlerinde kromatogram piklerini göstermektedir. Bu sayede yakıt reformasyonu sonucu çıkan egzoz gazlarının analizi için sıcaklık-zaman fonksiyonu uygulaması belirlenmiştir. Analizlerde H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve azot gaz bileşenlerinin kantitatif tespiti yapılmıştır.

Nikel elektrokatalizörü ile yapılan ve yüksek akım yoğunluğunun uygulandığı deneylerde daha da belirgin görülebilecek şekilde, CH_4 ve CO gibi yan türlerin egzoz gazındaki varlığı dikkat çekmektedir. Bu bileşenlerin varlığı, özellikle anot tarafında, membrandan metanol geçişiyle oluşan ve ayrıştırma haznesinde biriken gaz karışımı içerisinde daha da belirgin şekilde görülmüştür. Diğer taraftan platin elektrokatalizörü ile yapılan deneylerde CH_4 ve CO gibi yan oluşumlara GC analizlerinde rastlanmadığı görülmüştür. Bu sebepten ötürü Pt elektrokatalizörü üzerinde gerçekleşen dönüşüm veriminin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.5. Katot çıkış gazının analiz edildiği GC cihazının örnek bir analiz grafiği.

Analizler sonucunda katot egzoz gazı içerisinde bulunan hidrojen ve karbon dioksit gazları için bileşen kesirleri hesaplanmıştır ve Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Ni (% 99,9) ve Pt (% 99,9) elektrokatalizörü için katot çıkışının, taşıyıcı harici, hidrojen gazı bileşen kesirleri

Yakıt Derişimi, h/h	Katot çıkışındaki H ₂ bileşen kesri, h/h		Katot çıkışındaki CO ₂ bileşen kesri, h/h	
	Ni	Pt	Ni	Pt
%50	0,99	1,00	0,01	0,00
	0,98	0,91	0,02	0,09
	0,97	0,94	0,03	0,06
%60	1,00	1,00	0,00	0,00
	0,98	0,95	0,02	0,05
	1,00	0,96	0,00	0,04
%70	0,94	0,98	0,06	0,02
	0,98	0,94	0,02	0,06
	0,99	0,95	0,01	0,05
%80	1,00	0,96	0,00	0,04
	0,99	0,95	0,01	0,05
	0,99	0,95	0,01	0,05
%90	1,00	0,99	0,00	0,01
	0,99	0,96	0,01	0,04
	1,00	0,97	0,00	0,03

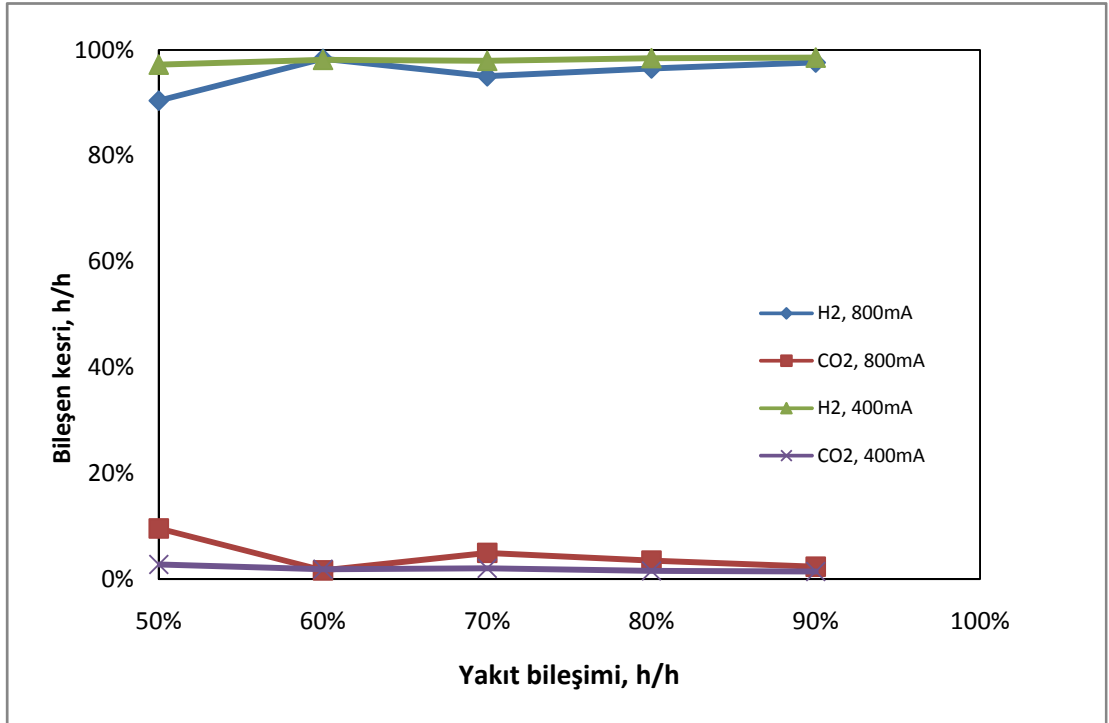
Bu verilere dayanarak, reformat gaz karışımının içerisindeki hidrojen gazı kesri %90 – 98 değerleri arasında değişim göstermekle birlikte, ortalama yaklaşık %97 dolayında gerçekleşmektedir. Bu bulgu literatürde yapılmış çalışmalara uyum göstermektedir [13].

Yakıt reformer hücresinin sahip olduğu teknoloji, yakıt pillerinde kullanılan polimer elektrolit membran teknolojisine dayanmaktadır. Katı polimer membran, anotta yükseltgenen H⁺ iyonlarının katot yarı hücresine seçimli geçirimini sağlarken hücrenin elektroliti görevini yerine getirir. Fakat doğal olarak bu geçirim %100 hidrojen seçilimiyle gerçekleşmez. Bu iyon geçişi esnasında çözelti içerisinde bulunan metanol moleküllerinin de geçmesi mümkündür. Bu istenmeyen geçiş, yani kısa devre, literatürde '*methanol crossover*' olarak adlandırılır.

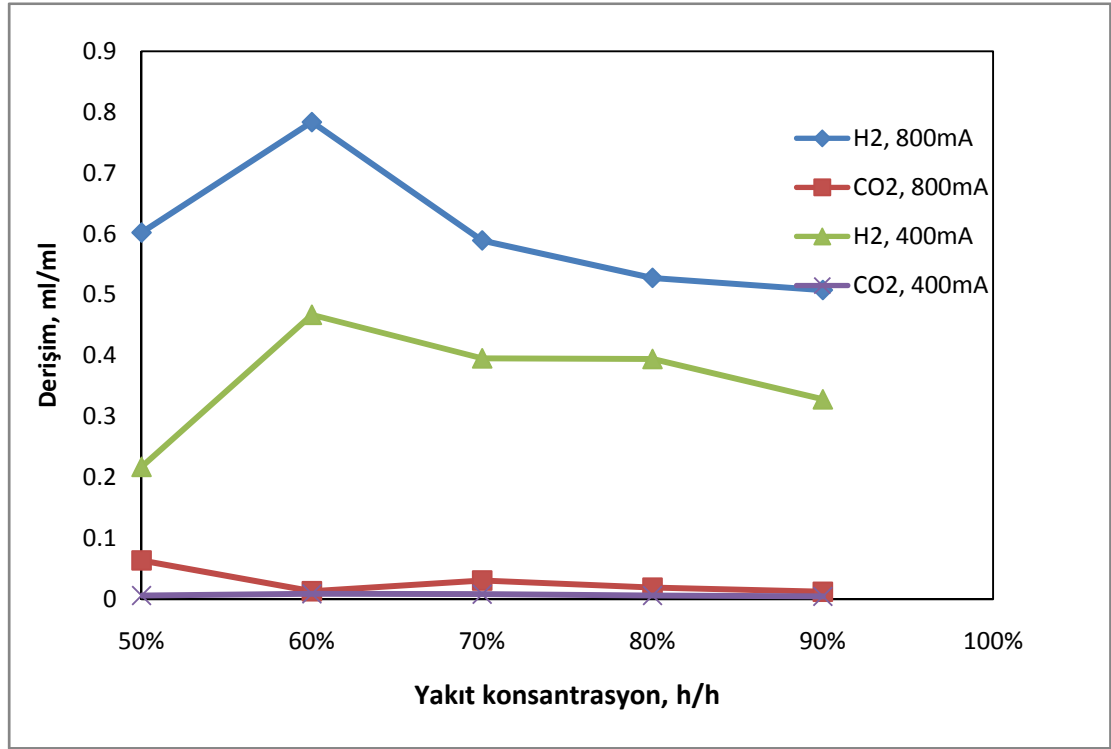
Bu tip kısa devre geçişlerinden ötürü, katot kısmındaki elektrokatalizör malzemesi yüzeyinde de içsel bir ters akıma neden olan yükseltgenme reaksiyonları oluşabilir. Böyle bir kısa devre reaksiyonun etkisi olarak anot kısmında oluşarak açığa çıkacak

H₂ ve CO₂ gazlarının depolanması ve yakıt çözeltisinden ayrıştırılması amacıyla 10 ml hacminde, atmosfere kapalı ve numune alabilmek için septumu bulunan bir toplama haznesi yapılmıştır. Ölçülen anot gaz derişimi ve birikim hızından hesaplanan anot hidrojen çıkışı; toplam katot hidrojen üretiminin %5'ini geçmemektedir. Bu veri elektrolitten metanol geçişinden kaynaklanan katot CO₂ çıkış değerlerini doğrulamaktadır.

Deney süreci sona erdiğinde bu haznede toplanan anot çıkış gazı yine bir şırınga vasıtasıyla analiz edilmek üzere GC cihazına enjekte edilmiştir. Anot yarı hücre çıkışının gaz ayrıştırma haznesinde toplanan gaz karışımının analiz sonuçları Şekil 5.6 ve 5.11'deki grafiklerde verilmektedir. Bu analizlerde şırınga içerisine sızmış azot gazı, havadan geldiği için gösterilmemiştir.



Şekil 5.6. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen anot yarı hücresi birikim gazının, taşıyıcı harici, bileşen kesirleri.



Şekil 5.7. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen anot yarı hücresi birikim gazının bileşen derişimleri.

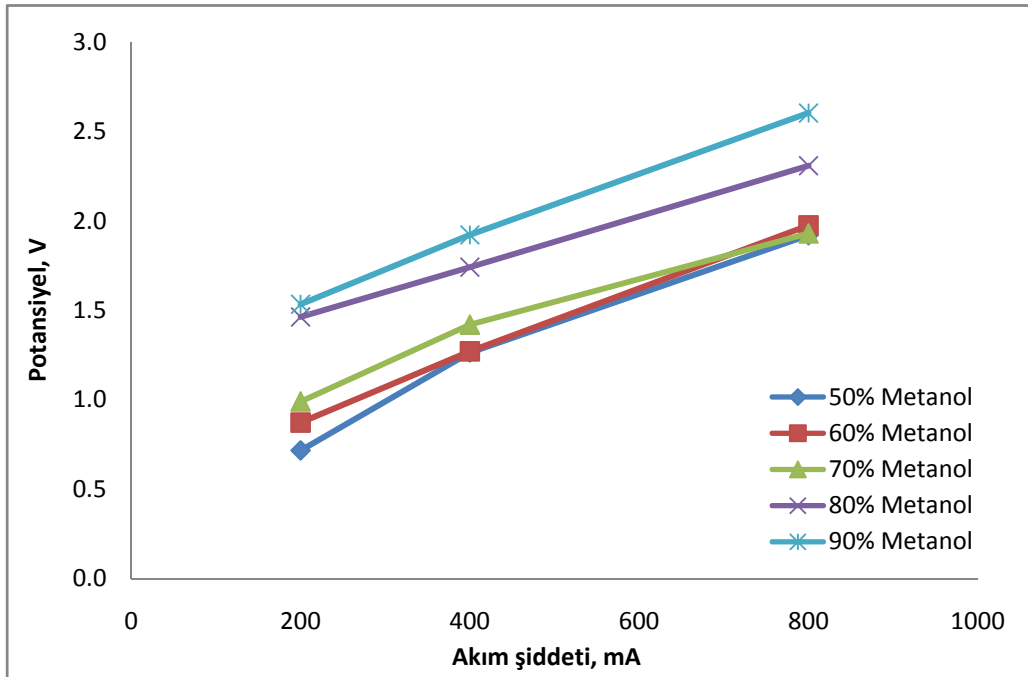
Şekil 5.8’da görüldüğü gibi Pt katalizörü için elde edilen hücre potansiyel – akım grafiğinde, yakıt derişimi %70’in üzerine çıktığında; E – I eğrilerinin ani yükselmesiyle karşılaşmıştır. Bu değerler hücre direncinde %70 yakıt derişiminden sonraki artışlarda oksidasyon reaksiyonunun hızında bir azalma meydana geldiğini göstermektedir. Dahası %60 yakıt derişimine sahip çalışma koşullarında diğer derişimlere nazaran daha düşük direnç karakteristiğine ulaşıldığı söylenebilir.

Nikel katalizörü ile yapılan çalışmada ise; potansiyel – akım değerlerinde, Pt katalizör ile elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar verdiği görülebilir. Fakat Ni katalizör deneylerinde yakıt derişiminin potansiyel – akım karakteristiğine daha büyük etki ettiği gözlenmiştir (Şekil 5.11).

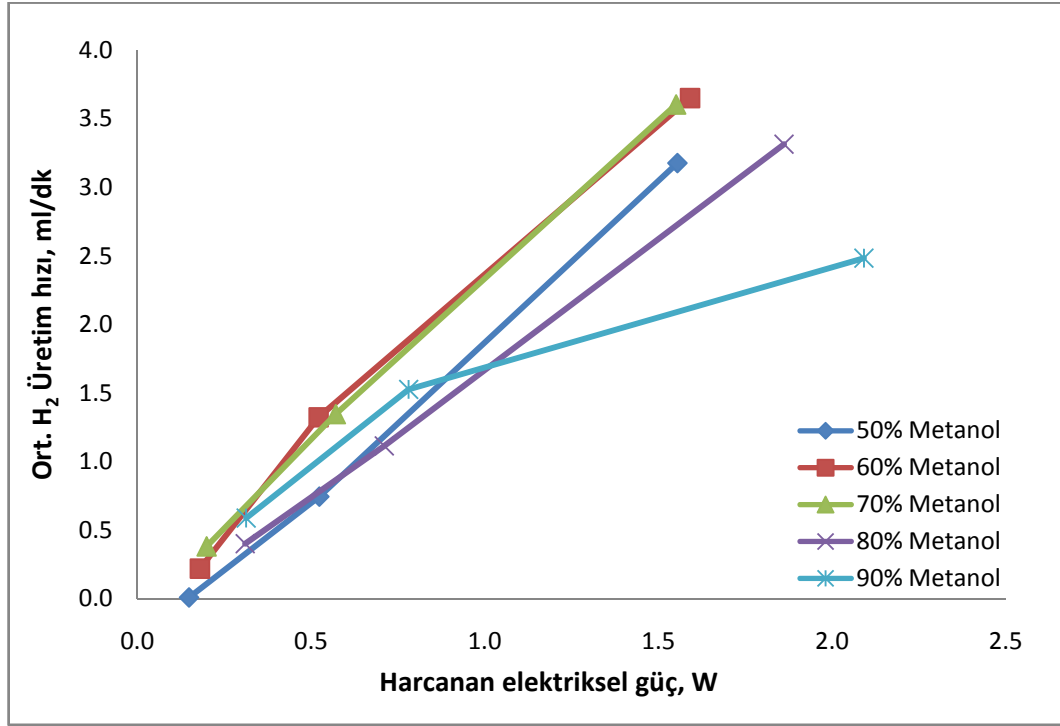
Reformer hücresinin, yakıt dönüşüm verimliliğinin gösterildiği grafiklerde, (Şekil 5.9, 5.12) Pt katalizör için verimlilik değerleri daha yakın olmakla beraber %60 ve %70 yakıt derişimlerinin kullanıldığı hücre verimlilik performanslarının optimum bir

değer gösterecek şekilde artış gösterdiği kaydedilmiştir. Bu yakıt derişimlerine ait ilişki, anot egzoz gazı ölçümleri için (400 ve 800mA akım şiddetinde) verilen bileşen derişimlerine ait grafikte de görülebilir (Şekil 5.6). Katot tarafında meydana gelen oksidasyon artışı karşı anot tarafında da aynı katalizör üzerinde gözlenen kısa devre oksidasyon reaksiyonu için de geçerlidir.

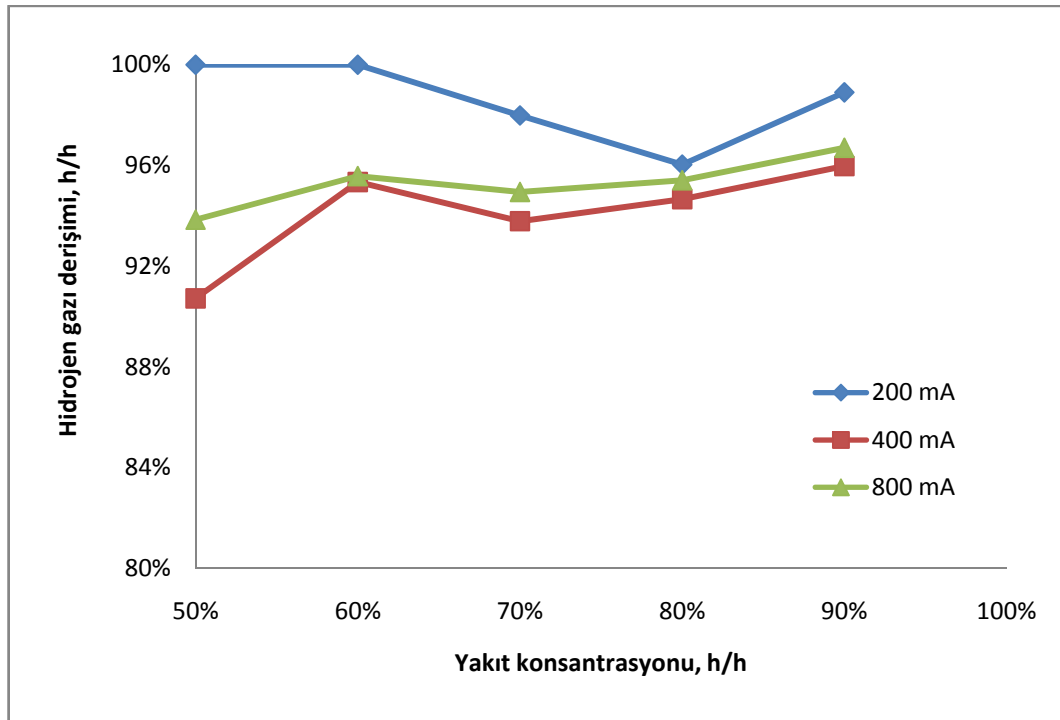
Elde edilen sonuçlar arasında, Pt elektrokatalizörü için hidrojen üretim verimliliğinin gösterildiği grafikte (Şekil 5.9) görülebileceği gibi %60 ve %70 yakıt bileşimlerinde elde edilen hidrojen üretim verimleri oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Pt elektrokatalizörle yapılan çalışma neticesinde seçilen yakıt konsantrasyonu aralığının %60 – 70 arasında daha detaylı incelenmesi, sonraki çalışmalar için amaç teşkil edebilir.



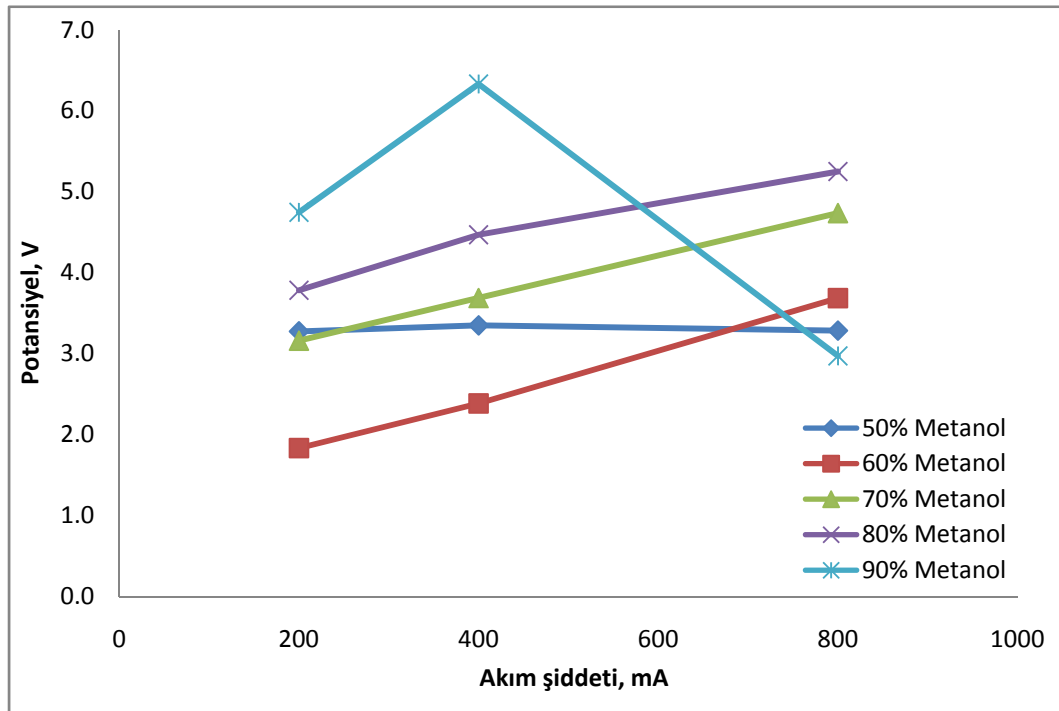
Şekil 5.8. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin akım – voltaj karakteristiği.



Şekil 5.9. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin performans değerleri.



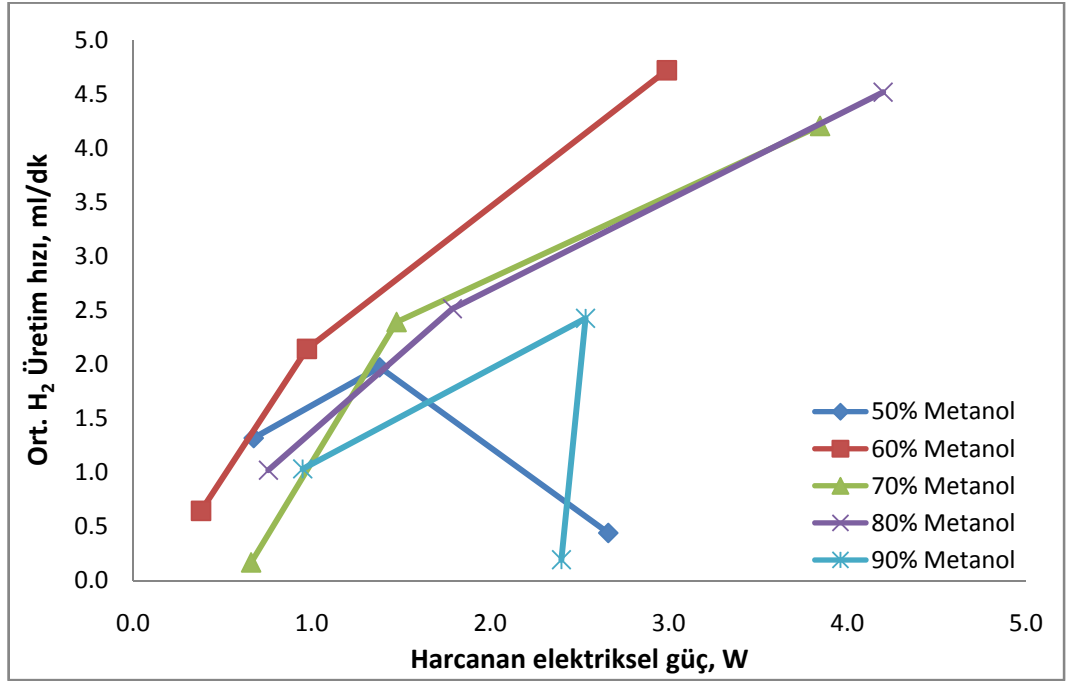
Şekil 5.10. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen katot egzoz gazının taşıyıcı harici, hidrojen gazı bileşen kesirleri.



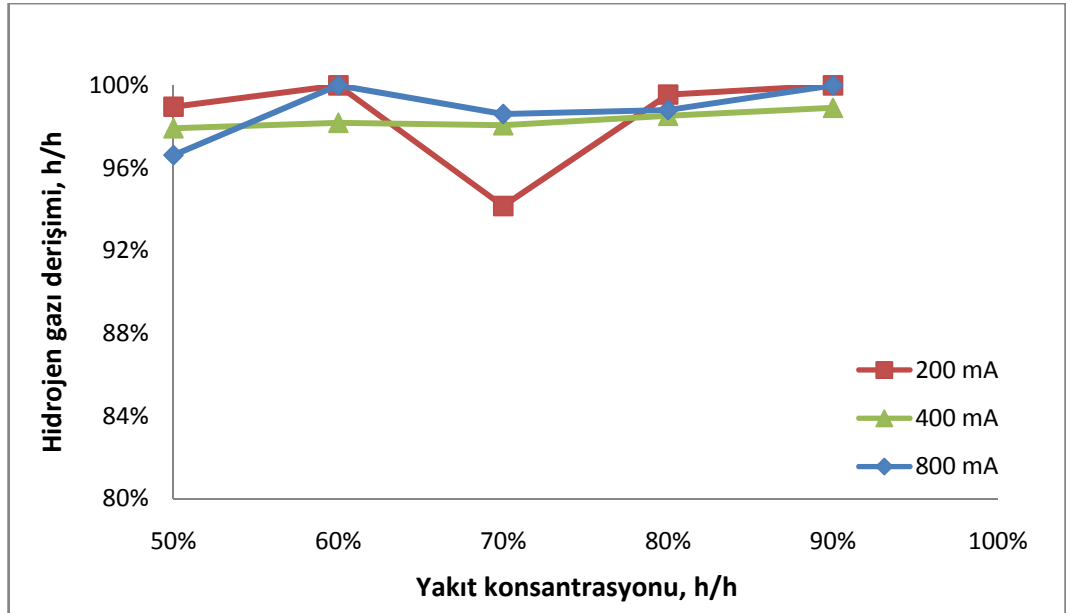
Şekil 5.11. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin akım – voltaj karakteristiği.

Çizelge 5.3, 5.5 ve 5.7’de verilen deneysel ölçüm değerlerinde katot çıkışında ölçülen H_2 derişimi ile süpürücü argon gazı debisi çarpılarak metanolün anodik oksidasyonu sonucu üretilen hidrojen gazı miktarını verir.

Buna karşılık katot çıkışında ölçülen CO_2 derişimi ile argon gaz ortamının debisi çarpımı, membran içerisinden katoda geçerek katot yüzeyinde yükseltgenen metanolden kaynaklanan parazitik CO_2 üretimine işaret etmektedir. Bu reaksiyondan kaynaklı parazitik hidrojen gazı çıkışının anot gazındaki birikimi, örnek olarak Şekil 5.7’de verilmiştir. Anot çıkışındaki CO_2 çıkışı ise metanolün anodik oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan atık üründür.



Şekil 5.12. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile ölçülen yakıt reformer hücresinin performans değerleri.



Şekil 5.13. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörü ile elde edilen katot egzoz gazının, taşıyıcı harici, hidrojen gazı bileşen kesirleri.

Çizelge 5.2. Pt (% 99,9 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin hesaplanan performans sonuçları.

Yakıt Derişimi, h/h	Akım, mA	Ort. Potansiyel, V	Ort. Harcanan Elektriksel Güç, W	Üretilen H ₂ gazı, ml/dk
%50	200	0,717	0,148	0,0095
	400	1,265	0,524	0,7449
	800	1,921	1,554	3,1766
%60	200	0,873	0,180	0,2188
	400	1,272	0,522	1,3225
	800	1,976	1,591	3,6504
%70	200	0,991	0,199	0,3815
	400	1,421	0,571	1,3460
	800	1,931	1,550	3,6032
%80	200	1,463	0,310	0,4011
	400	1,742	0,711	1,1145
	800	2,309	1,861	3,3137
%90	200	1,535	0,313	0,5878
	400	1,923	0,781	1,5266
	800	2,604	2,091	2,4833

Çizelge 5.3. Pt (99,9 % a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin ölçülen performans sonuçları.

Yakıt Derişimi, h/h	Akım, mA	Katot çıkışı CO ₂ derişimi, ml/ml	Katot çıkışı H ₂ derişimi, ml/ml	Argon(taşıyıcı) akış hızı, ml/dk	Katod H ₂ bileşen kesri
%50	200	0,0000	0,0002	47,40	1,00
	400	0,0017	0,0163	45,70	0,91
	800	0,0045	0,0682	46,60	0,94
%60	200	0,0000	0,0059	37,30	1,00
	400	0,0016	0,0321	41,20	0,95
	800	0,0042	0,0901	40,50	0,96
%70	200	0,0002	0,0097	39,20	0,98
	400	0,0022	0,0337	39,90	0,94
	800	0,0041	0,0765	47,10	0,95
%80	200	0,0004	0,0105	38,20	0,96
	400	0,0018	0,0319	34,90	0,95
	800	0,0042	0,0874	37,90	0,95
%90	200	0,0002	0,0150	39,10	0,99
	400	0,0017	0,0406	37,60	0,96
	800	0,0025	0,0724	34,30	0,97

Çizelge 5.4. Ni (99,9 % a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin hesaplanan performans sonuçları.

Yakıt Derişimi, h/h	Akım, mA	Ort. Potansiyel, V	Ort. Harcanan Elektriksel Güç, W	Üretilen H ₂ gazı, ml/dk
%50	200	3,275	0,675	1,3179
	400	3,349	1,380	1,9719
	800	3,284	2,660	0,4412
%60	200	1,833	0,379	0,6454
	400	2,384	0,973	2,1428
	800	3,685	2,988	4,7196
%70	200	3,160	0,660	0,1677
	400	3,687	1,475	2,3906
	800	4,736	3,845	4,2045
%80	200	3,782	0,756	1,0205
	400	4,468	1,787	2,5143
	800	5,249	4,199	4,5161
%90	200	4,745	0,949	1,0332
	400	6,331	2,532	2,4257
	800	2,971	2,397	0,1929

Çizelge 5.5. Ni (% 99,9 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin ölçülen performans sonuçları.

Yakıt Derişimi, h/h	Akım, mA	Katot çıkışı CO ₂ derişimi, ml/ml	Katot çıkışı H ₂ derişimi, ml/ml	Argon(taşıyıcı) akış hızı, ml/dk	Katot H ₂ bileşen kesri, h/h
%50	200	0,0003	0,0318	41,40	0,99
	400	0,0007	0,0314	62,80	0,98
	800	0,0003	0,0086	51,50	0,97
%60	200	0,0000	0,0186	34,70	1,00
	400	0,0009	0,0487	44,00	0,98
	800	0,0000	0,0920	51,30	1,00
%70	200	0,0003	0,0048	34,70	0,94
	400	0,0009	0,0474	50,40	0,98
	800	0,0014	0,0996	42,20	0,99
%80	200	0,0001	0,0222	45,90	1,00
	400	0,0007	0,0467	53,80	0,99
	800	0,0011	0,0909	49,70	0,99
%90	200	0,0000	0,0180	57,40	1,00
	400	0,0005	0,0423	57,30	0,99
	800	0,0000	0,0075	25,60	1,00

Çizelge 5.6. Pt/C (% 10 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin hesaplanan performans sonuçları.

Yakıt Derişimi, h/h	Akım, mA	Ort. Potansiyel, V	Ort. Harcanan Elektriksel Güç, W	Üretilen H ₂ gazı, ml/dk
%50	200	0,611	0,6112	1,3160
	400	2,384	2,3842	3,8478
%60	200	5,118	1,0595	2,2729
	400	6,311	2,5810	2,7147
%70	200	4,500	0,9000	1,4586
	400	6,499	2,6255	3,5043
%80	200	5,890	1,1780	1,7016
	400	6,720	2,6880	2,5831
%90	200	7,025	1,4541	1,5932
	400	7,808	3,1777	2,4999

Çizelge 5.2, 5.4 ve 5.6’da gösterilen performans değerleri yakıt reformasyonu için birim zamanda reformer hücreye verilen elektriksel enerji ve hidrojen gazının üretim hızı görülebilir. Burada elektrokatalizörler arasında yapılan kıyaslamada Ni katalizör ile daha hızlı hidrojen çıkışı elde edilirken bu üretim Pt katalizöre oranla daha yüksek elektriksel potansiyel değerlerinde elde edilmektedir. Çizelge 5.2, 5.4 ve 5.6’da sunulan *ortalama elektriksel güç* ve *harcanan elektriksel enerji* değerleri Ek-1’e, *ortalama hücre potansiyeli* değerleri Ek-2’ye, Çizelge 5.3, 5.5 ve 5.7’de sunulan *ortalama argon gazı debileri* Ek-3’e, *verim parametresi* hesaplanması ise Ek-4’e göre yapılmıştır.

Çizelge 5.7. Pt/C (% 10 a/a) elektrokatalizörlü reformer hücresinin ölçülen performans sonuçları.

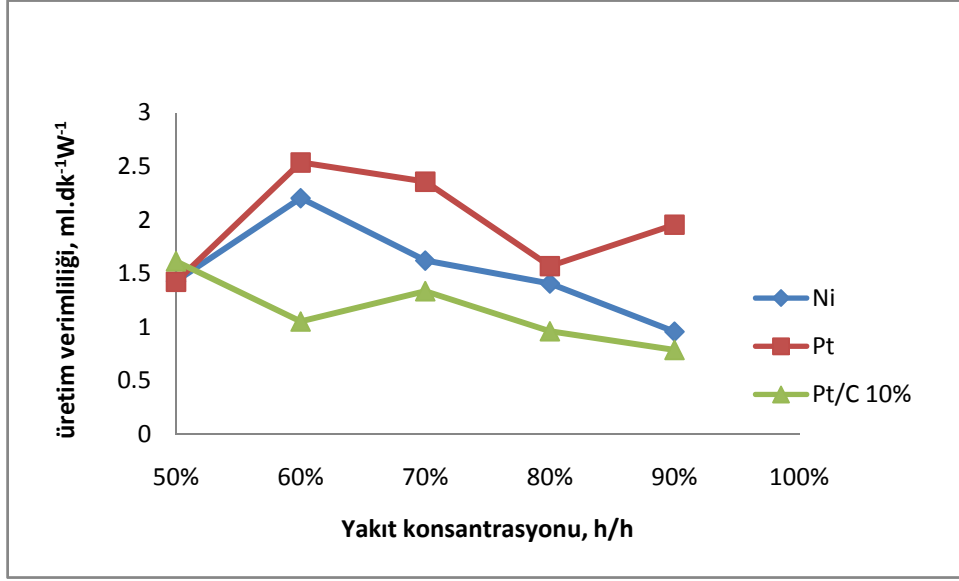
Yakıt Derişimi, h/h	Akım, mA	Katot çıkışı CO ₂ derişimi, ml/ml	Katot çıkışı H ₂ derişimi, ml/ml	Argon(taşıyıcı) akış hızı, ml/dk
%50	200	-	0,0235	56,00
	400	-	0,0881	43,70
%60	200	-	0,0456	49,90
	400	-	0,0651	41,70
%70	200	-	0,0471	31,00
	400	-	0,0759	46,20
%80	200	-	0,0412	41,30
	400	-	0,0687	37,60
%90	200	-	0,0318	50,10
	400	-	0,0641	39,00

Çizelge 5.8. Belirlenen reformasyon verimlilik kriterine göre farklı elektrokatalizörlerin kıyaslama tablosu.

Yakıt Derişimi, h/h	Akım, mA	Verimlilik parametresi ml H ₂ /dk.W		
		Ni (% 99,9)	Pt (% 99,9)	Pt/C (%10)
%50	200	1,954	0,064	2,153
	400	1,429	1,423	1,614
	800	0,166	2,044	
%60	200	1,701	1,216	2,145
	400	2,203	2,536	1,052
	800	1,579	2,295	
%70	200	0,254	1,916	1,621
	400	1,621	2,357	1,335
	800	1,093	2,324	
%80	200	1,349	1,293	1,444
	400	1,407	1,568	0,961
	800	1,076	1,781	
%90	200	1,089	1,878	1,096
	400	0,958	1,956	0,787
	800	0,080	1,188	

Çizelge 5.2, 5.4, 5.6, 5.8’de gösterilen akım değerleri güç kaynağıyla ayarlanan değerler olup gerçek değerler daha hassas (0,1 mA) bir multimetre ile ölçülmüştür. Bu ölçüm sırasında 0,01 hassasiyetle, zamana karşı kaydedilen gerilim değerleri ile güç kaynağı ile sabit tutulan akım değerlerinin çarpım değeri reformer hücreye uygulanan ortalama elektriksel gücü bulmakta kullanılmıştır. Çizelge 5.8’de sunulan verim parametresi değerleri Ek-1’de verildiği şekilde hesaplanmıştır.

Buna göre denklem 2.28’de gösterilen integrasyon, zamana karşı değişimi kaydedilen potansiyel fark üzerine trapez kuralı uygulanarak yapılmıştır. İntegrali alınan hücre potansiyeli toplam uygulama zamanına bölünerek ortalama bir hücre potansiyeli bulunmuştur. Bu değer Çizelge 5.2, 5.4, 5.6, 5.8’de verilmiştir. Aynı çizelgelerde verilen akım değerleri güç kaynağına girilen sabit tutulacak akım değerleri olup deneysel şartlarda %2’ye kadar bir sapma gösterebilmektedir. Deneysel veriler değerlendirilirken bu sapma hesaba katılmasına karşın akım değerleri çizelgelere geçirilirken deneysel hatalardan bağımsız olarak daha önceden belirlenen parametre değerleri olarak yansıtılmaktadır.



Şekil 5.14. Farklı elektrokatalizörlerden oluşan reformer hücresine 400 mA akım şiddeti uygulanarak elde edilen verimlilik değerleri.

Metanol reformer hücresinde kullanılan üç farklı elektrokatalizör malzemesinin hesaplanan harcanan enerji başına hidrojen üretimi miktarları verimlilik karakterlerinin kıyaslanması için kullanılmıştır (Çizelge 4.8).

Elektrokatalizör malzemesinin yakıt reformer hücresinin verimliliğine etkisinin gösterildiği Şekil 5.14'deki gibi metanolün anodik oksidasyonu ile hidrojen üretim veriminin sırasıyla $Pt > Ni > Pt/C$ (% 10) şeklinde gerçekleştiği bulunmuştur.

Son olarak Şekil 5.14'te de görüldüğü üzere, metanolün elektrokatalitik reformasyon reaksiyonları için optimum metanol derişimi, hacimce %60 – 70 metanol içeren yakıt çözeltisi ile elde edilmektedir. Bu veriler reformer hücre sisteminin optimizasyonunun sağlanması için gereklidir.

6. SONUÇLAR ve YORUM

Sonuçlarda da görüldüğü gibi metanolün elektrokatalitik reaksiyonu oldukça düşük sayılacak ve araştırmalar için umut veren bir enerji tüketimine sahiptir. Yakıt derişiminin hidrojen üretim verimliliği üzerine etkisi Şekil 5.9 ve 5.11’de yer almaktadır. Buna göre %60 metanol içeren metanol-su karışımı en yüksek hidrojen üretim miktarını sağlamaktadır. Aynı zamanda en düşük enerji tüketimi gerçekleştirerek bize bir optimum işletme koşulu göstermektedir. Daha düşük enerji tüketimlerinde metanol oranı %70’lerde olan yakıtın dönüşüm verimi de yüksek olduğu görülmektedir. Buna dayanarak %60 – 70 içeriğinde metanol kullanılan yakıt için yüksek enerji verimliliği ile optimum hidrojen üretiminin gerçekleştirilebileceği söylenebilir.

Diğer bir gözlem ise elektrokatalitik reformasyon reaksiyonu için gerekli potansiyelin 0,7 V değerlerine kadar düşürülmüş olmasıdır. Ayrıca bu elektrot potansiyelinin %70 Metanollü yakıt bileşiminin üzerindeki derişimlerde yakıt kullanıldığında hızlı bir artış eğiliminde olduğu tespit edilmiştir.

Katot egzoz gazında, üretilen hidrojen gazının yanı sıra CO₂ gazı da çıkmaktadır. CO₂ gazı içeriğinin %3 dolaylarında meydana geldiği görülmüş ve bunun sebebi olarak membrandan metanol geçişi öngörülmektedir. Anot gazı içeriğindeki hidrojen gazı çıkışı ölçülerek bu inhibe etki daha ayrıntılı şekilde gözlenmiştir. Katot çıkışında gözlenen bu CO₂ gazının kolaylıkla arıtılması olası gözükmemektedir. Ayrıca daha verimli bir sirkülasyon ve saflaştırma işlemi sayesinde işletme sürekliliği ve verimi artırılabilir.

Yakıt pilleri gelecekte dünyanın enerji ihtiyacını karşılayacak temiz, verimli alternatifler olarak yadsınamaz bir şekilde göze çarpmakta ve gelişmektedir. Birçok kullanım alanına yönelik uygulamalar, yakıtlar ve çevrimler şimdiden çeşitlenmektedir. Hem istasyon uygulamaları hem de hareketli ya da taşınabilir araçlar için çeşitli bataryalar hali hazırda prototip olarak geliştirilmiş kullanıma geçmek üzeredir.

Uygulama ve kullanım alanları çeşitlendikçe istenilen özellikler de değişmektedir. Doğrudan metanollü yakıt hücreleri enerji verimliliği ve çalışma koşulları açısından umut vaatetmektedir. En önemlisi alkol yakıtların alternatif oluşturabileceği bir sistem sunmaktadır. Fakat taşınabilir uygulamalar da bir takım işletme sorunlarıyla karşılaşmaktadır. Bunlar reaksiyon hızının nispeten yavaşlığı ve başlatma sürelerinin uzunluğu bu tür taşınabilir cihazlarda kullanımlarını sınırlamaktadır.

Bu handikapların yakıt hücrelerinin yarı hücre reaksiyonlarından faydalanılarak hücre tipleri arasında entegre sistemler oluşturularak birbirlerinin sınırlayıcı etkilerinin aşılması ve istenen özelliklerde sistem performanslarının artırılması, şu an en çok incelenen ve uygulama alanı bulabilecek konulardandır. Bu sebeple Doğrudan Metanol Yakıtlı Reformasyon hücresi ile yine PEM tipi hidrojen yakıtlı yakıt hücrelerinin bileşik sistemlerde kullanılması ya da Doğrudan Metanollü Yakıt Hücrelerinin diğer enerji depolayıcı hücreler ile bağdaşık kullanımı işletme sınırlarını aşabilecek yaratıcı alternatifler arasında görülmektedir.

6.1. Maliyet Analizi

Hidrojen üretimi için kullanılan reformer hücresinin uygulamaya dönük olarak maliyet hesaplarının incelenmesi, yüksek kapasiteli hücrelerin seri üretimi ve uygulamaları için bir fikir verecektir. Her ne kadar prototip hücrenin maliyeti çok daha yüksek olsa da malzemelerin sarfiyat miktarları ve üretim işletme maliyetleri aşağıda verilmeye çalışılmıştır. Çizelge 6.1’de metanol yakıtlı elektro-reformer hücrenin prototipi yapılırken kullanılan malzemelerin birim fiyatları ve miktarlarına bağlı toplam imalat maliyetleri görülmektedir.

Çizelge 6.1’de verilen hücre imalat maliyetlerinin 1., 2. ve 3. tip hücreler için ayrı ayrı hesaplandığı görülebilir. Bu farklı hücre maliyetleri membran elektrot bileşkesinde kullanılan elektrokatalizör malzemesinin farklılığından ileri gelir. Ni(%99,9), Pt(%99,9) ve Pt/C(%10) elektrokatalizörlerinin kullanıldığı imalat maliyetleri; sırasıyla 1., 2. ve 3. toplam kalemlerinde gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Reformer hücrelerinin imalat maliyeti analiz tablosu.

<i>Malzeme</i>	<i>Birim Fiyatı</i>	<i>Miktar</i>	<i>Maliyeti (YTL)</i>
Nafion 117 solution(%5 Fluka)	930 YTL/100 ml	2 ml	18,6
Nafion 117 membran (0,007 inç 144 cm ² , Aldrich)	970 YTL/adet	10 cm ²	67,4
1. Ni powder (%99,999 >150µm Aldrich)	350 YTL/50 g	32 mg	0,225
2. Pt on activated Carbon (%10, Aldrich)	435 YTL/10 g	32 mg	1,4
3. Pt black powder (%99,9 Aldrich)	600 YTL/1 g	32 mg	19,2
Carbon Cloth (GDL, Fuel Cell Store)	180 YTL/25 cm ²	8 cm ²	57,6
Gövde malzemeleri (pleksi glass, paslanmaz çelik akım toplayıcılar)	plexy (5mm): 25 YTL/m ²	0,01m ²	0,25
	plexy (20mm): 40 YTL/m ²	0,01m ²	0,4
	paslanmaz çelik: 1 YTL	2 adet	2
1. TOPLAM			146,48
2. TOPLAM			147,65
3. TOPLAM			165,45

Hücre maliyetini etkileyen en önemli kalemler yakıt hücresini oluşturan, membran ve gaz difüzyon tabakası gibi, temel bileşenlerdir. Reformer hücre yapımında kullanılan elektrokatalizör malzemeleri ise toplam maliyet fiyatına daha düşük etki göstermiştir.

Çizelge 5.2, 5.4 ve 5.6’da verilmiş olan hücrelerin ortalama elektrik enerji sarfiyatları gözönüne alındığında, Pt(%99,9) katalizörlü hücrenin işletme maliyetinin, diğer katalizörlü hücrelere göre yarı yarıya düşük olduğu görülebilir. Pt(%99,9) katalizörünün toplam imalat maliyetindeki yüzdesi %12’nin altında olduğu düşünülürse, bu katalizörün kullanımı işletme maliyeti açısından daha avantajlı gözükmektedir.

Pt/C(%10) katalizörü ise üretilen hidrojen miktarlarına göre harcanan elektrik enerjisi dikkate alınır, yüksek miktarda hidrojen üretimini gerçekleştirirken, Ni katalizörüne göre daha çok elektrik enerjisi harcamaktadır. Buna karşın Pt/C(%10) katalizörün imalat maliyetine katkısı Ni'e göre 5 kat fazladır. Bu nedenle Pt/C(%10), daha büyük ölçekli çalışmalarda dezavantajlı gözükmemektedir.

Çizelge 6.2. Reformer hücrenin işletme maliyet kalemlerinin birim fiyatları

<i>Sarfiyat kalemi</i>	<i>Birim maliyet</i>
Metanol, ytl/lt	0,378162
Saf su, ytl/lt	0,000486
Elektrik mal., ykr/kWsa	11,82

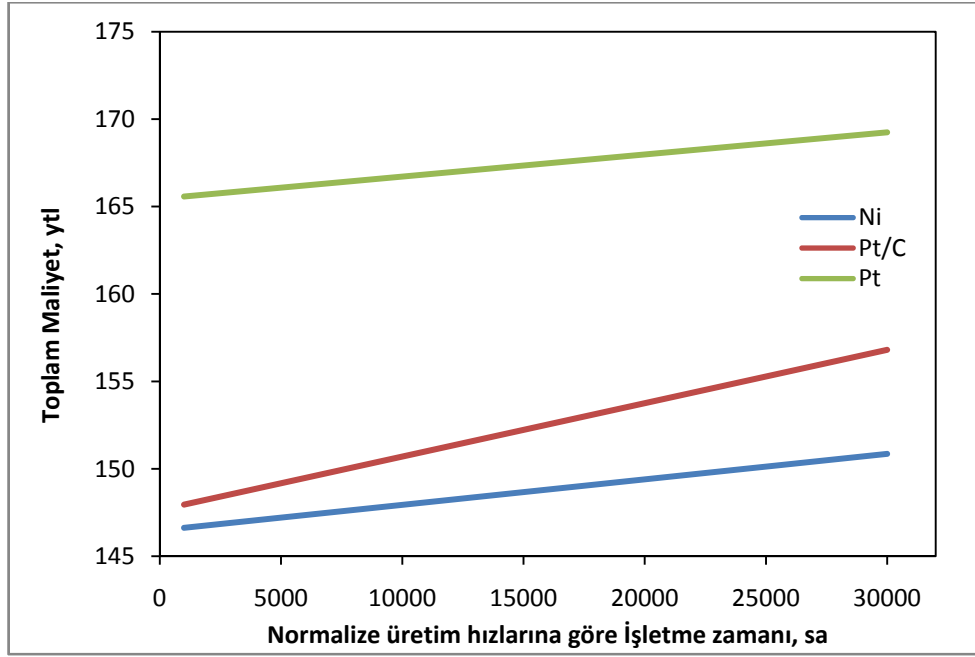
Sonuç olarak maliyet analizinde Ni ve Pt/C katalizörleri için görülen yakın maliyet performans değerleri; uygulama ölçütleri, yakıt dönüşüm verimleri, yakıt geri dönüşüm sistemleri ve ömür değerleri de göz önüne alınarak yapılacak daha detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Çizelge 6.3. Farklı elektrot malzemesi kullanılan reformer hücrelerin işletme ve imalat maliyetleri (işletme koşulları: %60 metanol, 400mA)

<i>Elektrot Malzemesi</i>	<i>İmalat Maliyeti, ytl</i>	<i>H₂ Üretimi, ml/dk</i>	<i>Elektrik sarf., W</i>	<i>Hidrojen maliyeti, ykr/L H₂</i>	<i>İşletme maliyeti, ykr/sa</i>	<i>Normalize işletme maliyeti, ykr/sa H₂</i>
Ni (%99,9)	146,48	2,1428	0,973	0,089454	0,01150	0,01457
Pt/C (%10)	147,65	2,7147	2,581	0,187298	0,03051	0,03051
Pt (%99,9)	165,45	1,3225	0,522	0,077757	0,00617	0,01267

Çizelge 6.3'de görüldüğü gibi reformer hücrelerinin işletme maliyetleri, yalnız işletme zamanına göre belirlendiğinde farklı hidrojen üretim hızlarına sahip olduklarından dolayı doğru bir kıyaslama vermemektedir. Üretim hızlarındaki bu farklılığın da hesaba katılması ile daha doğru bir maliyet kıyaslaması gerçekleşir. Bu sebeple işletme maliyetleri, her bir farklı reformer hücresinin normalize edilen hidrojen üretim hızlarına bölünmesiyle, normalize işletme zamanına göre bir işletme maliyeti çıkarılabilir. Şekil 6.1'de reformer hücrelerinin, normalize edilmiş hidrojen

üretim hızları başına düşen işletme zamanları boyunca hesaplanan toplam maliyetleri gözükmemektedir (EK-5).



Şekil 6.1. Hidrojen üretim hızlarına göre normalize edilmiş işletme süresince reformer hücrenin toplam maliyet değişimi

Pt(%99,9) katalizörü için yapılan maliyet analizine göre, işletme maliyeti, diğerlerine kıyasla, oldukça düşük; diğer taraftan imalat maliyeti nispeten daha yüksektir. Bu özellik, hücre daha uzun ömürlü olduğunda bir avantaja dönüşecektir. Uygulama alanındaki ihtiyaçlara göre daha uzun çevrim ömür testlerinin ve sarfiyatların detaylı analizleri yapılarak, toplam maliyet üzerinden yapılacak bir ekonomik analiz daha kapsamlı olacaktır. Böyle bir çalışmanın yapılması, bu çalışmada elde edilen birikimin değerlendirilebilmesi ve hayata geçirilmesi aşamasında önemli katkı sağlayacaktır.

7. ÖNERİLER

Çalışmada seçilen yakıt derişimi aralıklarında elde edilen sonuçlarda, deneysel koşullardan kaynaklı bir takım hatalar gözlenmiştir. Bunlara neden olarak; hidrojenin GC cihazına enjekte işlemindeki kayıplar, sistemin anot birikim rezervuarının sızdırmazlık sorunları ve gaz akış rejimindeki kontrol dışı düzensizlikler başta gelmektedir. Pek tabiiki daha detaylı yakıt derişimi parametreleri seçildiğinde, deneysel hataların küçültölmüş olması, deney sonuçlarının analitik doğruluğu açısından çok daha fazla önem kazanır. Böyle daha detaylı bir çalışma için deney sisteminde ve analiz yöntemlerinde kritik iyileştirmelerin yapılması kaçınılmaz bir zorunluluktur.

- Yakıt hücrelerinin mobil araçlarda kullanımında yaşanan sorunların üstesinden gelebilecek bileşke elektrolitik ve galvanik yakıtlı batarya uygulamalarının araştırılması ve prototiplerin üretimi hali hazırda devam etmektedir. Bu türden çift fonksiyonel bataryaların gelecekte mobil uygulamalarda büyük bir yer kaplayacağı ve taşımacılık alanına yeni ve zengin çözümler sunması beklenmektedir.
- Yakıt hücreleri uygulamalarında aşılması gereken işletme handikaplarının giderilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda yavaş çalıştırma ve katalizör zehirlenmesi gibi handikapları bulunan DMFC uygulamalarında; ek şarj edilebilir bataryalar vasıtasıyla verimliliğin, yakıt çeşitliliğinin ve işlev hızının artırılmasıyla yakıt depolama sorunlarının da önüne geçilebilmesi, bifonksiyonel yüzey yenilenme etkisinden faydalanılarak elektrot aktivitesinin iyileştirilmesi gelecek vaad eden çalışmalardır.
- Bileşke sistem tasarlanması, mobil uygulamalardaki verimsel değeri ve diğer enerji dönüşüm sitemlerine göre avantajı açısından öne çıkmaktadır.
- Temiz ve verimli bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin üretim maliyetinin düşürölmesi ve organik kaynaklardan üretimine yöneldikçe yenilenebilirliğinin ve rekabet gücünün artması kaçınılmazdır.

- Çift işlevli ya da bileşke batarya sistemleri yakıt pili uygulamalarında hidrojenin “yerinde üretimi” ile taşıma ve depolama sorunlarının giderilmesine olanak sağlamaktadır.
- Bileşke ve çok yönlü elektrokimyasal yakıt-enerji dönüşüm sistemlerinin alternatif kaynakların kullanımına katkısı nedeniyle
 - Zirai kaynaklı yakıtlar, fermante ürünler
 - Karbon içerikli gazlaştırma ürünleri
 - PV güneş pillerinin doğrudan kullanımı

gibi alanlarda da yeni ilerlemelere neden olacaktır.

- Hücre maliyetine önemli derecede etki eden gaz difüzyon tabaksının, sıvı ortam koşullarında tutulan anot kısmı için, başka alternatifler geliştirilerek kaldırılması mümkün olabilir. Bu önerinin uygulanabilmesi için membran elektrot bileşkesi yapım sürecinde aynı zamanda destek malzemesi görevi yapan GDL’nin görevini gerçekleştirebilecek; aynı zamanda anotta oluşan CO₂ türünü uzaklaştırabilecek bir çözüm bulunması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. M. Ayhan ZEREN, Elektrokimya, *Birsen yayınevi*, Ankara, 236-248, 261-302, (1997).
2. AKSU, M. L., “Alkolleri elektro-oksidasyonunda çeşitli metallerin katalitik etkinliğinin incelenmesi”, Doktora tezi, *Ankara Üni.*, Fen Bil. Enst., Ankara, 1-169(1989).
3. Gilman, S. “The mechanism of electrochemical oxidation of CO and Oxygen on Pt 1) CO Adsorption and desorption and simultaneous oxidation of the Pt surface at constant potential”, *J. Phys. Chemistry*, 67: 1898 – 1905(1963).
4. Bowden, F. P., Rideal, E. “Electrolytic behaviour of thin films”, *Proc. Royal Soc.*, A120: 59 – 80(1929).
5. Breiter, M. W., Knorr, C. A. “Phase boundry impedance of Pt, Ir and Fe electrodes in anodic charge”, *J. Electroanal. Chem.*, 63: 226 – 238(1959).
6. Tilak, B. V., Conway, B. E., Kozłowska, H. A. “The real condition of oxidised Pt electrode; Part 3) Kinetic theory of oxidation and reduction of surface oxides”, *J. Electroanal. Chem.*, 48: 1 – 23(1973).
7. Breiter, M. W., Gilman, S. “Anodic oxidation of methanol, oxygen and hydrogen on Pt Electrode”, *J. Electrochemical Soc.*, 109: 622 – 627(1962).
8. Andrew, M. R. “Limiting current in the anodic oxidation of methanol on Pt”, *Electrochimica Acta*, 11: 1429 – 1438(1966).
9. Breiter, M. W. “Comparative voltammetric study of methanol oxidation and adsorption on noble metal electrode in perchloric acid solution”, *Elec. Acta*, 8: 973 – 983(1963).
10. Breiter, M. W. “Voltammetric study of the inhibition of methanol oxidation by chloride ion in acid solution”, *Elec. Acta*, 9: 827 – 833(1964).
11. Jung, I. “Electro-oxidation of methanol diffused through proton exchange membrane on Pt surface: crossover rate of methanol”, *Electrochimica Acta*, 50: 607–610 (2004).
12. T. Iwasita, “Electrocatalysis of methanol oxidation”, *Electrochimica Acta* 47: 3663-3674(2002).
13. Take, T., Tsurutani, K., Umeda, M. “Hydrogen production by methanol–water solution electrolysis”, *Journal of Power Sources*, 164: 9–16(2007).

14. Hu, Z., Wu, M., Song, S., Shen, P. K. "Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis", *Journal of Power Sources*, 166: 458–461(2007).
15. R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, C.E. Gutiérrez-Wing, "Effect of Cu loading on CeO₂ for hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol", *Int. J. Hydrogen Energy*, 32: 2888-2894(2007).
16. Lizhen Gao, Gebiao Sun, Sibudjing Kawi, "A steady of methanol steam reforming to CO₂ and H₂ over the La₂CuO₄", *Journal of Solid State Chemistry*, 181: 7-18(2008).
17. Feg-Wen Chang, Szu-Chia Lai, L. Selva Roselin, "Hydrogen production by partial oxidation of methanol over ZnO-promoted Au/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, 282: 129–135(2008).
18. Yue Zhao, Yifeng E, Louzhen Fan, Yongfu Qiu, Shihe Yang, "A new rout fort he electro depositionon the Pt-Ni alloy nanoparticles MWCNTs", *Electrochimica Acta*, 52: 5873-5878 (2007).
19. A. Andreasen, H. Lynggaard, C. Stegelmann, P. Stoltze, "Simplified kinetics of the methanol oxidation on silver", *Applied Catalysis A:General*, 289: 267-273(2005).
20. Laura E. Briand, Jih-Mirn Jehng, Laura Cornaglia, Andrew M. Hirt, Israel E. Wachs, "Methanol oxidation over bulk metal vanadate catalysts for cross-reference to related application", *European Patent* EP1463702.
21. S.T. Yong, K. Hidajat, S. Kawi, "The role of Cu, Zn and Mn in Cu spinel lattice catalyst for methanol decomposition", *Catalysis Today* , 131: 188 – 196 (2008).
22. Jianping Liu, Jianqing Ye, Changwei Xu, San Ping Jiang, Yexiang Tong, "Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium", *Journal of Power Sources* 177: 67-70 (2008).
23. A. Nozad Golikand , S.M. Golabi, M. Ghannadi Maragheh, L. Irannejada and M. Asgari, "Electrocatalytic Oxidation of Methanol on a Glassy Carbon Modified Electrode by Bis(1,2-phenylenediamine) Nickel(II) Complex", *J. Iran. Chem. Soc.* 4: 304-309 (2007).
24. G.T. Burstein, D.R. McIntyre and A. Vossen, "Electrochemistry of hydrogen and methanol oxidation at carbide electrodes", *Department of Materials Science and Metallurgy University of Cambridge*, TE56-61, United Kingdom (2006).
25. Anders Oedegaard, "Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions", *J. Power Sources*, 157: 244-252(2006).

26. Gürten, A. A., Kayakırılmaz, K., Yazıcı, B., Erbil, M. "The primary study on the effects of primer alcohols on the hydrogen evolution reaction on silver electrode", *Int. J. Hyd. Energy*, 28: 1083 – 1088(2003).
27. Dohle, H., Mergel, J., Ghosh, P. C. "DMFC at low air flow operation: study of parasitic hydrogen generation", *Elec. Acta*, 52: 6060 – 6067(2007).
28. Kulikovskiy, A. A. ve ark. "Bifunctional activation of a direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, 173: 420 – 423, (2007)
29. Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M. "Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chlorine solution", *Int. J. Hyd. Energy*, 28: 1213 – 1218(2003).
30. D.A.Skoog, F.J.Holler, T.A.Nieman, "Principles of Instrumental analysis", *Sounders College Publishing*, 639-656, (2006).
31. Xiaozhi Yuan, Haijiang Wang, Jian Colin Sun, Jiujun Zhang, "AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32: 4365 – 4380 (2007).
32. J. O'M. Bockris, D.M. Drazic, "Electro-chemical Science" *Taylor and Francis*, London, 56-69, 127-138, 247-289, (1972).
33. A. Casalegno, R. Marchesi, "DMFC performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation", *J. of Power Sources*, 185: 318 – 330 (2008).
34. J.T.Wang, S.Wasmus, R.F. Savinell, "Real-Time Mass Spectrometric Study of the Methanol Crossover in a Direct Methanol Fuel Cell", *J. Electrochem. Soc.*, 143: 1233 – 1239(1996).
35. T.I. Valdez, S.R. Narayanan, "Development on DMFC technologies", *Proceedings of the 194th Meeting of the Electrochemical Society*, Boston, H252-258, November 1998.
36. JinWu, Fengping Hu, Xiduo Hu, ZidongWei, Pei Kang Shen "Improved kinetics of methanol oxidation on Pt/hollow carbon sphere catalysts", *Electrochimica Acta*, 53 : 8341–8345(2008).
37. M. Watanabe, Y. Genjima, K. Turumi, "Direct Methanol Oxidation on Platinum Electrodes with Ruthenium Adatoms in Hot Phosphoric Acid", *J. Electrochem. Soc.*, 144: 423 (1997).
38. P.A. Christensen, A. Hamnett, J. Munk, G.L. Troughton, "An in situ FTIR study of the electrochemical oxidation of methanol at small platinum particles", *J. Electroanal. Chem.*, 370 : 251(1994).

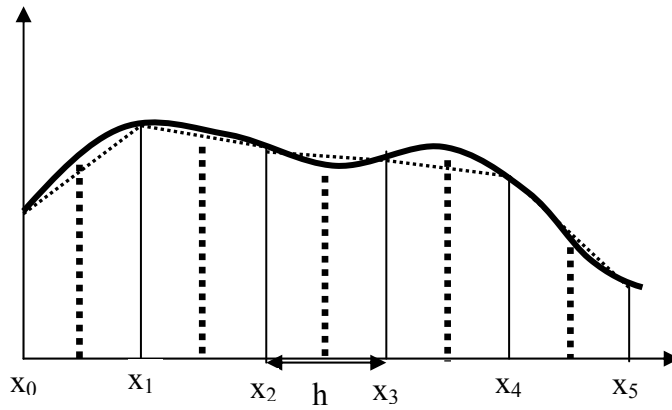
39. Jeremy Kua, Francesco Faglioni and William A. Goddard, "Chemisorbed organic reaction intermediates on closest packed Ru-Pd and Os-Pt Surfaces", *MSC 99*, 105-113, (1999).
40. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, "The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution", *J. Electroanal. Chem.*, 31: 39(1971).
41. J. Taraszewska, G. Roslonek, "Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation", *J. Electroanal. Chem.*, 364 : 209(1994).
42. Ş. Doğu, U. Gündüz Zafer, Ö.M. Doğan, T. Aydemir, B.Z. Uysal, "Elektrolizle Hidrojen Üretimi; Enerji Verimi ve Hücre Düzeni" *UKMK-8*, İnönü Üniv., Malatya, TÜRKİYE (2008).
43. İnternet : NASA-Material Science and Technology Division-Los Alamos National Laboratory, "Electrolytes for Fuel Cell- Tom Zawodzinski", http://electrochem.cwru.edu/NSF/presentations/NSF_Tom-Zawodzinsk_Membranes.pdf, (2008)

EKLER

EK-1 Harcanan elektriksel enerji ve güç hesaplaması

Reformer hücrelerin performans hesaplamalarında kaydedilen verilerin ortalamalarının alınmasında ve integrasyonunun yapılmasında aşağıda şekliyle birlikte açıklanan *trapez kuralı* olarak adlandırılan sayısal analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemden; ortalama argon debisi, ortalama hücre potansiyeli ve toplam harcanan elektrik enerjisi hesaplanırken yararlanılmıştır.

Trapez Kuralı:



$$\int f(x) = \sum \frac{(x_n + x_{n-1})}{2} h$$

Çizelge 1.1’de gösterilen ve eşitlik 2.28’de verilen verim hesaplamasında kullanılan *Elektriksel Enerji* ve *Ortalama Elektriksel Güç* değerlerinin trapez kuralına göre, 1. dakika için yapılan hesaplamaları aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Elektriksel Enerji} = \int E I dt = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(E_i + E_{i+1})}{2} (t_{i+1} - t_i) \right] I_{i+1}$$

$$\text{Elektriksel Enerji}_1 = \left[\frac{(2,29 + 2,12)}{2} [(1 - 0) \cdot 60] \right] 0,403 = 53,3169 \text{ j}$$

EK-1(Devam) Harcanan elektriksel enerji ve güç hesaplaması

$$\text{Elektriksel Güç}_1 = \left[\frac{(2,29 + 2,12)}{2} \right] 0,403 = 0,888 \text{ W}$$

EK-1(Devam) Harcanan elektriksel enerji ve güç hesaplaması

Çizelge 1.1. %90 metanol derşimli yakıt ve %99,9 Pt elektrokatalizörlüğünde yapılan deney ve enerji tüketimi hesaplama sonuçları

Zaman (dk)	Potansiyel (E, V)	Akım (I, mA)	Elektriksel Güç (W)	Elektriksel Enerji (j)
0	2,29	409		
1	2,12	403	0,888	53,3169
2	2,04	405	0,842	50,544
3	2,02	405	0,822	49,329
4	2,00	405	0,814	48,843
5	1,98	406	0,807	48,4764
6	1,98	406	0,803	48,2328
7	1,95	406	0,797	47,8674
8	1,95	406	0,791	47,502
9	1,94	406	0,789	47,3802
10	1,92	406	0,783	47,0148
11	1,91	406	0,777	46,6494
12	1,91	406	0,775	46,5276
13	1,91	406	0,775	46,5276
14	1,91	406	0,775	46,5276
15	1,91	407	0,777	46,6422
21	1,90	407	0,775	279,1206
23	1,90	407	0,773	92,796
24	1,91	407	0,775	46,5201
25	1,91	407	0,777	46,6422
27	1,90	407	0,775	93,0402
28	1,90	407	0,773	46,398
29	1,89	407	0,771	46,2759
30	1,9	407	0,771	46,2759
31	1,9	407	0,773	46,398
33	1,9	407	0,773	92,796
36	1,91	407	0,775	139,5603
38	1,88	407	0,771	92,5518
43	1,91	407	0,771	231,3795
45	1,9	407	0,775	93,0402
46	1,9	407	0,773	46,398
48	1,9	407	0,773	92,796
50	1,91	407	0,775	93,0402
53	1,91	407	0,777	139,9266
54	1,91	407	0,777	46,6422
55	1,91	407	0,777	46,6422
60	1,9	407	0,775	232,6005
62	1,91	407	0,775	93,0402
63	1,91	407	0,777	46,6422
70	1,91	407	0,777	326,4954
Toplam Elektriksel Enerji				3278,3991 j

EK-2 Ortalama hücre potansiyeli hesaplaması

Çizelge 5.2, 5.4 ve 5.6’da verilen *Ortalama Hücre Potansiyeli* değerleri aşağıdaki örnek hesaplamalara göre hesaplanmıştır.

Pt (%99,9) elektrokatalizörü kullanılan, 400mA ve %90 metanol derişiminde gerçekleştirilen deney için hesaplanan *Ortalama Hücre Potansiyeli* aşağıda gösterilmiştir.

$$Ort.Hüc.Potansiyeli = \frac{\frac{Toplam\ Elektriksel\ Enerji}{Toplam\ işletme\ zamanı}}{Ort.Deneysel\ Akım\ Şiddeti} = \frac{\frac{3278,3991j}{4200s}}{0,403A} = 1,923V$$

EK-3 Ortalama Argon (taşıyıcı gaz) debisi hesaplaması

Herbir katalizör için Çizelge 5.8’de verilen verim parametresinin hesaplanmasında kullanılan ve Çizelge 5.3, 5.5 ve 5.7’de verilen *Ortalama Argon (taşıyıcı) Gazı Debisi* aşağıdaki gibi trapez kuralı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\bar{F}_{Ar} = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{F_{Ar,i} + F_{Ar,i+1}}{2} \right] (t_{i+1} - t_i)}{t}$$

$t_0 - t_1$ zaman aralığında ortalama argon debisi;

$$F_{Ar,2} = \left[\frac{42 + 37}{2} \right] (2 - 0) = 79 \text{ ml}$$

Çizelge 3.1 %90 metanol derişimi içeren yakıt ve %99,9 Pt elektrokatalizörlüğünde gerçekleştirilen deneyin ortalama argon debisi sonuçları

Zaman (dk)	Argon debisi (ml/dk)	Argon akışı (ml)
0	42	
2	37	79
4	35	72
6	45	80
7	44	44,5
8	42	43
10	40	82
11	41	40,5
15	36	154
23	38	296
30	35	255,5
33	35	105
46	31	429
48	43	74
54	43	258
60	39	246
62	40	79
74	34	444
Toplam akış hacmi		2781,5 ml
Ort. Argon debisi, $\bar{F}_{Ar}$		37,6 ml/dk

EK-4 Verim parametresinin hesaplanması

Çizelge 5.8’de topluca verilen, reformer hücre performansının karşılaştırılabilmesi için belirlenmiş, verim parametresinin formülü aşağıda gösterilmiştir. Burada daha önceden EK-1 ve EK-3’de hesaplanan *Ortalama Argon Debisi* ve *Toplam Elektriksel Enerji* ile GC cihazından alınan verilerin aritmetik ortalaması alınarak elde edilen *Ortalama Hidrojen Gazı Bileşen Kesri* ($\bar{C}_{H_2}$) de yerine yazılırsa;

$$\eta = \frac{\bar{C}_{H_2} \bar{F}_{Ar}}{\frac{\int E I dt}{t}} = [ml/min. W]$$

$$\eta = \frac{\left(0,0406 \frac{ml}{ml}\right) 37,6 ml/dk}{\frac{3278,3991 j}{4200 s}} = 1,956 \frac{ml H_2}{dk. W}$$

Pt(%99,9) katalizörü için %90 metanol derişimi ve 400mA akım şiddetinde gerçekleştirilen deneyin verim parametresi yukarıdaki gibi bulunur.

Toplam verim parametresi eşitliği;

$$\eta = \frac{\left\{ \frac{\bar{C}_{1,H_2} + \bar{C}_{2,H_2} + \bar{C}_{3,H_2}}{3} \right\} \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{F_{Ar,i} + F_{Ar,i+1}}{2} \right] (t_{i+1} - t_i)}{t}}{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(E_i + E_{i+1})}{2} (t_{i+1} - t_i) \right] I_{i+1}}{t}} = [ml/min. W]$$

EK-5 Normalize edilmiş üretim hızları ve buna bağlı maliyet hesaplaması

$$Norm. \text{ Üretim Hızı} = \frac{\dot{M}_{Elektrot}}{\dot{M}_{Pt(\%99,9)}}$$

$$Ni \text{ Norm. Üretim Hızı} = \frac{\dot{M}_{Ni}}{\dot{M}_{Pt(\%99,9)}} = \frac{2,1428}{2,7147} = 0,7893321$$

Çizelge 5.1 İşletme maliyetleri tablosu

Elektrot Malzemesi	Üretim hızı, $\dot{M}$			Elek. Sarf., W	Elek. Mal., ykr/kWh
	H ₂ , ml/dk	H ₂ , L/sa	Norm. Üretim hızı		
Ni (%99,9)	2,1428	0,128568	0,7893321	0,973	11,82
Pt/C (%10)	2,7147	0,162882	1	2,581	11,82
Pt (%99,9)	1,3225	0,07935	0,4871624	0,522	11,82

Elektrot Malzemesi	Ürün Elek. Sarf., Wh/L H ₂	Ürün İşl. Mal., ykr/L H ₂	İşl. Mal., ykr/sa	Norm. İşl. Mal., ykr/sa
Ni (%99,9)	7,56798	0,089454	0,011501	0,01457
Pt/C (%10)	15,84583	0,187298	0,030507	0,03051
Pt (%99,9)	6,57845	0,077757	0,00617	0,01267

Ni (%99,9) elektro katalizörü için; %60 metanol derişimi ve 400mA akım şiddetindeki normalize işletme maliyeti aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$Norm. \text{ İşletme Maliyeti} = \frac{Elek. Sarf. * Elek. Mal.}{Norm. H_2 \text{ Üretim Hızı}} = \frac{0,973W * 0,01182ykr/Wh}{0,7893321}$$

$$Norm. \text{ İşletme Maliyeti} = 0,01457 \text{ ykr/sa}$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DOĞU, Şafak
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.10.1981, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 495 54 41
 e-mail : safak.dogu@gmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Gigatek Isıtma Klima Havalandırma	Proje Mühendisi
2007-2008	Temiz Enerji Araş. ve Uyg. Mrk.	Proje Asistanı
2008- ...	Yiğit Akü ve Malzemeleri A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilim kitapları, kürek sporu, aikido, yüzme, bisiklet, bas gitar, fotoğrafçılık.

Yayınlar

- “Elektrolizle Hidrojen Üretimi; Eenerji Verimi ve Hücre Düzeni” Ş. Doğu, U. Gündüz Zafer, Ö.M. Doğan, T. Aydemir, B.Z. Uysal, UKMK-8, Ağustos 2008, İnönü Üniv.,Malatya, TÜRKİYE
- “Bovine Serum Albumine Sorption by Hydrogels” Ş. Doğu, U. Gündüz Zafer, BIOMED 2004, 6 - 10 Eylül 2004, Hacettepe Univ., Ankara, TÜRKİYE

Seminerler

- 2nd International Hydrogen Congress", 13 - 15 July 2007, Istanbul, TÜRKİYE.
- “Somer Symposium Series”, 14 -17 May 2007, ODTÜ, Ankara, TÜRKİYE.
- “Lecture Series on Nanotechnology”, 26 Haziran - 11 Temmuz 2006, Bilkent Univ., Ankara, TÜRKİYE.
- “Nanotechnology Workshop”, 27 - 28 Haziran 2006, Hacettepe Univ., Ankara, TÜRKİYE.